

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Synthèse et caractérisation de complexes métalliques de ruthénium, fer et cobalt à base des ligands terpyridine et bipyridine pour l'obtention de cristaux liquides

Par
Pierre Ménard-Tremblay

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

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

Avril, 2008

© Pierre Ménard-Tremblay, 2008



Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Synthèse et caractérisation de complexes métalliques de ruthénium, fer et cobalt à base des ligands terpyridine et bipyridine pour l'obtention de cristaux liquides

présenté par :

Pierre Ménard-Tremblay

a été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes :

Frank Schaper président rapporteur

Garry S. Hanan directeur de recherche

C. Géraldine Bazuin codirectrice

Christian Reber membre du jury

Résumé

De nouveaux ligands terpyridines ont été synthétisés. Une première classe de ligands avec une ou plusieurs chaînes alkoxy à 8, 12 et 16 carbones à la position 3,4 ou 5 d'une phénylterpyridine ont été obtenues et caractérisés par RMN (^1H et ^{13}C), analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Des complexes de fer, ruthénium et cobalt ont été synthétisés à partir de ces ligands et caractérisés par RMN ^1H , spectrométrie de masse, DSC, POM et DRX pour déterminer s'ils possèdent des phases cristallines liquides. Seul le complexe [bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine) Co](PF₆)₂ possède cette caractéristique avec une phase smectique A. Les autres complexes changent de phase à trop haute température dû à des interactions π très fortes et des forces de van der Waals trop faibles entre les chaînes alkyles.

À partir des derniers résultats, une deuxième classe de ligand ont été synthétisées mais avec un groupement amide au lieu d'un groupement éther pour augmenter le nombre de chaînes alkyles. Les ligands ont de nouveau été caractérisés par RMN (^1H et ^{13}C), analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Quelques complexes ont été synthétisés avec le fer, le cobalt et le ruthénium. Seulement quelques caractérisations ont été effectuées sans obtenir de cristaux liquides. Par contre, la température de fusion a subi une baisse considérable ce qui nous laisse sur une bonne voie pour obtenir d'avantage de complexes qui possèdent des phases cristallines liquides.

Mots clé : métallomésogènes, cristaux liquides, complexes de ruthénium, complexes de fer, complexes de cobalt, calorimétrie différentielle à balayage, diffraction des rayons-X, microscopie optique polarisante.

Summary

New terpyridine ligands have been synthesized. A first class of ligands, with one, two or three alkoxy chains on phenylterpyridine at the 3, 4 or 5 positions, was synthesized and characterized by NMR spectroscopy (^1H and ^{13}C), elemental analysis and mass spectrometry. Ruthenium, iron and cobalt complexes were obtained and characterized by ^1H NMR, mass spectrometry, DSC, POM and X-ray diffraction to determine if they demonstrated liquid crystal properties. Only the complexes [bis(4'-(3,4-dihexadecyloxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ show liquid crystal behavior with the smectic A phase. π stacking prevents the other compound from showing liquid crystal behavior.

Given the latter result, we designed another class of compounds with long alkyl chains but with an amide functional group instead of an ether group to obtain more alkyl chains. All ligand compounds were characterized by (^1H and ^{13}C NMR spectroscopy), mass spectrometry and elemental analysis. Some complexes of iron, cobalt and ruthenium were synthesized and partially characterized. We did not obtain liquid crystals but the melting point was lowered considerably.

Keywords: metallomesogens, liquid crystal, ruthenium complexes, iron complexes, cobalt complexes, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, polarized optical microscopy

Table des matières

I. Introduction	1
1.1. Introduction aux cristaux liquides	1
1.2. Les différentes phases des mésogènes (cristal liquide)	3
1.3. Les métallomésogènes	7
1.4. Le projet	10
Référence :	14
II. Synthèse et caractérisation des ligands et complexes de mono, di et trialkoxyterpyridines	17
2.1. Synthèse des ligands	17
2.2. Caractérisation par spectroscopie RMN	21
2.3. Caractérisation par spectrométrie de masse	27
2.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis.....	28
2.5. Partie expérimentale.....	30
2.5.1. Procédure générale	30
2.5.2. Synthèse des ligands	31
2.5.3. Synthèse des complexes	40
Référence	51

III. Caractérisation pour identification de phases cristallines liquides des complexes mono, di et trialkoxyterpyridine	52
3.1. Introduction	52
3.2. Description des techniques	52
3.3. Analyse Thermogravimétrique (TGA)	57
3.4. Microscope à lumière polarisé (POM)	60
3.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	63
3.6. Analyse par diffraction des rayons-X	67
Référence	77
IV. Le groupe fonctionnel amide disubstitué : Vers de nouveaux cristaux liquides?.....	78
4.1. Synthèse	78
4.2. Analyse RMN	84
4.3. Analyse POM	87
4.4. Analyse par diffraction des rayons-x	88
4.5. Partie expérimentale	92
4.5.1. Synthèse des ligands	92
4.5.2. Synthèse des complexes	98
Référence	103
V. Conclusion et projets futurs.....	104

Liste des figures

Figure 1.1. Les différents types de cristaux liquides	2
Figure 1.2. Molécules calamitique et discotique	3
Figure 1.3. Les mésophases nématique (a), nématique discotique (b) et nématique colonnaire (c)	4
Figure 1.4. Phase smectique A et C	5
Figure 1.5. Différentes mésophases colonnaires : a) hexagonale b) oblique c) et d) rectangulaire	6
Figure 1.6. Métallomésogènes à base de mercure, nickel et palladium	7
Figure 1.7. Complexe phtalocyanine de zinc	9
Figure 1.8. Isomère lambda et isomère delta d'un complexe octaédrique avec trois ligands bidentates	11
Figure 2.1. Formes cisoides et transoides de la terpyridine	21
Figure 2.2. Spectres RMN ^1H des ligands II-7a-c	24
Figure 2.3. Spectre RMN ^1H comparé dans la région 3.50-4.50 pour les ligands II-7a- c. a) le diméthoxyphénylterpy b) le dihydroxyphénylterpy c) le dialcoxyphénylterpy	25
Figure 2.4. Spectres RMN ^1H du complexe II-14a du cobalt a) Spectre au complet b) région aliphatique	26
Figure 2.5. Spectre RMN ^1H du a) $[\text{Bis}(4\text{-hexadécyloxyphénylterpy})\text{Ru}]^{2+}$ b) $[\text{Bis}(4\text{-hexadécyloxyphénylterpy})\text{Fe}]^{2+}$	27
Figure 2.6. Spectre de masse haute résolution du complexe II-15	28

Figure 2.7. Spectres d'absorption des complexes II-10a , II-16 et II-17a	29
Figure 3.1. Thermogramme du complexe II-14c , [Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF ₆) ₂	57
Figure 3.2. Perte de masse du complexe II-14c , [Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF ₆) ₂ à 260°C en fonction du temps	58
Figure 3.3. Thermogramme du complexe II-14c , [Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF ₆) ₂ à 290°C en fonction du temps	59
Figure 3.4. Thermogramme des complexes de ruthénium (II-11), fer (II-13) et cobalt (II-15) à partir du ligand 4'(4-hexadécylphényl)terpy	60
Figure 3.5. Phase cristalline liquide obtenue pour le complexe [bis(3,4-dioctyloxyphénylterpy)Co](PF ₆) ₂ obtenue à 240°C pour la première chauffe.....	62
Figure 3.6. DSC du complexe II-14c . Le taux de chauffe est de 2°C/min	64
Figure 3.7. Deuxième série de DSC du complexe II-14c , une semaine après la série après le premier chauffage Taux de chauffage de 10°C/min	64
Figure 3.8. Analyse DSC du complexe II-13 . Taux de chauffe à 10°C/min	66
Figure 3.9 Analyse DSC du complexe II-15 . Taux de chauffe à 10°C/min	67
Figure 3.10. Diffraction rayons-X de poudre du complexe II-14c de l'état solide à l'état isotrope	68
Figure 3.11. Longueur du complexe II-14c	69
Figure 3.12. Distances du complexe II-14c lorsque les chaînes sont interdigités	70

Figure 3.13 Empilement du complexe II-13c vue selon l'axe a (perpendiculaire au plan du papier)	71
Figure 3.14. Vue du complexe II-13c selon l'empilement en alternance du complexe et du contre ion	72
Figure 3.15. a) Complexe II-13 , b) complexe [(hexadécyloxyterpy)Fe](BF ₄) ₂ . ²	73
Figure 3.16. Le complexe II-14a . a) Vue de l'axe a, b) Vue de l'axe c	74
Figure 3.17. Spectre 1D des rayons-X de poudre des complexes métalliques avec le ligand 4'-(4-dioctylphényl)terpy. Les mesures ont été effectuées à la température de la pièce	75
Figure 3.18. Spectre 1D des rayons-X de poudre des complexes métalliques avec le ligand 4'-(4-hexadécyloxyphényl)terpy. Les mesures ont été effectuées à la température de la pièce	76
Figure 4.1. Spectres a) du ligand IV-4 , le 4'''-(N,N'-didodécylamine)phényl-4'-terpyridine, et b) du ligand IV-5 , le 4'''-(N-héxadécylamine)phényl-4'-terpyridine	84
Figure 4.2. Spectres a) du ligand IV-16 , le diamide disubstitué, b) du ligand IV-15 , l'amide monosubstitué, et c) du ligand IV-14 , le diacide	85
Figure 4.3. Spectres RMN a) du complexe IV-27 , le bis(4,4'-N,N',-dioctyldiamide-2,2'-bipyridine)RuCl ₂ , et b) du complexe IV-28 , le [tris(4,4'-N,N',-dioctyldiamide-2,2'-bipyridine)Ru](PF ₆) ₂	86
Figure 4.4. Les deux isomères possibles avec un complexes MA ₂ B ₂	87
Figure 4.5. Structure microcristalline du ligand bipyridine, IV-26 . Ellipsoïde à 50% de probabilité	89

Figure 4.6 Diffractogrammes des rayons-X de poudre à une dimension des complexes IV-17, IV-19 et IV-22	90
Figure 4 Diffraction des rayons-X de poudre à une dimension du complexe IV-24 sans histoire thermique	91
Figure 5.1 Complexe de platine avec une terpyridine substitué. Les groupements R sont des chaînes alkyle	106
Figure 5.2 Complexe de platine avec une bipyridine et deux groupement alcyne. Les groupements R sont des chaînes alkyle	106

Liste des schémas

Schéma 2.1. (a) KOH 4eq. NH ₄ OH excès, T.P. (b) HBr/HOAc, reflux, 24h. (c) K ₂ CO ₃ , KI, 1-Bromoalkane, ACN, Reflux 3jour	18
Schéma 2.2. (a) RuCl ₃ •XH ₂ O, AgNO ₃ , EtOH, NH ₄ PF ₆ ou NaBF ₄ . (b) FeCl ₂ *4H ₂ O ou CoCl ₂ * 6H ₂ O, CHCl ₃ /MeOH 1 :1, NH ₄ PF ₆ ou NaBF ₄	20
Schéma 2.3 (a) RuCl ₃ •XH ₂ O, AgNO ₃ , EtOH, NH ₄ PF ₆	20
Schéma 4.1. a) NH ₄ OH, KOH 5eq., EtOH b) KMnO ₄ , NaOH, H ₂ O c) HCl d) SOCl ₂ , reflux e) Alkylamine, DCM sec f) dioctylamine, DCM sec g) NaH, Bromoalkyl, THF sec	79
Schéma 4.2. a) KOH, NH ₄ OH, ETOH, r.t b) SOCl ₂ , reflux c) Alkylamine, DCM ou 1,2-dichloroéthane r.t d) Dioctylamine, DCM, r.t	80
Schéma 4.3. a) H ₂ SO ₄ , MeOH reflux. b) NaOH, MeOH. c) Diméthylsulfide-borane, THF sec. d) MnO ₂ ou Pyridinium chlorochromate, Et ₂ O sec e) KOH, acétate d'ammonium, Acide acétique reflux f) SOCl ₂ , alkylamine DCM sec	81
Schéma 4.4. a) FeC ₂ *4H ₂ O, CoCl ₂ *6H ₂ O ou RuCl ₃ *xH ₂ O, MeOH/CHCl ₃ ou EtOH (Ru), r.t ou reflux (Ru) b) FeC ₂ *4H ₂ O ou CoCl ₂ *6H ₂ O, MeOH/CHCl ₃ , r.t. c) CoCl ₂ *6H ₂ O, MeOH, r.t	82
Schéma 4.5. a) K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄ conc, 70° b) SOCl ₂ , reflux c) Dioctylamine, DCM sec, r.t d) Ru(COD)Cl ₂ , MW e) RuCl ₃ •XH ₂ O, 3eq AgNO ₃ , EtOH, reflux	83

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Déplacement chimique de RMN ^1H des ligands et complexes substitués à la position 3''',4'''	22
Tableau 2.2. Déplacement chimique de RMN ^1H des ligands et complexes substitués à la position 4'''	23
Tableau 2.3. Déplacement chimique de RMN ^1H des ligands et complexes substitués à la position 3''',4''',5'''	23
Tableau 2.4. Spectre électronique pour comparer les complexes avec et sans chaînes	30
Tableau 3.1. Distances de Bragg correspondant aux pics de diffraction rayons-X du complexe II-14c	68
Tableau 3.2. Données cristallographiques du complexe II-13 et II-14a	70
Tableau 3.3. Distances de Bragg correspondant aux pics obtenus avec les complexes de ruthénium, fer et cobalt	76
Tableau 4.1. Données cristallographiques du complexe IV-26	89
Tableau 4.2. Distance obtenue pour les pics du spectre 1D des complexes	91

Liste des abréviations

ε	absorptivité molaire
λ	longueur d'onde
ACL	affichage à cristaux liquides
ACN	acétonitrile
Anal.	Analyse élémentaire
bpy	bipyridine
calc.	calculé
CCM	chromatographie couche mince
COD	cyclooctadiène
COSY	correlation spectroscopy
CrB	cristal B
CrE	cristal E
d	doublet
dd	doublet dédoublé
ddd	doublet de doublet de doublet
DCM	dichlorométhane
DMSO	diméthylsulfoxyde
DRX	diffraction des rayons-X
DSC	differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
ESI-MS	electrospray ionisation (ionisation électrospray)
MHz	Mégahertz

min.	minute
MLCT	metal-to-ligand charge transfer (transfert de charge métal-ligand)
mM	millimole
N _D	nématique discotique
N _{col}	nématique colonnaire
POM	polarized optical microscopy (microscopie optique polarisante)
ppm	partie par million
r.t.	room temperature (température pièce)
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	paramètre d'anisotropie
SmA	smectique A
SmC	smectique C
t	triplet
Terpy ou tpy	2,2' :6',2''-terpyridine
TGA	thermogravimetric analysis (analyse thermogravimétrique)
THF	tetrahydrofurane
T.P.	température de la pièce
μ_{eff}	moment magnétique effectif
UV-Vis	ultraviolet-visible

Remerciements

J'aimerais remercier mes deux directeurs de recherche, Garry S. Hanan et C. Géraldine Bazuin. Mon projet a été énormément formateur et m'a permis de développer plusieurs compétences pour continuer dans le domaine de la chimie.

Je remercie tous les membres des deux groupes de recherche que j'ai côtoyé pendant ces deux années. Je remercie tout particulièrement Elaine Medlycott et Mike Cooke du groupe Hanan pour leur immense support et réponses face à mes nombreuses questions et Xavier Sallenave du groupe Bazuin pour mes formations sur les nombreux appareils servant à caractériser les cristaux liquides.

Je remercie les membres du personnel de spectrométrie de masse, Karin Venne, Dr. Alexandra Furtos et Dalbir Singh Sekhon, Sylvie Bilodeau du laboratoire RMN, Dr. Michel Simard et Francine Bélanger-Gariépy du laboratoire de diffraction des rayon-X et finalement Sylvain Essiembre du laboratoire de caractérisation des matériaux.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui m'ont suivi du baccalauréat vers les études graduées avec qui j'ai eu énormément de plaisir dans mes deux années de maîtrise.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Introduction aux cristaux liquides

L'état cristal liquide est un état de la matière entre le solide et le liquide. On l'appelle également le 4^e état de la matière. Un cristal liquide se nomme aussi mésogène pour « entre états ». On le compare à un solide désordonné ou à un liquide ordonné. En fait, un cristal liquide peut posséder plusieurs phases cristallines liquides à différents niveaux d'ordre.

Les cristaux liquides ont été identifiés pour la première fois en 1888 par Friedrich Reinitzer, un botaniste autrichien, qui reporta deux points de fusion pour le benzoate de cholestérol et l'acétate de cholestérol.¹

Il y a deux types de cristaux liquides : lyotropes et thermotropes. L'apparition des phases lyotropes est due à l'addition d'un solvant isotrope à différentes concentrations alors que les phases thermotropes apparaissent sous l'effet de changement de la température. Il est possible qu'un composé soit dans les deux familles.

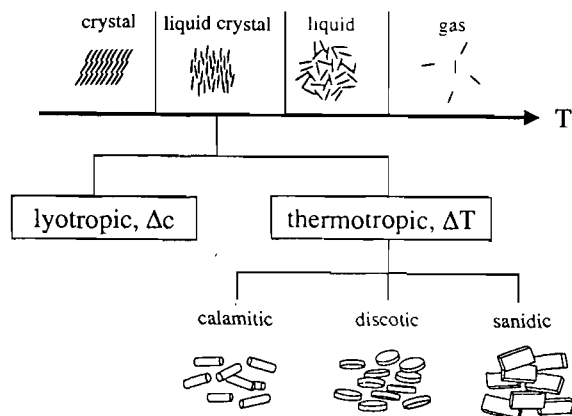
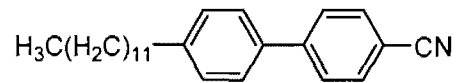


Figure 1.1. Les différents types de cristaux liquides.¹

La forme des molécules a une importance dans les différents types de phases obtenues. Les principaux cristaux liquides rencontrés sont ceux en forme de bâtonnet communément appelés calamitiques, ceux en forme de disque ou pièce de monnaie appelés discotiques, et ceux en forme de « planche de bois » appelés sanidiques (figure 1.1). La forme calamitique est composée d'un cœur rigide allongé avec des chaînes beaucoup plus mobiles aux extrémités. Les molécules discotiques sont composées d'un cœur rigide en forme de cercle et possèdent plusieurs des chaînes mobiles qui se dirigent vers chaque extrémité. La forme sanidique ressemble à la forme calamitique, mais au lieu d'avoir un cœur rigide en forme de bâton, il est en forme de latte. Des exemples de cristaux liquides calamitiques et discotiques sont montrés dans la figure 1.2.

Molécule calamitique



Molécule discotique

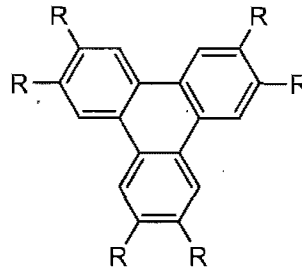


Figure 1.2. Molécules calamitique et discotique.

Avec l'utilisation de molécules plus complexes, on peut combiner des éléments de la forme calamitique et de la forme discotique; par exemple, dans la forme dite caténaire. Dans cette forme, la molécule possède un cœur de type calamitique combiné avec un cœur aromatique avec plusieurs chaînes flexibles à chaque bout.² Le nombre et l'emplacement des chaînes ont un effet sur l'empilement moléculaire et modifient ainsi les phases obtenues.

1.2 Les différentes phases des mésogènes (cristaux liquides)

Les différentes phases que peuvent présenter des cristaux liquides représentent les divers degrés d'ordre rencontrés, de la plus désordonnée qui est la phase liquide isotrope au plus ordonné qui est la phase cristalline. Les phases entre ces deux

extrêmes sont appelées mésophases, ce qui signifie « entre phases » en grec. La mésophase la plus désordonnée observée est la phase nématique. Il y a trois sortes de phases nématiques, une pour les motifs calamitiques (N) et deux pour les motifs discotiques (N_D , N_{col}) (figure 1.3). La phase nématique est caractérisée par un seul degré d'ordre. Il s'agit d'un ordre directionnel qui est caractérisé par un vecteur directionnel \vec{h} . Le paramètre d'anisotropie S (2^{ième} polynôme de Legendre)³ est utilisé pour quantifier l'orientation des molécules (eq. 1.1). Il s'agit d'une moyenne d'orientation et la déviation de la molécule par rapport au directeur est donnée par l'angle θ (Pour une orientation parfaite $S = 1$, alors que pour l'absence d'orientation (désordre total) $S = 0$).

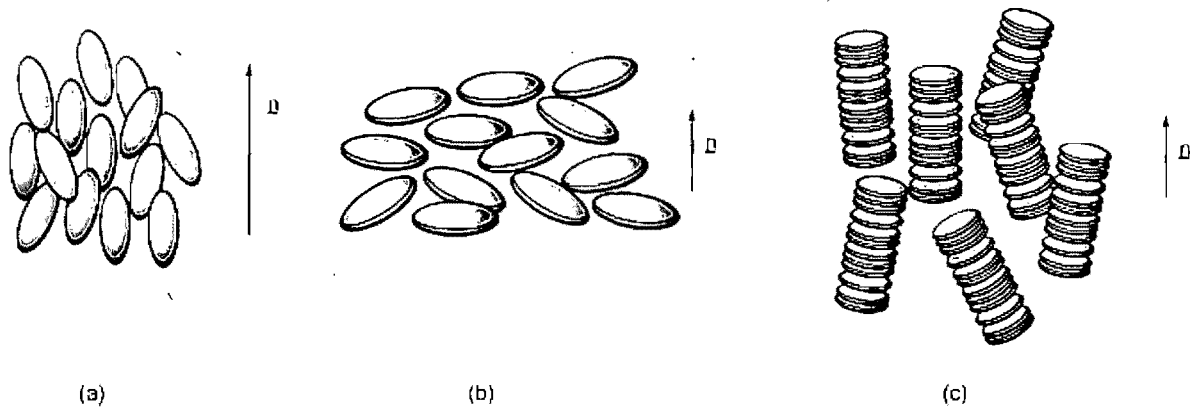


Figure 1.3. Les mésophases nématique (a), nématique discotique (b) et nématique colonnaire (c).⁴

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

Les mésophases avec des degrés d'ordre supplémentaires possèdent un ordre positionnel en plus de l'ordre directionnel. Il s'agit des mésophases smectiques. Cette

famille compte plusieurs représentants ayant l'ordre positionnel avec empilement des molécules en couche comme point commun. Les mésophases smectique les plus désordonnées sont les smectiques A (Sm_A) et C (Sm_C) (figure 1.4). Dans la phase smectique A, les molécules dans les couches suivent un directeur perpendiculaire à la couche mais ne montrent aucun ordre latéral dans les couches. La smectique C est presque identique à la smectique A, mais le directeur est incliné par rapport à la normal de la couche.

Ensuite, les mésophases smectiques hexatiques sont caractérisées par un ordre latéral quasi-positionnel. Par exemple, dans les mésophase smectiques B hexatiques, les molécules ont un ordre hexagonal à longue distance à l'intérieur des couches. Il y a également des cristaux liquides ou cristaux mous avec encore plus d'ordre, de type « cristal » (ordre positionnel 3-dimensionnel, par exemple CrE, CrB) mais qui sont de moindre intérêt en général.

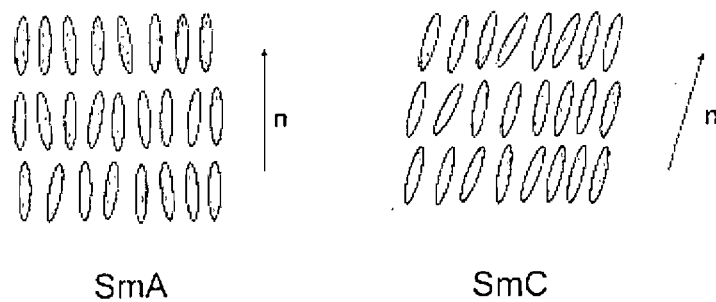


Figure 1.4 Phase smectique A et C.

Une autre grande famille de mésophases sont les mésophases colonnaires. Elles sont typiquement formées à partir de composés discotiques. Celle qui est la

moins ordonnée est la phase nématique colonnaire qui est constituée de colonnes de disques empilés qui s'orientent selon le directeur \hat{h} (voir phase nématique). Les autres mésophases colonnaires sont aussi constituées d'empilements de disques en forme de colonne, mais ces colonnes sont également arrangées côte à côte dans une maille à deux dimensions. Il existe trois types d'empilements colonnaire : hexagonal, rectangulaire et oblique (figure 1.5).

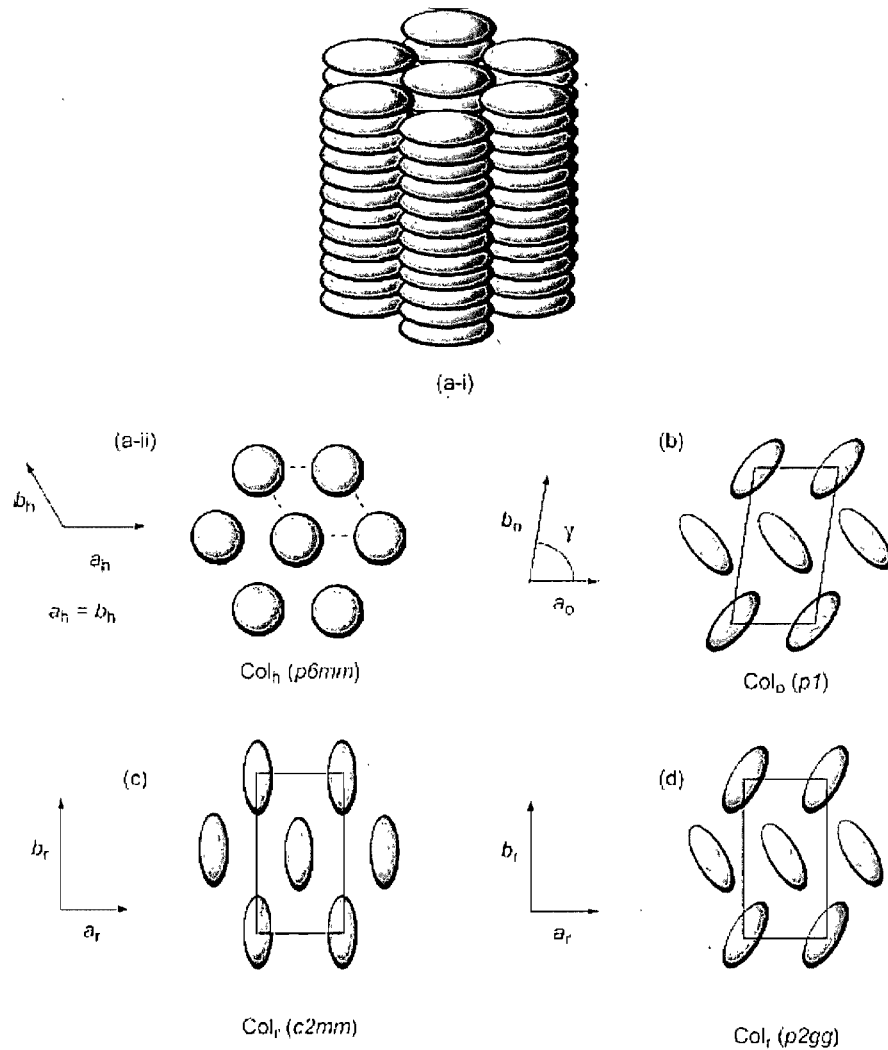


Figure 1.5 Différentes mésophases colonnaires : a) hexagonale b) oblique c) et d) rectangulaire.⁴

1.3 Les métallomésogènes

Les métallomésogènes sont des cristaux liquides qui contiennent des métaux. Il s'agit normalement de complexes métalliques basés sur la chimie de coordination ou de composés organométalliques. Les « savons », même si la plupart possèdent un métal comme contre ion sont placés dans une sous-catégorie dû au nombre élevée de ces composés. Le premier métallomésogène où le métal est incorporé au mésogène par une liaison covalente a été découvert en 1923 par Daniel Vorländer⁵ et implique un dérivé d'imine diaryle de mercure (figure 1.6a), tandis que le premier complexe de coordination a été obtenu en 1977 par Giroud-Godquin sur des complexe dithiolène de nickel (II) et de palladium (II).⁶ (figure 1.6b). Depuis 1986, le nombre de publications sur les métallomésogènes a augmenté considérablement.

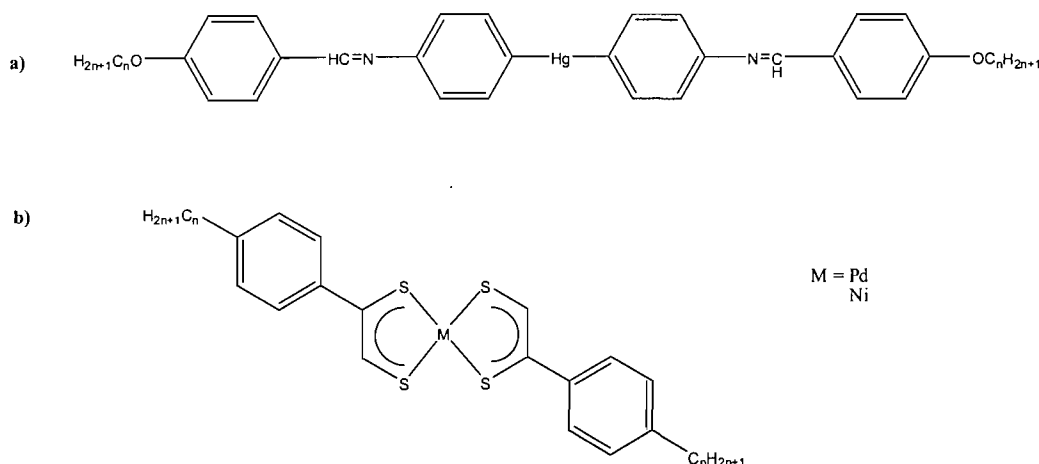


Figure 1.6. Métallomésogènes à base de mercure, nickel et palladium.

L'utilisation de métaux dans l'élaboration de cristaux liquides prend tout son sens quand on considère les nouvelles propriétés qu'on peut obtenir. Les principales raisons sont les différentes géométries, les propriétés photochimiques, magnétiques, électriques et d'oxydoréduction.

Les composés organiques possèdent des géométries différentes. Ces géométries sont basées sur l'hybridation des orbitales du carbone en sp , sp^2 et sp^3 qui donne des géométries linéaires, trigonales ou tétraédriques. Avec les métaux, il y a les orbitales d ce qui permet d'obtenir plus de géométrie comme l'octaèdre, la pyramide à base carrée ou la bipyramide trigonale et finalement la géométrie cubique, l'antiprisme carré et le dodécaèdre. Les autres géométries possibles sont déjà tellement rares pour les composés inorganiques de base qu'elles sont peu probables dans les cristaux liquides métalliques (il est intéressant de noter que les forces en jeu dans les cristaux liquides pourraient provoquer ces géométries). Il est également important de noter que la géométrie de l'ensemble d'un composé peut changer selon le nombre de liens que le ligand peut faire (monodentate ou polydentate).

Les propriétés photochimiques sont très communes dans la chimie inorganique, la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO peut être assez petite pour avoir des transitions dans l'UV et le visible. Donc ils absorbent la lumière et peuvent la réémettre sous diverses formes d'énergies. Par exemple, on peut utiliser l'énergie absorbée pour faire une séparation de charge et créer un courant électrique utilisable. C'est le principe des cellules photovoltaïques des panneaux solaires. Le

transfert de charge pourrait être accentué dans certaines phases cristallines, comme les phases colonnaires, car il donne un environnement linéaire ordonné. L'empilement en colonnes donne une structure qui ressemble à un fil conducteur. La migration de l'énergie triplet dans une phase colonnaire a été étudié sur des complexes phtalocyanines de zinc (figure 1.7).⁷ Un autre exemple est la réémission de l'énergie en lumière de différentes couleurs, ce qui peut être utile pour remplacer les cristaux liquides actuels dans les ACL (affichage à cristaux liquide). En effet, la luminescence est plus efficace et énergiquement moins coûteuse (il faut utiliser une source lumineuse) que seulement l'utilisation des cristaux liquides simples. Il y a déjà beaucoup de recherche effectuée dans ce domaine avec les lanthanides.^{8,9}

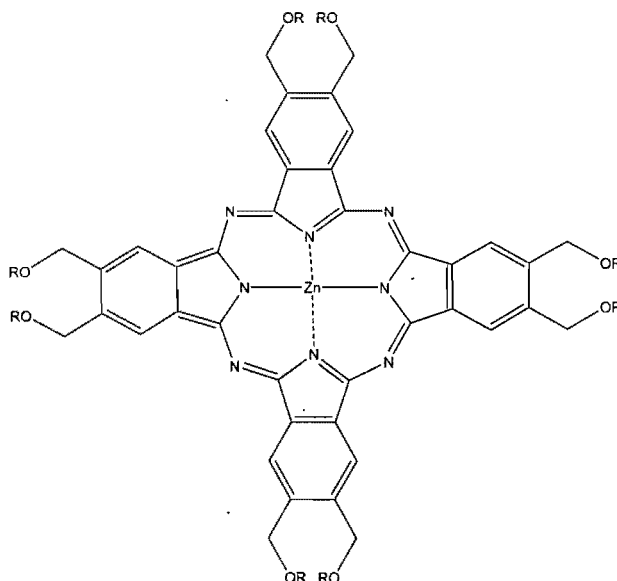


Figure 1.7. Complexe phtalocyanine de zinc.

Il y a beaucoup d'intérêt pour les composés paramagnétiques. Ceux-ci pourraient compétitionner avec les molécules organiques dans l'affichage à cristaux liquides en utilisant le champ magnétique pour orienter les molécules alors que les derniers utilisent un champ électrique pour orienter les molécules qui sont dans une

phase nématique. L'obtention d'un champ électrique demande de l'énergie, donc l'utilisation d'un champ magnétique est donc beaucoup plus efficace du point de vue énergétique. Le groupe de Binnemans a obtenu des résultats intéressants avec les l'anthanides dans ce domaine.^{10, 11} Avec des ligands de type base de Schiff, ils ont obtenu des moments magnétiques effectifs (un moment magnétique effectif produit un champ magnétique), μ_{eff} , en magnétons de Bohr de l'ordre de 3.5 eV/T pour néodymium jusqu'à 9.65 eV/T pour le terbium à la température de la pièce.¹¹

1.4 Le projet

Plusieurs complexes métalliques ont été synthétisés et ont été analysés pour déterminer leurs propriétés obtenues. La plupart des composés utilisent le ligand tpy (2,2' :6',2''-terpyridine) et ont été séparés en deux classes, une au chapitre 2 et l'autre au chapitre 4. Les ions métalliques utilisés pour complexer au ligand tpy sont le ruthénium (II), pour la grande connaissance des ses propriétés et de sa synthèse de ses complexes et le fer(II) et le cobalt(II) pour leur facilité de synthèses et la proximité au ruthénium dans leurs configurations électroniques. Premièrement, on a comparé le fer avec le ruthénium pour analyser la différence entre la première et la deuxième rangée d'un même groupe de métaux. Deuxièmement, on a comparé le fer(II) et le cobalt(II) qui sont des métaux de première rangée en regardant la différence entre un métal paramagnétique et diamagnétique sur l'obtention de cristaux liquides. Finalement, ces trois métaux offrent un environnement octaédrique, donc un environnement semblable. Pour la facilité d'identification, les molécules sont identifiées en premier

lieu par un chiffre romain qui est le chapitre ou la molécule a été synthétisée et ensuite par un chiffre arabe.

La chimie de coordination est un domaine majeur de la chimie inorganique. Il s'agit de coordonner un ou plusieurs ligands à un métal. On obtient des complexes neutre ou chargé. Ces derniers contiennent un ou plusieurs contre-ion. Parmi les ligands utilisés en chimie de coordination, il y a le ligand bidentate bpy (2,2'-bipyridine) et le ligand tridentate tpy. Ces ligands sont largement utilisés pour émuler les systèmes imitant la photosynthèse artificielle.¹² Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est un archétype pour ce genre de système. On obtient un transfert de charge efficace et une durée de vie élevée de 850 ns à l'état excité (pour ce type de complexe).¹³ Par contre, ce complexe a un sérieux problème : il est, à la base, optiquement actif avec deux énantiomères Λ et Δ pour une coordination octaédrique (figure 1.8).

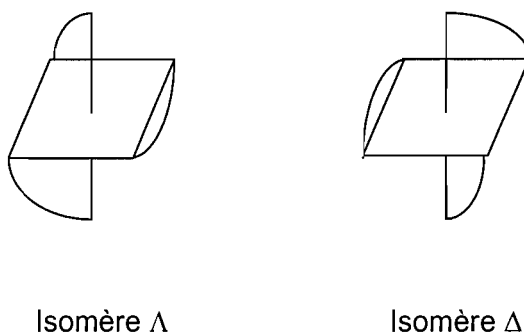


Figure 1-8. Isomère Λ et isomère Δ d'un complexe octaédrique avec trois ligands bidentates.¹⁴

De plus, lorsqu'on attache un substituant à une des pyridines ou qu'on synthétise un complexe hétéroleptique (complexe contenant des ligands différents),

on obtient un nombre élevé d'isomères ce qui rend difficile le contrôle sur le transfert de charge vers une direction précise. De plus, l'élaboration d'une architecture macromoléculaire devient difficile. Le ligand tpy s'est donc avérée être un alternative de choix. Il permet d'obtenir qu'un seul isomère et la substitution en position 4' donne un composé linéaire. Le ligand bpy a été (tout de même) régulièrement utilisé depuis une vingtaine d'années dans la chimie de coordination. Bruce *et al.* ont obtenu des complexes bpy de ruthénium et de rhodium donnant des cristaux liquides lyotropes avec une phase cubique.¹⁵ Ils ont également obtenu des cristaux liquides thermotropiques avec des complexes carbonyl-5,5'bpy de rhénium(I) qui donnent des mésophases smectique C et nématique.¹⁶ Pucci *et al.* ont également obtenu des cristaux liquides thermotropes basés sur le 4,4'-bpy avec une géométrie tétragonale avec l'argent et le zinc, alors qu'ils ont obtenu une géométrie plan carré avec le platine et le palladium.^{17, 18}

Comparer au bpy, peu de complexes de tpy ont été synthétisés pour obtenir des métallomésogènes. Bruce *et al.* on exploré cette voie en 1993, mais ont obtenu des résultats mitigés car ils ont obtenues deux composé cristallines liquides à l'interface d'un mélanges de complexes et d'eau (ou éthylène glycole).¹⁹ Les premiers complexes utilisant pleinement ce ligand apparaissent en 2000 par le groupe de Ziessel avec des complexes de cuivre (II) donnant des hélicates mais se liant de façon bidentates.²⁰ En 2005, Ziessel décrit un complexe de fer et de ruthénium qui gélifie et donnent des mésophases.²¹ Plus récemment, il a obtenue un cristal liquide avec un complexe de platine.²² Le groupe de Hayami ont synthétisés des complexes

bis terpyridine de fer et de cobalt qui donnent des cristaux liquides pour l'étude de la transition de spin (bas spin vers haut spin) induit par un changement de phase.²³⁻²⁵

Le champ des métallomésogènes avec le ligand terpyridine étant relativement inexploité, on fera la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes avec des ligands terpyridines substitués avec de longues chaînes alkyles afin d'explorer leur potentiel comme nouveaux métallomésogènes.

Références

1. Dierking, I.; *Textures of liquid crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; chapitre 1.
2. Nguyen, H.-T.; Destrade, C.; Malthête, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375.
3. Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to liquid crystal chemistry and physics*; Taylor and Francis: London, Philadelphia, 1997; Chapitre 1.
4. Date, R. W.; Iglesias, E. F.; Rowe, K. E.; Elliott, J. M.; Bruce, D. W. *Dalt. Trans.* **2003**, *10*, 1914.
5. Vorländer D.; Phys, Z.; *Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1923**, *105*, 201.
6. Giroud, A. M.; Müller-Westerhoff, U. T.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *41*, 11.
7. Markovitsi, D.; Lécuyer, I.; Simon, J. *Phys Chem.* **1991**, *95*, 3620.
8. Binnemans, K.; Goerller-Walrand, C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2303.
9. Yang, Y.; Driesen, K.; Nockemann, P. Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3698.
10. Binnemans, K.; Bruce, D. W.; Collinson, S. R.; Van Deun, R.; Galyametdinov, Y. G.; Martin, F. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1999**, *357*, 3063.
11. Binnemans, K.; Galyametdinov, Y. G.; Van Deun, R.; Bruce, D. W.; Collinson, S. R.; Polishchuk, A. P.; Bikchantaev, I.; Haase, W.; Prosvirin, A. V.; Tinchurina, L.; Litvinov, I.; Gubajdullin, A.; Rakhmatullin, A.; Uytterhoeven, K.; Van Meervelt, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4335.

12. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzanie, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1993**, *94*, 993.
13. Balzanie, V.; Campagna, S.; Denti, A.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
14. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Chimie Inorganique*; DeBoeck université: Paris, Bruxelles, 1996, chapitre 12.
15. Bruce, D. W.; Holbrey, J. D.; Tajbakhsh, A. R.; Tiddy, G. T. D. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 905.
16. Rowe, K. E.; Bruce, D. W. *Adv. Mater.* **1996**, *7*, 665.
17. Pucci, D.; Barberio, G.; Bellusci, A.; Crispini, A.; La Deda, M.; Ghedini, M.; Szerb, E. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2457.
18. Pucci, D.; Barberio, G.; Crispini, A.; Francescangeli, O.; Ghedini, M.; La Deda, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3649.
19. Holbrey, J. D.; Tiddy, G. J. T.; Bruce, D. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1769.
20. Ziessel, R.; Douce, L.; El-ghayoury, A.; Harriman, A.; Skoulios, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1489.
21. Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2006**, 135.
22. Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659.
23. Hayami, S.; Danjobara, K.; Shigeyoshi, Y.; Inoue, K.; Ogawa, Y.; Maeda, Y. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 506.

24. Hayami, S.; Shigeyoshi, Y.; Akita, M.; Inoue, K.; Kato, K.; Osaka, K.; Takata, M.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Maeda, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4899.
25. Hayami, S.; Shigeyoshi, Y.; Akita, M.; Inoue, K.; Kato, K.; Osaka, K.; Takata, M.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Maeda, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7295.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des ligands et complexes de mono, di-trialkoxyterpyridines

2.1 Synthèse des ligands

La synthèse des méthoxyterpyridines a suivi la méthode habituelle développée par le groupe de Hanan.⁹ Il s'agit de la condensation aldolique d'un méthoxy-arylbenzaldehyde avec deux équivalents de 2-acétylpyridine suivi d'une réaction d'addition de Michael. Pour l'obtention des terpyridines avec des longues chaînes, on déprotège les groupements méthoxy avec un mélange acide acétique/acide bromique pour ensuite faire une synthèse d'éther de Williamson (Schéma 2.1). Pour certains tpy (**II-8a-c**), la reproductibilité s'est avérée très difficile à obtenir et la purification très laborieuse, les réactions donnant généralement des mélanges brunâtres. La synthèse semble fonctionner seulement lorsque la réaction reste assez claire, ce qui permet une purification efficace car régulièrement la solution obtenue était brunâtre et très difficile à purifier. On a régulièrement modifié les conditions expérimentales sans succès. Les composés bougent très peu sur CCM d'alumine et pas du tout sur silice. En fait, sur la silice on obtient seulement des grandes traînées avec les solvants polaires. Les premières séparations se sont effectuées sur de la silice mais les rendements en ont énormément souffert. Seules les terpyridines avec des chaînes à 16 carbones pouvaient être purifiées par précipitation avec ajout d'acétonitrile ou méthanol dans du dichlorométhane. En fait, ce type de purification est un point

commun pour toutes les terpyridines qui ont de longues chaînes de carbone (16 carbones). La précipitation devient plus difficile seulement lorsque la réaction donne beaucoup de sous-produits. Les chaînes plus petites et les composés possédant moins de chaînes peuvent être séparés sur colonne d'alumine avec un mélange acétate d'éthyle/hexane.

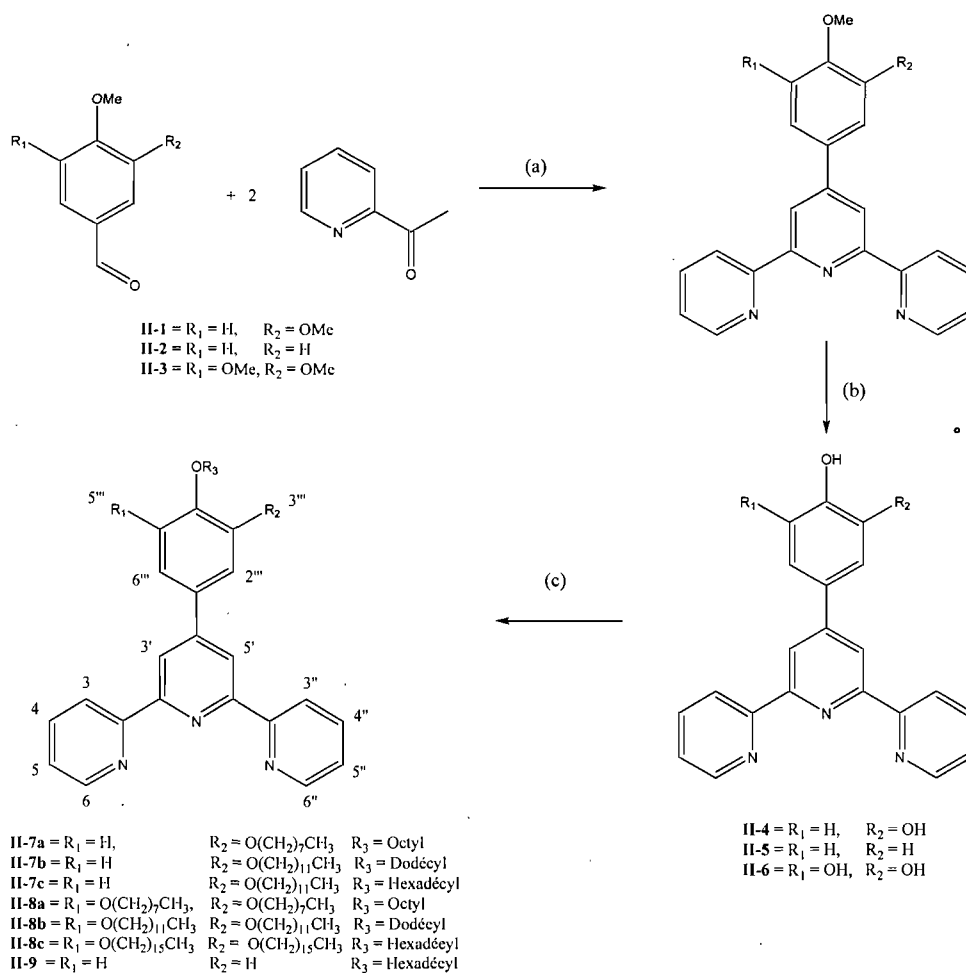


Schéma 2.1. (a) KOH 4eq. NH₄OH excès, T.P. (b) HBr/HOAc, reflux, 24h. (c) K₂CO₃, KI, 1-Bromoalkane, ACN, Reflux 3 jours.

La synthèse des complexes a tendance à suivre les mêmes procédures qu'avec des terpyridines sans longue chaîne. Ainsi, la synthèse des complexes de ruthénium se fait dans l'éthanol avec deux équivalents de tpy et trois équivalents de nitrate

d'argent pour enlever les chlorures du RuCl_3 (Schéma 2.2 et 2.3). La purification se fait par colonne chromatographique avec un mélange acétonitrile/nitrate de potassium saturé dans l'eau. Ensuite, on fait un échange de contre-ions avec l'hexafluorophosphate. Il s'agit de solubiliser le complexe dans de l'acétonitrile et d'ajouter de l'eau et le sel du contre ion. On fait ensuite une extraction avec du dichlorométhane. Par contre, lorsque le complexe possède quatre chaînes ou plus de 16 carbones, il devient trop hydrophobe et ne bouge plus sur colonne chromatographique et il reste des impuretés rendant les analyses difficiles. Les complexes de fer et de cobalt se synthétisent très rapidement avec un mélange de solvant chloroforme/méthanol 1 :1 et le sel de chlorure correspondant. On utilise la même méthode pour faire l'échange de contre ion que le ruthénium. Une CCM est effectuée pour vérifier qu'il ne reste plus de terpy (Schéma 2.2). Tous les complexes sont considéré pur par spectre RMN (en comparant avec les pics des ligands utilisés) sauf ceux avec 6 chaînes (**II-17a** et **II-17b**).

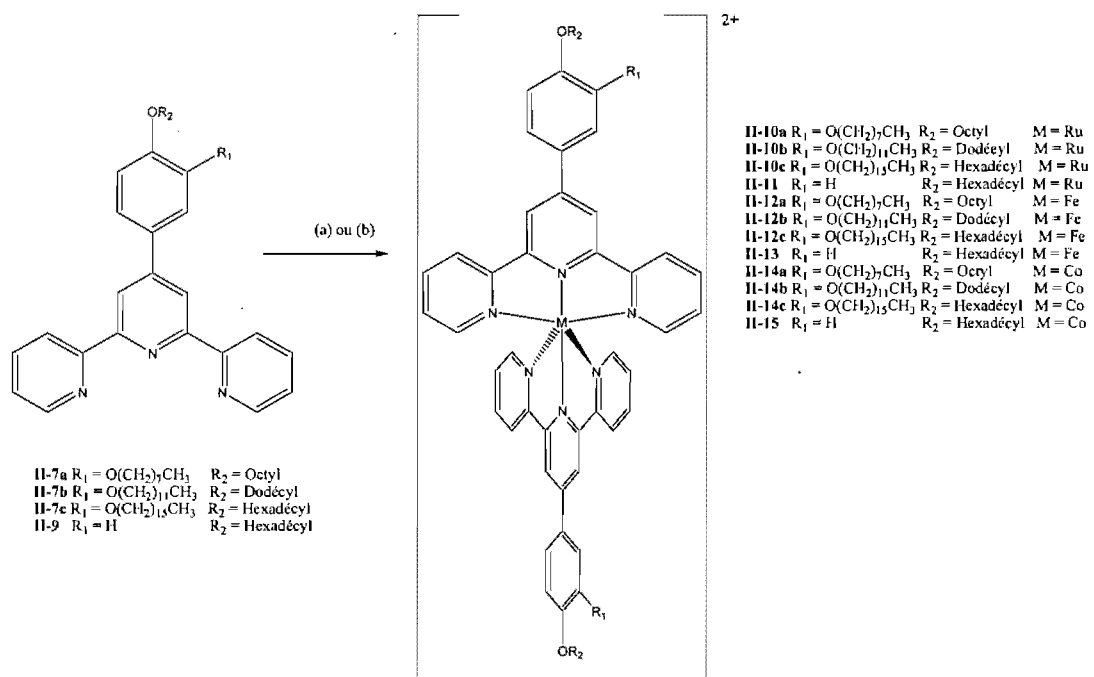


Schéma 2.2. (a) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, AgNO_3 , EtOH , NH_4PF_6 ou NaBF_4 . (b) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 1 : 1, NH_4PF_6 ou NaBF_4 .

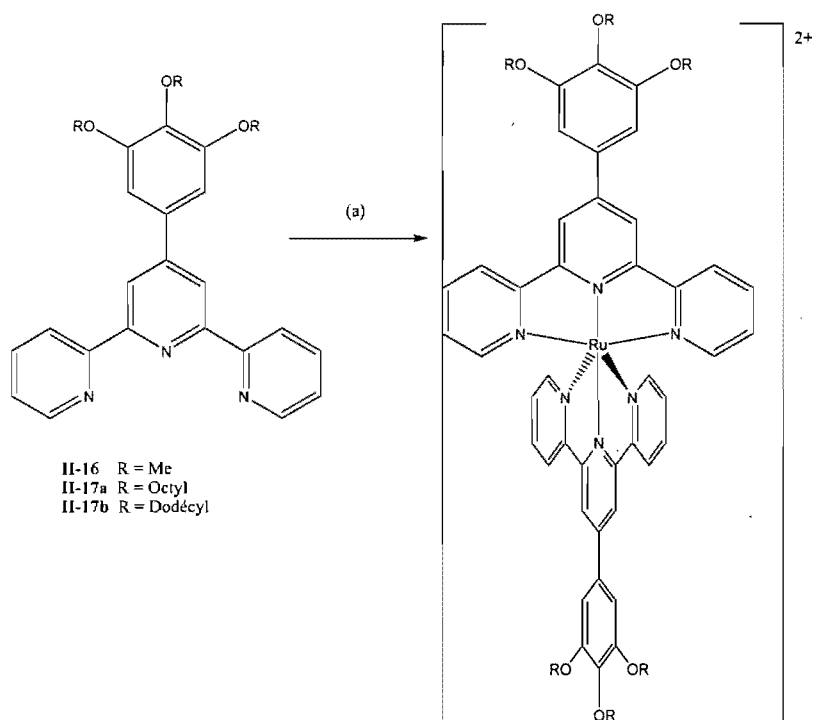


Schéma 2.3 (a) $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, AgNO_3 , EtOH , NH_4PF_6 .

2.2 Caractérisation par spectroscopie RMN

Les ligands ont été caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et spectre de masse haute résolution. Les spectres des ligands contenant une substitution aux positions 3''',4''' sont résumés dans le tableau 2.1, ceux avec substitution à la position 4''' dans le tableau 2.2 et ceux avec trois substitutions dans le tableau 3.2.

Le spectre RMN ^1H du ligand a pu être assigné grâce à un spectre COSY effectué sur le ligand **II-7c** et en comparant aux autres spectres obtenus. Il est important de considérer que les terpyridines en solution ne sont pas en configuration cisoïde comme dans la figure 2.1 mais en configuration transoïde c'est-à-dire que les deux pyridines sont retournées de l'autre côté et sont *trans* par rapport à la pyridine centrale. Dans cette configuration, les pyridines maximisent la délocalisation sur le système, forment des ponts hydrogènes avec la pyridine centrale et éliminent les répulsions entre les paires libres d'électrons des azotes.

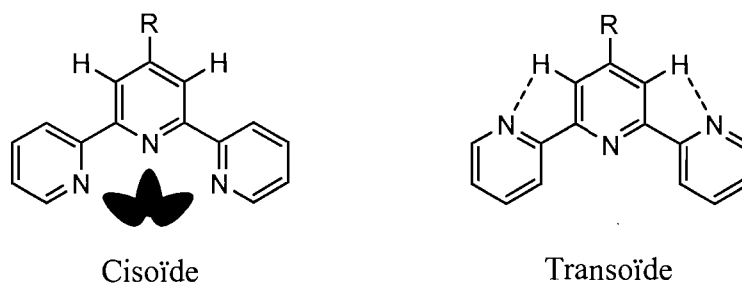


Figure 2.1 Formes cisoïde et transoïde de la terpyridine.

Tableau 2.1 Déplacement chimique en RMN ^1H des ligands et complexes substitués à la position 3''',4'''.
 3''',4'''.

	Proton dans CDCl_3 avec référence le pic résiduel du CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm)													
	6,6''	5,5''	4,4''	3,3''	3',5'	6''''	5''''	2''''	4- OR	3- OR	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
II-1	8.75	7.37	7.90	8.67	8.70	7.52	7.01	7.42	4.04	3.97	-	-	-	-
II-4 ^a	8.77	7.53	8.04	8.67	8.65	7.28	6.94	7.37	9.43	9.36	-	-	-	-
II-7a	8.74	7.36	7.89	8.66	8.68	7.48	6.99	7.42	4.13	4.07	1.87	1.51	1.24	0.86
II-7b	8.76	7.38	7.90	8.68	8.70	7.50	7.01	7.44	4.15	4.09	1.89	1.54	1.39	0.90
II-7c	8.76	7.38	7.91	8.69	8.70	7.50	7.01	7.44	4.15	4.09	1.84	1.51	1.22	0.90
II-10a ^b	7.44	7.20	7.96	8.70	8.98	7.81	7.28	7.75	4.28	4.27	1.87	1.56	1.35	0.94
II-10b	7.44	7.19	7.96	8.69	8.98	7.81	7.29	7.76	4.29	4.19	1.92	1.52	1.41	0.88
II-10c	7.42	7.21	7.84	8.51	8.73	7.66	7.16	7.66	4.28	4.12	1.89	1.59	1.28	0.90
II-12a	7.17	7.14	7.82	8.49	8.91	7.79	7.21	7.77	4.31	4.17	1.94	1.20	1.20	0.88
II-12b ^a	7.10	7.20	7.93	8.65	9.15	7.86	7.34	7.93	4.32	4.21	-	1.59	1.33	0.90
II-12c	7.16	7.16	7.83	8.47	8.91	7.78	7.16	7.75	4.31	4.17	1.94	1.20	1.20	0.88
II-14a	93	32	9.2	55	44	13.9	9.0	13.5	6.06	5.32	-	-	-	-
II-14b ^b	93	32	9.2	55	44	13.9	9.0	13.5	6.06	5.32	-	-	-	-
II-14c	-	34	8.5	59	50	14.6	9.0	14.0	6.45	4.82	-	-	-	-

R = CH_3 pour II-1, H pour II-4 et CH_2 pour le reste **R₁** = OCH_2CH_2 **R₂** = $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

R₃ = $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x$, **R₄** = $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$

a) $\text{DMSO}-\text{D}_6$, référence : le pic résiduel du DMSO ($\delta = 2.55$ ppm)

b) CD_3CN , référence : le pic résiduel du CH_3CN ($\delta = 1.87$ ppm)

Tableau 2.2 Déplacement chimique de RMN ¹H des ligands et complexes substitués à la position 4''.

	Proton dans CDCl ₃ référencé au pic résiduel du CHCl ₃ (δ = 7.26 ppm)											
	6,6''	5,5''	4,4''	3,3''	3',5'	6''',2''''	5''',3''''	4-OR	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
II-2	8.76	7.38	7.87	8.69	8.73	7.87	7.06	3.91	-	-	-	-
II-5^a	8.77	7.53	8.04	8.65	8.65	7.8	6.97	-	-	-	-	-
II-9	8.76	7.35	7.90	8.69	8.73	7.90	7.04	4.05	1.85	1.51	1.28	0.90
II-11^b	7.43	7.18	7.95	8.66	8.98	8.20	7.28	4.18	-	1.56	1.29	0.89
II-13^b	7.34	7.09	7.92	8.65	9.19	8.33	7.21	4.22	-	1.57	1.30	0.90
II-15^b	92	32	9.37	55	44	14.2	8.92	5.31	-	-	-	-

R = CH₃ **II-1** et pour le reste CH₂, R₁ = OCH₂CH₂, R₂ = OCH₂CH₂CH₂

R₃ = OCH₂CH₂CH₂(CH₂)_x, R₄ = OCH₂CH₂CH₂(CH₂)_xCH₃

a) DMSO-D₆, référence : le pic résiduel du DMSO (δ = 2.55ppm)

b) CD₃CN, référence : le pic résiduel du CH₃CN (δ=1.87ppm)

Tableau 2.3 Déplacement chimique de RMN ¹H des ligands et complexes substitués à la position 3''', 4''', 5''''.

	Proton dans CDCl ₃ référencé au pic résiduel du CHCl ₃ (δ = 7.26 ppm)											
	6,6''	5,5''	4,4''	3,3''	3',5'	6''',2''''	3,5-OR	4-OR	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
II-3	8.77	7.40	7.92	8.72	8.70	7.09	4.03	3.96	-	-	-	-
II-6^b	8.73	7.50	8.01	8.64	8.59	6.91	9.25	8.59	-	-	-	-
II-8a	8.75	7.38	7.91	8.69	8.68	7.06	4.11	4.03	1.76	1.49	1.27	0.90
II-8b	8.75	7.38	7.91	8.69	8.68	7.06	4.11	4.03	1.76	1.49	1.27	0.90
II-8c	8.75	7.38	7.91	8.69	8.68	7.06	4.11	4.03	1.76	1.49	1.27	0.90
II-16^a	7.44	7.21	7.98	8.72	9.01	7.47	4.12	3.92	-	-	-	-

R = CH₃ pour **II-3** et **II-16**, H pour **II-6** et CH₂ pour le reste, R₁ = OCH₂CH₂, R₂ = OCH₂CH₂CH₂, R₃ = OCH₂CH₂CH₂(CH₂)_x, R₄ = OCH₂CH₂CH₂(CH₂)_xCH₃

a) CD₃CN, référence : le pic résiduel du CH₃CN (δ=1.87ppm)

b) DMSO-D₆, référence : le pic résiduel du DMSO (δ = 2.55ppm)

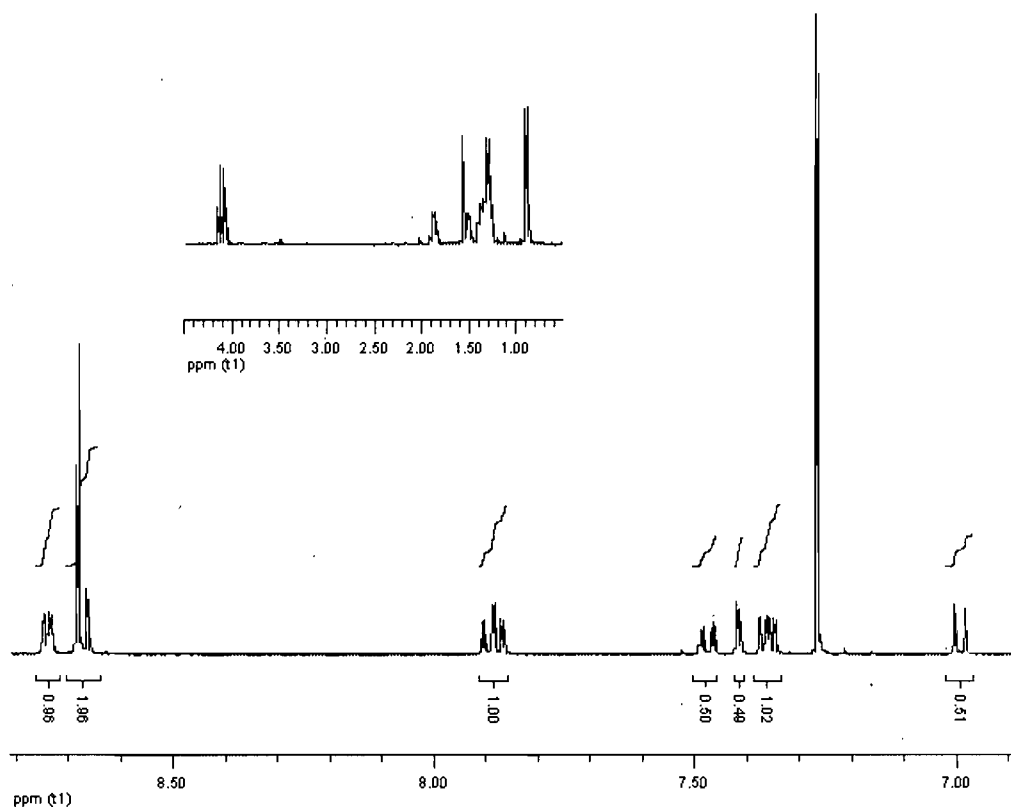


Figure 2.2 Spectres RMN ^1H des ligands **II-7a-c**.

En comparant les spectres RMN ^1H (voir figure 2.3) entre les réactions de la formation du 4'-méthoxyphénylterpy et celle du 4'-alkoxyphénylterpy on peut remarquer l'évolution du signal vers 4.00 ppm. Ainsi, on a une preuve concrète que les réactions ont fonctionnées. Ainsi on voit les deux singulets pour le groupement méthoxy (figure 2.3 a). Ensuite, on voit la disparition du signal dans cette région pour le 3,4-hydroxyphénylterpy, car les hydroxy apparaissent à 9.43 et 9.36 ppm respectivement. Finalement, après la synthèse des éthers, deux triplets apparaissent pour les premiers éthyles de la longue chaîne à 4.03 et 4.11 ppm.

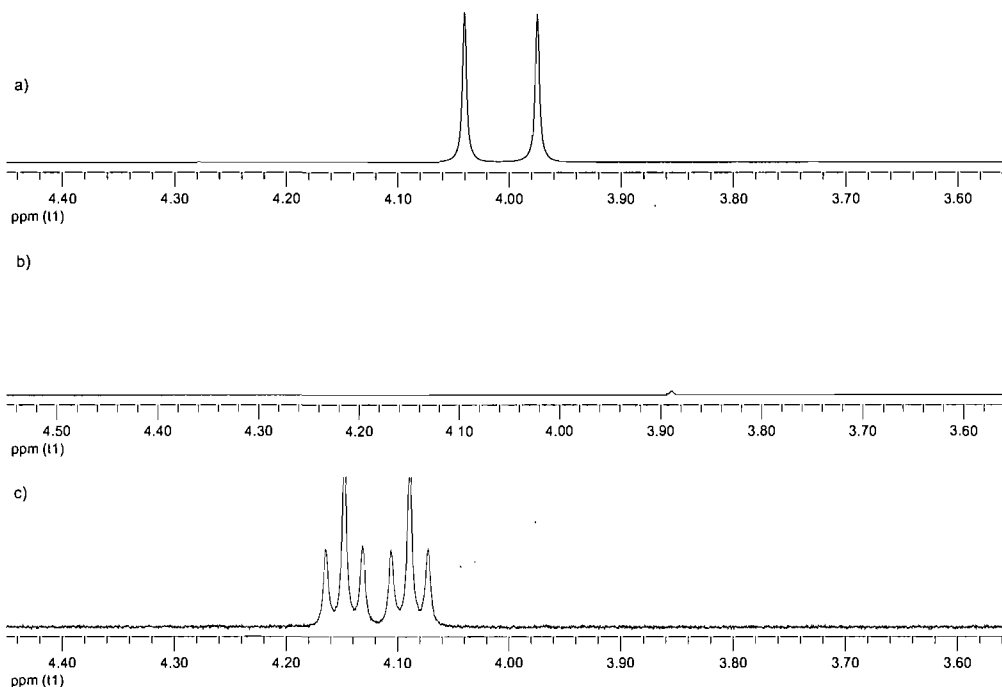


Figure 2.3. Spectre RMN ^1H comparé dans la région 3.50-4.50 pour les ligands **II-7a-c**. a) le diméthoxyphénylterpy b) le dihydroxyphénylterpy c) le dialcoxyphénylterpy.

La caractérisation et l'analyse des complexes sont également intéressantes. On remarque que la configuration d^7 du cobalt(II) le rend paramagnétique et a une influence directe sur son spectre (figure 2.4). L'assignation des pics a été facilitée grâce au travail de Constable *et al.* qui ont assigné tous les pics d'un complexe homoleptique terpyridine du cobalt(II) et de son oxydation au cobalt(III) qui est diamagnétique.¹² Les protons les plus déblindés sont le 6, 6'' (tableau 2.1) qui se situent à 92 ppm pour le complexe **II-14c**, ce qui est attribuable au fait qu'ils sont le plus proche du cobalt. Le pic est très large et difficile à observer sur certains spectres. Plus les protons s'éloignent du centre paramagnétique, moins ils sont déblindés, et redeviennent des pics affinés. On observe même les triplets pour les méthyles proches des oxygènes des groupements alkoxy et les méthyles suivants.

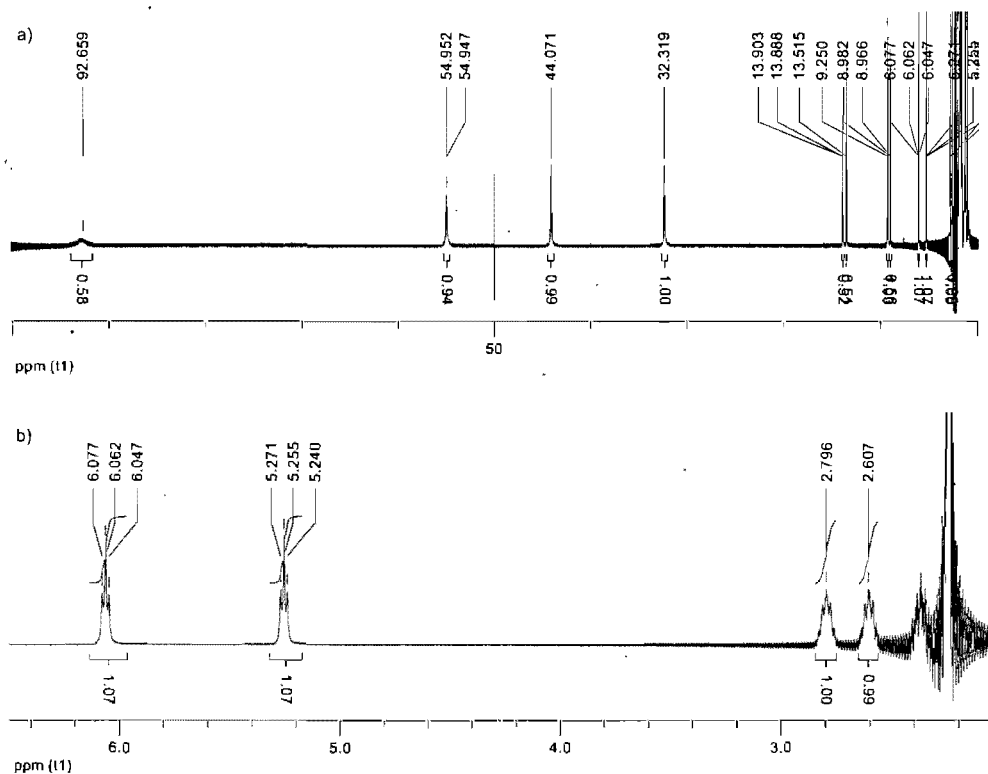


Figure 2.4 Spectres RMN ^1H du complexe **II-14a** du cobalt : a) Spectre au complet b) région aliphatique.

Les complexes de fer(II) et de ruthénium(II) sont des composés diamagnétiques et donnent donc des spectres RMN ^1H dans la même plage que celui du ligand. Une analyse préliminaire des spectres donne des résultats s'appliquant aux deux métaux. Premièrement, la terpyridine est en configuration cisoïde pour se lier au métal de façon tridentate (figure 2.5). Ainsi, les protons 6,6'' du ligand viennent se positionner dans le cône d'anisotropie des pyridines coordonnées perpendiculairement ce qui les blinde fortement par rapport au ligand. Les protons 3',5' de la pyridine centrale sont également affectés par ce phénomène, mais sont situées à l'extérieur du cône des deux pyridines périphériques et sont ainsi déblindés.¹³ Les protons 5,5' et 2''',6''' sont affectés par les mêmes processus, mais beaucoup moins prononcé. Si on compare maintenant les deux complexes **II-12c** et

II-14c on remarque d'emblée que les protons 6,6'' et 5,5'' (7.34 et 7.09 ppm) sont plus blindés alors que les protons 3',5' et 2''',6''' (9.19, 8.33 ppm) sont plus déblindés sur le fer par rapport au ruthénium (7.43 et 7.18 ppm pour les protons 6,6'' et 5,5'' et 8.98 et 8.20 ppm pour les protons 3',5' et 2''',6'''). Cet effet est attribuable au fait que le fer est un plus petit rayon ionique que le ruthénium et que les terpyridines sont plus proches entre eux ce qui accentue les effets de blindage/déblindage.¹⁴ Les données cristallographiques sur des complexes terpyridine de fer et de ruthénium confirment cette explication par une liaison, N-Fe, de 1.89Å pour le complexe de fer et une liaison, N-Ru, de 1.98Å pour le complexe de ruthénium.^{15,16}

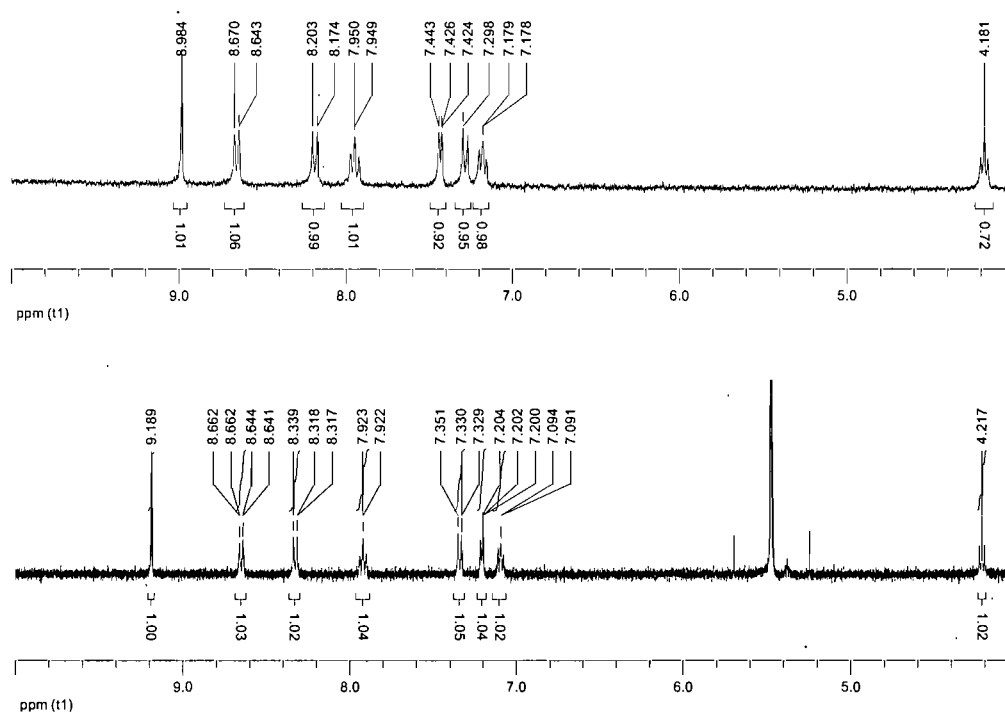


Figure 2.5 Spectre RMN ^1H du a) $[\text{Bis}(4\text{-hexadecyloxyphenylterpy})\text{Ru}]^{2+}$ b) $[\text{Bis}(4\text{-hexadecyloxyphenylterpy})\text{Fe}]^{2+}$

2.3 Caractérisation par spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été effectués en haute résolution. Dans le spectre de masse tous les ligands sont observés avec une pyridine protonée ce qui donne masse

du ligand +1. Les complexes sont également observés sous leurs charges 2+ (figure 2.6) mais également avec un contre ion pour certains d'entre eux.

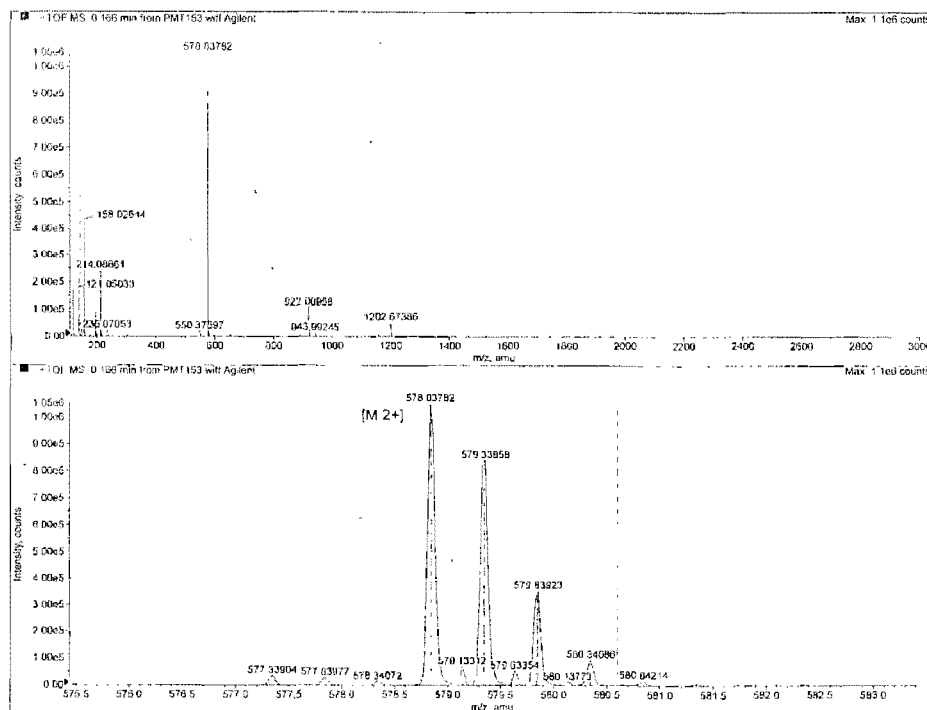


Figure 2.6 Spectre de masse à haute résolution du complexe II-15.

2.4 Caractérisation UV-Vis

Les complexes II-10a, II-16 et II-17a ont été caractérisés par UV-vis (Figure 2.7). Pour chaque complexe on observe trois transitions dans le domaine UV à 275 nm, 282 nm et 307 nm qui correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur le ligand terpyridine.

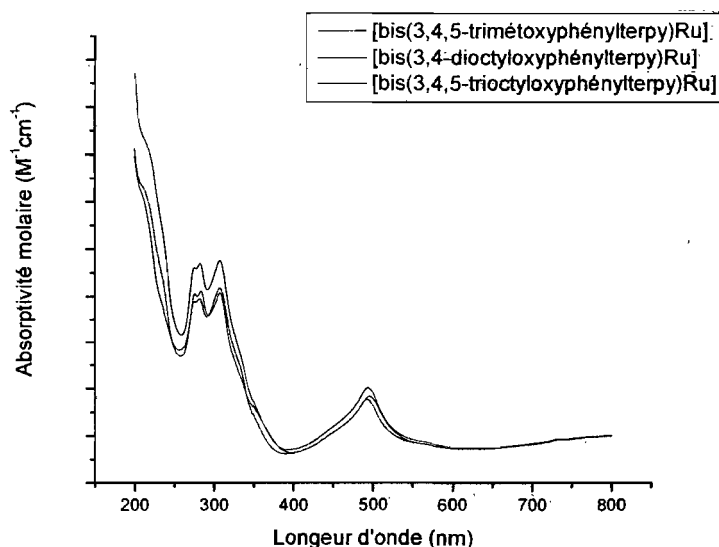


Figure 2.7. Spectres d'absorption des complexes II-10a, II-16 et II-17a

Il y a ensuite une transition dans le visible à 493 nm pour le complexe **II-16** qui correspond à la transition MLCT (Metal to ligand charge transfer) $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{terpy})$. Cette transition MLCT varie peu entre les complexes dioctyl et trioctyl (Tableau 2.4), ce qui implique que le troisième alkoxy n'a pas d'influence sur la transition MLCT. Les changements de groupe fonctionnel sur les terpyridines changent la longueur d'onde d'absorption dépendant si c'est un groupe électro-attracteur ou électrodonneur.¹⁷ Possiblement que les deux groupements, qui sont déjà de bons donneurs, n'influencent plus cet aspect de la molécule. Les chaînes ont également peu d'influence autant sur le déplacement de l'absorption que sur l'absorptivité molaire qui se situe alentours de 13000 à 15000 pour tous les complexes.

Tableau 2.4. Spectre électronique pour comparer les complexes avec et sans chaînes.^a

Complexe	λ_{\max}/nm ($\epsilon \times 10^3 M^{-1}cm^{-1}$) ^b			
	A	B	C	D
10a	496 (15)	307 (38)	284 (43)	275(41)
16	493(13)	307 (37)	282 (38)	275 (38)
17a	494(14)	307 (38)	282 (42)	275 (41)
[Bis(3,4-dimethoxyphenylterpy)Ru] ²⁺ c	486(15)	308(47)	280(sh)	272(34)

a) A = transition MLCT ; B-D sont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centré sur le ligand. B) Spectre enregistré dans le CH_3CN à la température de la pièce. c) Réf. 18

2.5 Partie expérimentale

2.5.1 Procédure générale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés dans du $CDCl_3$, du $DMSO-d_6$ ou du CD_3CN sur les spectromètres RMN Bruker ARX-400, AV-400 RG ou AV-300. Les déplacements chimiques sont rapportés en partie par million (ppm) relatif au déplacement du proton résiduel du solvant. La masse exacte a été mesurée sur un spectromètre Agilent LC-MSD-TOF en électrospray positif. La masse nominale est mesurée sur un Thermoelectron LCQadvantage avec une trappe ionique en électrospray. Des ions formate peuvent être présent dans les spectres car de l'acide formique a été utilisé dans les analyses.

2.2.2 Synthèse des ligands

4'-(3,4-diméthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-1)

À une solution de 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (5.00 g, 0.0301 mol) dans l'éthanol (100 ml) on ajoute de KOH (85%, 4.4 g, 62 mmol). On laisse agiter 5 minutes et on ajoute du 2-acétylpyridine (7.27 g, 0.060 mol) et de NH₄OH (30%), 65ml. La couleur tourne au brun-orange. Un précipité blanc commence à se former. On laisse agiter toute la nuit. On filtre le précipité. On recristallise dans un mélange de EtOH/DCM. Masse obtenue : 4.89 g (44%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.75 (ddd, *J* = 5, 2, 1, 2H, H_{6,6''}), 8.70 (m, 3H, H_{3',5',3}), 8.67 (t, 1H, H_{3''}), 7.90 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.52 (dd, *J* = 8, 2 Hz, 1H, H_{6'''}), 7.41 (d, *J* = 2 Hz, 1H, H_{2'''}), 7.37 (ddd, *J* = 8, 5, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.01 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H_{5'''}), 4.04 (s, 1H) 3.97 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃), δ ppm 157.2, 156.7, 151.0, 150.8, 149.9, 137.7, 132.1, 124.6, 122.3, 121.0, 119.3, 112.2, 111.0, 57.1, 56.8. ESI-MS : 370.15 (MH⁺).

4'-(4-méthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (II-2)

À une solution de 4-méthoxybenzaldéhyde (1.22 g, 0.00893 mol) dans l'éthanol (30 ml) on ajoute de KOH (85%), 1.0 g (14 mmol). On laisse agiter 5 minutes et on ajoute du 2-acétylpyridine (7.3 g, 0.060 mol) et du NH₄OH (30%, 15 ml). La couleur tourne au brun-orange. Un précipité blanc commence à se former. On laisse agiter toute la nuit. On filtre le précipité. On recristallise dans un mélange de EtOH/DCM.

Masse obtenue : 1.07 g (35%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm), 8.76 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.73 (s, 2H, $\text{H}_{3,5'}$), 8.69 (t, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.94-7.87 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'',2'',6''}$), 7.38 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 7.06 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{3''}$, $5''$), 3.91 (s, 3H, OMe).

4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-3)

À une solution de 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (0.99 g, 5.04 mmol) dans l'éthanol (30 ml), on ajoute du KOH (85%, 0.77 g, 11.6 mmol). On laisse agiter 5 minutes et on ajoute du 2-acétylpyridine (1.17 g, 9.66 mmol) et du NH_4OH (30%, 15 ml). La couleur devient brun-orange. Un précipité blanc commence à se former. On laisse agiter toute la nuit. On filtre le précipité. On recristallise dans un mélange de EtOH/DCM. Masse obtenue : 1.21 g (55%). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.77 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.72 (t, $J = 8, 1$ Hz, 1 H, H_3), 8.70 (s, 2 H, $\text{H}_{3',5'}$, t, $J = 8$ Hz, $\text{H}_{3''}$), 7.92 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4',4''}$), 7.40 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2 H, $\text{H}_{5,5''}$), 7.09 (s, 2 H, $\text{H}_{3''}$, $6''$), 4.02 (s, 6H, 3,5-OMe), 3.96 (s, 3H, 4-OMe). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ ppm = 219.6, 157.1, 156.7, 154.5, 151.4, 149.9, 139.8, 137.8, 135.4, 124.7, 122.3, 119.7, 105.5, 61.9, 57.3. ESI-MS : 400.17 MH^+ (calc 400.17). Anal. Calc. pour $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 80.83 ; N, 7.64 ; H, 8.62. Trouvé : C, 79.88 ; N, 7.43 ; H, 8.72 .

4'-(3,4-dihydroxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-4)

On place le 4'-(3,4-diméthoxyphényl)-2,2'-6',2''-terpyridine (1.9 g, 5.1 mmol) dans un mélange HBr /acide acétique (40 ml) 1 :1. On chauffe à reflux pendant 1 jour. On évapore le mélange d'acide à l'évaporateur rotatif. On dissout dans un minimum de méthanol et on neutralise à pH 5 avec une solution saturée de Na₂CO₃. Un précipité blanc apparaît. On filtre sous vide et on sèche à l'étuve. Masse obtenue : 1.52 g (87%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ ppm. 9.43 (s, 1H, 3-OH) , 9.36 (s, 1H, 4-OH), 8.77 (ddd, *J* = 5, 2, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.65 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.04 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.53 (ddd, *J* = 8, 5, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.37 (d, *J* = 2 Hz, 1H, H_{2''}), 7.28 (dd, *J* = 8, 2 Hz, 1H, H_{6''}), 6.94 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H_{5''}). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ ppm 153.4, 152.8, 151.6, 149.1, 148.1, 147.3, 142.4, 128.4, 127.1, 124.1, 117.6, 115.38, 120.1, 120.0. ESI-MS = 342.3 (MH⁺).

4'-(4-hydroxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-5)

On place le 4'-(4-méthoxyphényl)-2,2'-6',2''-terpyridine (1.07 g, 3.15 mmol) dans un mélange HBr/acide acétique (40 ml) 1 :1. On chauffe à reflux pendant 1 jour. On évapore la mixture d'acide à l'évaporateur rotatif. On dissout dans le minimum de méthanol et on neutralise à pH 5 avec une solution saturée de Na₂CO₃. Un précipité blanc apparaît. On filtre sous vide et on sèche à l'étuve. Masse obtenue : 0.953 g (92%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ ppm 8.77 (ddd, *J* = 5, 2, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.69-8.65 (m, 4H, H_{3',5',3,3''}), 8.04 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.80 (d, *J* = 9 Hz, 2H,

H_{2''',6'''}), 7.53 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, H_{3,3''}), 6.97 (d, $J = 9$ Hz, 2H, H_{3''',5'''}). ESI-MS calculé : 326.12879 trouvé : 326.14440 (MH⁺). Anal. Calc. pour C₂₁H₁₅N₃O : C, 73.89 ; N, 12.31 ; H, 4.43. Trouvé : C, 73.76 ; N, 12.17 ; H, 4.02 .

4'-(3,4,5-trihydroxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-6)

On place le 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2,2'-6',2''-terpyridine (2.12 g, 5.38 mmol) dans un mélange de HBr/ acide acétique (40 ml). On chauffe à reflux pendant 1 jour. On évapore le mélange d'acide à l'évaporateur rotatif. On dissout dans un minimum d'eau et on neutralise à pH 5 avec une solution saturée de Na₂CO₃. Un précipité blanc (peut avoir des traces de violet) apparaît. On filtre sous vide et on sèche à l'étuve. Masse obtenue : 1.808 g (94%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ ppm 9.25 (s, 2H, 3,5-OH), 8.73 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.64 (td, $J = 8, 1$ Hz, 2 H, H_{3,3''}), 8.59 (s, 2 H, H_{3',5'}, s, 1H, 4-OH), 8.01 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2 H, H_{4,4''}), 7.50 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2 H, H_{5e,5'''}), 6.91 (s, 2 H, H_{3''',6'''}). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) : δ ppm 156.7, 156.4, 150.6, 148.1, 138.7, 136.4, 128.3, 125.7, 122.1, 118.0, 106.6. ESI-MS = 358.3 MH⁺ (calc. 358.3). Anal. Calc. pour C₂₁H₁₅N₃O₃ : C, 80.83 ; N, 11.76 ; H, 4.23. Trouvé : C, 66.89; N, 10.88 ; H, 4.08 .

4'-(3,4 -dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (II-7a)

On place en suspension du 4'-(3,4-dihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.5 g, 1.46 mmol) dans l'acétonitrile (50 ml) avec du carbonate de césium (2.4 g,

0.073 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromooctane (1.4 g, 7.3 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On recristallise dans le méthanol/DCM. On obtient un précipité blanc. Masse obtenue : 0.387 g (47%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.74 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.68 (m, 3H, $\text{H}_{3,3',5'}$), 8.66 (t, $J = 1$ Hz, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.89 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.48 (dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{6''}$), 7.42 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{2''}$), 7.36 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 6.99 (d, $J = 8$ Hz, 1H, $\text{H}_{5''}$), 4.13 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 3- OCH_2), 4.07 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4- OCH_2), 1.87 (m, 4H, 3,4- OCH_2CH_2), 1.51 (m, 4H, 3,4- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.24-1.44 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_4$), 0.86-0.92 (m, 6H, CH_3). ESI-MS : 566.3760 MH^+ (calc. 566.3741). Anal. Calc. pour $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 78.54 ; N, 7.31 ; H, 8.37. Trouvé : C, 76.03 ; N, 8.18 ; H, 11.46 .

4'-(3,4-didodecyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (II-7b)

On place en suspension du 4'-(3,4 -dihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.5 g, 1.46 mmol) dans l'acétonitrile (50 ml) avec du carbonate de césium (2.4 g, 0.073 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromododecane (1.8 g, 7.3 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On recristallise dans le méthanol/DCM. On obtient un précipité blanc. Masse obtenue : 0.445 g (45%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.76 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.70 (m, 3H, $\text{H}_{3,3',5'}$), 8.68 (t, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.90 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.50 (dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{6''}$), 7.44 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{2''}$), 7.38

(ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.01 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{5'''}), 4.15 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.09 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4-OCH₂), 1.89 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.54 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.39 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.29 (s, 32H, (CH₂)₈), 0.90 (dt, $J = 7, 3$ Hz, 6H, CH₃). ESI-MS : 677.49 (MH⁺).

4'-(3,4-dihexadecyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (II-7c)

On place en suspension du 4'-(3,4-dihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (1.0 g, 2.9 mmol) dans l'acétonitrile (70 ml) avec du carbonate de césium (4.74 g, 0.146 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromohexadécane (4.45 g, 14.6 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On réduit le DCM à 40 ml et on ajoute lentement de l'acétonitrile. Un précipité blanc apparaît. On filtre et on sèche sous vide. Masse obtenue : 1.548 g (67%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.76 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.70 (m, 3H, H_{3,3',5'}), 8.69 (m, 1H, H_{3''}), 7.91 (dt, $J = 7, 2$ Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.50 (dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H, H_{6'''}), 7.44 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_{2'''}), 7.38 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.01 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H_{5'''}), 4.15 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.09 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4-OCH₂), 1.84 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.51 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.22-1.42 (m, 48H, (CH₂)₂), 0.90 (dt, $J = 7, 6$ Hz, CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) : δ ppm = 156.85, 156.21, 150.71, 150.65, 149.84, 149.50, 137.27, 131.63, 124.16, 120.78, 118.90, 114.07, 113.45, 70.13, 69.64, 32.25, 29.85, 29.82, 29.70,

26.49, 23.09, 14.52. ESI-MS = 790.6 MH^+ (calc : 790.6). Anal. Calc. pour $\text{C}_{53}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 80.56; N, 5.32 ; H, 10.08. Trouvé : C, 79.42; N, 5.23 ; H, 10.25.

4'-(3,4,5-trioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-8a)

On place en suspension du 4'-(3,4,5-trihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.25 g, 0.70 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) avec du carbonate de potassium (0.5 g, 0.04 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromooctane (0.41 g, 2.1 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On fait une colonne chromatographique sur silice avec DCM pour enlever le 1-bromooctane suivi de l'éther diéthylique pour obtenir une pâte jaunâtre. Masse obtenue : 0.259 g (53%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.75 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.69 (t, $J = 8, 1$ Hz, 1H, H_3), 8.68 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.67 (t, $J = 8, 1$ Hz, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.91 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H), 7.38 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H), 7.06 (s, 2H, $\text{H}_{3''',6'''}$), 4.11 (t, $J = 7$ Hz, 4H), 4.03 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1.83-1.91 (m, 4H, 3,5- OCH_2CH_2), 1.76-1.83 (m, 2H, 4- OCH_2CH_2), 1.49-1.57 (m, 6H, 3,4,5- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27-1.44 (m, 24H, $(\text{CH}_2)_4$), 0.90 (t, $J = 7, 9$ Hz, CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 76.47 ; N, 8.11 ; H, 10.79. Trouvé : C, 76.78 ; N, 8.18 ; H, 11.46.

4'-(3,4,5-tridodecyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-8b)

On place en suspension du 4'-(3,4,5-trihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.25 g, 0.70 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) avec du carbonate de potassium (0.5

g, 0.04 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromododecane (0.52 g, 2.1 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On fait une colonne chromatographique sur silice avec DCM pour enlever le 1-bromododecane suivi d'éther diéthylique pour obtenir une pâte jaunâtre. Masse obtenue : 0.259 g (53%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.75 (ddd, $J = 5, 2, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.69 (t, $J = 8, 1$ Hz, 1H, H_3), 8.68 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.67 (t, $J = 8, 1$ Hz, 1H, $\text{H}_{3''}$), 7.91 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H), 7.38 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H), 7.06 (s, 2H, $\text{H}_{3''',6''}$), 4.11 (t, $J = 7$ Hz, 4H), 4.03 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1.83-1.91 (m, 4H, $3,5\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 1.76-1.83 (m, 2H, $4\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 1.49-1.57 (m, 6H, $3,4,5\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27-1.44 (m, 48H, $(\text{CH}_2)_8$), 0.90 (t, $J = 7, 9$ Hz, CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{57}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 79.38 ; N, 4.88 ; H, 10.18. Trouvé : C, 78.26 ; N, 4.80 ; H, 10.23 .

4'-(3,4,5-trihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (II-8c)

On place en suspension du 4'-(3,4,5-trihydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.25 g, 0.70 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) avec du carbonate de potassium (0.5 g, 0.04 mol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromohexadecane (0.64 g, 2.1 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On réduit la solution de DCM à environ 25 ml. On ajoute lentement de l'acétonitrile. On obtient un précipité blanc. On filtre et on sèche. Masse obtenue : 0.259 g (53%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.75 (ddd, $J = 5,$

2, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.69 (t, $J = 8$, 1 Hz, 1H, H₃), 8.68 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.67 (t, $J = 8$, 1 Hz, 1H, H_{3''}), 7.91 (dt, $J = 8$, 2 Hz, 2H), 7.38 (ddd, $J = 8$, 5, 1 Hz, 2H), 7.06 (s, 2H, H_{3''',6'''}), 4.11 (t, $J = 7$ Hz, 4H), 4.03 (t, $J = 7$ Hz, 2H). 1.83-1.91 (m, 4H, 3,5-OCH₂CH₂), 1.76-1.83 (m, 2H, 4-OCH₂CH₂), 1.49-1.57 (m, 6H, 3,4,5-OCH₂CH₂CH₂), 1.27-1.44 (m, 72H, (CH₂)₁₂), 0.90 (t, $J = 7$, 9H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ ppm 156.34, 155.79, 153.54, 150.82, 149.09, 139.23, 136.87, 133.91, 123.79, 121.43, 118.91, 106.21, 73.53, 69.46, 31.92, 30.37, 29.76, 29.71, 29.67, 29.61, 29.50, 29.47, 29.37, 26.14, 22.69, 14.12. ESI-MS : 1030.87 (MH⁺).

4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (II-9)

On place en suspension du 4'-(4-hydroxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.60 g, 1.9 mmol) dans l'acétonitrile (40 ml) avec du carbonate de potassium (0.77 g, 5.6 mmol) et de l'iodure de potassium (0.1 g) comme catalyseur. On laisse agiter pendant 30 minutes. On ajoute du 1-bromohexadecane (1.1 g, 3.7 mmol) et on chauffe à reflux pendant 2 jours. On évapore le solvant et on dissout le solide dans du DCM et on filtre le solide restant. On réduit le DCM (40 ml) et on ajoute lentement de l'acétonitrile. Un précipité blanc apparaît. On filtre et on sèche sous vide. Masse obtenue : 0.871 g (86%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.76 (dd, $J = 5$, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.73 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.69 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.90 (q, 4H, H_{4,4'',2''',6'''}), 7.37 (ddd, $J = 8$, 5, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.04 (d, $J = 9$ Hz, 2H, H_{3''',5'''}), 4.05 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4-OCH₂), 1.90-1.80 (m, 2H, 4-OCH₂CH₂), 1.55-1.46 (m, 2H, 4-OCH₂CH₂CH₂), 1.44-1.22 (m, 24H, (CH₂)₁₂), 0.90 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR

(75 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 161.0, 157.3, 156.7, 150.7, 150.0, 137.7, 131.3, 129.4, 129.3, 124.6, 122.2, 119.1, 115.7, 69.0, 32.8, 30.5, 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 26.9, 15.0.
ESI-MS calculé : 550.37919 trouvé : 550.37997 (MH^+). Anal. Calc. pour $C_{37}H_{47}N_3O$: C, 80.83 ; N, 7.64 ; H, 8.62. Trouvé : C, 79.88 ; N, 7.43 ; H, 8.72 .

2.5.3 Synthèse des complexes

[Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-10a)

À une solution de 4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (200 mg, 0.354 mmol) dans d'EtOH (40 ml) on ajoute du $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (43.1 mg, 0.165 mmol) et du $AgNO_3$ (85.0 mg, 0.500 mmol). On chauffe à reflux pendant 12 h. La solution devient rouge foncé. On filtre ensuite sur célite. On évapore et on re-dissout dans de l'acétonitrile. On échange le contre ion nitrate en contre ion PF_6 par une extraction avec un excès de KPF_6 dans un mélange eau/acétonitrile avec du DCM. On évapore et on fait précipité dans de l'eau. On filtre sur célite et on évapore. On refait précipité dans du Et_2O . On récupère et on évapore. On sèche sous vide. Masse obtenue : 52.2mg (21%) 1H NMR (300 MHz, CH_3CN) δ ppm 8.98 (s, 2H, $H_{3',5'}$), 8.70 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $H_{3,3''}$), 7.96 (dt, $J = 8, 1$ Hz, 2H, $H_{4,4''}$), 7.81 (dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H, $H_{6''}$), 7.75 (d, $J = 2$ Hz, 1H, $H_{2''}$), 7.44 (d, $J = 5$ Hz, 2H, $H_{6,6''}$), 7.28 (d, $J = 9$ Hz, 1H, $H_{5''}$), 7.2 (t, $J = 8, 1$ Hz, 2H, $H_{5,5''}$), 4.28 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 4.17 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 1.87 (m, 4H, 3,4- OCH_2CH_2), 1.56 (m, 4H, 3,4- $OCH_2CH_2CH_2$), 1.35 (m, 16,

(CH₂)₄), 0.94 (t, 3H, CH₃), 0.91 (t, 3H, CH₃). ESI-MS (M⁺PF₆) :calculé : 1377.60163, trouvé : 1377.6027 (M-2PF₆)²⁺, calculé : 616.31845 trouvé : 616.3206 .

[Bis(4'-(3,4-didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-10b)

À une solution de 4'-(3,4-didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (176 mg, 0.260 mmol) dans d'EtOH (60ml) on ajoute du RuCl₃•XH₂O (29.0mg, 0.111mmol) et du AgNO₃ (0.160 mg, 1.00 mmol). On chauffe à reflux pendant 12 h. La solution devient rouge foncé. On filtre ensuite sur célite. On évapore et on re-dissout dans de l'acétonitrile. On échange le contre ion nitrate en contre ion PF₆ par une extraction avec un excès de NH₄PF₆ dans un mélange eau/acétonitrile avec du DCM. On évapore et on fait précipité dans de l'eau. On filtre sur célite et on évapore. On refait précipité dans du Et₂O. On récupère et on évapore. On sèche sous vide. Masse obtenue 15 mg (4%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.98 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.69 (d, J = 8Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.96 (dt, J = 8, 2Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.81 (dd, J = 8, 2Hz, 1H, H_{6'''}), 7.76 (d, J = 2 Hz, 1H, H_{2'''}), 7.44 (d, J = 6Hz, 2H, H_{6,6''}), 7.29 (d, J = 8Hz, 1H, H_{5'''}), 7.19 (ddd, J = 9, 6, 1Hz, 2H, H_{5,5''}), 4.29 (t, J = 6Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.19 (t, J = 6Hz, 2H, 4-OCH₂), 2.02 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.92 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.52-1.62 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.41-1.50 (m, 3,4-OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.28-1.39 (m, 24H, (CH₂)₁₂), 0.88-0.92 (m, (CH₃)₂). ESI-MS : 728.8 (M-2PF₆).

[Bis(4'-(3,4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-10c)

À une solution de 4'-(3,4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (67.0 mg, 0.849 mmol) dans d'EtOH (20 ml) on ajoute du RuCl₃•XH₂O (11.0 mg, 0.042 mmol) et du AgNO₃ (24.0 mg, 0.140 mmol). On chauffe à reflux pendant 12h. La solution devient rouge foncé. On filtre ensuite sur célite et on évapore. On dissout dans du CHCl₃. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On brasse et on ajoute de l'eau. On extrait la phase organique trois fois avec de l'eau (20 ml) pour extraire le NH₄Cl et l'excès de NH₄PF₆. On évapore la phase aqueuse. Masse obtenue : 24.0 mg (29%) .
¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ ppm 8.73 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.51 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.84 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.66 (m, 2H, H_{2'',6''}), 7.42 (d, *J* = 5 Hz, 2H, H_{6,6''}), 7.21 (t, 2H, H_{5,5''}), 7.16 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H_{5''}), 4.28 (t, *J* = 6 Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.12 (t, *J* = 6 Hz, 1H, 4-OCH₂), 1.89 (dd, *J* = 15, 8 Hz, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.59 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.28 (m, 48H, (CH₂)₁₂), 0.90 (m, 6H, CH₃).

[Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-11)

À une solution de 4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (200 mg, 0.364 mmol) dans du EtOH (35 ml) on ajoute du RuCl₃•XH₂O (47.5 mg, 0.182 mmol) et du AgNO₃ (124 mg, 0.728 mmol). On chauffe à reflux pendant 12h. On filtre sous célite et on évapore. On fait ensuite une colonne chromatographique avec un mélange acétonitrile /KNO₃ (sat) (8 :2). On échange le contre ion par du NH₄PF₆ dans un mélange acétonitrile /eau. On extrait avec du DCM. On évapore et on

précipite dans l'éther diéthylique. On filtre sous célite et on évapore. On précipite dans de l'eau. On filtre et on évapore. Masse obtenue : 93.1 mg (34%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CH_3CN) δ ppm 8.98 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.66 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 8.19 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{2'',6''}$), 7.95 (dt, $J = 8, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.43 (d, $J = 5$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 7.28 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{3'',5''}$), 7.18 (ddd, $J = 7, 6, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 4.18 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4- OCH_2). 1.56 (m, 2H, 4- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.29 (m 16H, $(\text{CH}_2)_{12}$), 0.89 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH_3). ESI-MS: Trouvé 600.3253 ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^{2+}$ (calculé 600.3235).

[Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (II-12a)

À une solution de 4'-(3,4 -dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (100 mg, 0.177 mmol) dans du MeOH (30ml) on ajoute du $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (34.7 mg, 0.0880 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On ajoute ensuite un excès de KPF_6 . On ajoute de l'eau (30 ml). On extrait deux fois avec du DCM (30 ml). On évapore la partie organique. Masse obtenue : 43 mg (33%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.91 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.49 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.79 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'',2'',6''}$), 7.11-7.23 (m, 5H, $\text{H}_{6,6'',5,5'',5''}$), 4.32 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3- OCH_2), 4.17 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 4- OCH_2), 1.93 (dd, $J = 14, 7$ Hz, 4H, 3,4- OCH_2CH_2), 1.58 (m, 4H, 3,4- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.30-1.47(m, 24H, $(\text{CH}_2)_4$), 0.94 (t, $J = 5$ Hz, 3H, CH_3), 0.91 (t, $J = 5.12$ Hz, 3H, CH_3). ESI-MS : Trouvé 593.3347 ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^{2+}$ (calc. 593.33374).

[Bis(4'-(3,4-didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2'')-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (II-12b)

À une solution de 4'-(3,4 -didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2'')-terpyridine (100 mg, 0.148mmol) dans du MeOH (20 ml) on ajoute du Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ x6H₂O (28.9 mg, 0.0738 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On ajoute ensuite un excès de KPF₆. On ajoute de l'eau (30 ml). On extrait deux fois avec du DCM (30 ml). On évapore la partie organique. Masse obtenue : 63.1 mg (42%). RMN ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm 9.15 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.65 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.93 (m, 3H, H_{4,4''}, 2'''), 7.86 (d, *J* = 2.39 Hz, 1H, H_{6'''}), 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J* = 6, 2 Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.10 (m, 2H, H_{6,6''}), 4.32 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 4.21 (t, *J* = 6.30, 6.30 Hz, 1H), 1.69-1.55 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.52-1.21 (m, 32H, (CH₂)₈), 0.90 (m, *J* = 9.31, 7Hz, 6H). ESI-MS : Trouvé 706.9578 (M-2PF₆)²⁺ (calc. 706.95807).

[Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2'')-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (II-12c)

À une solution de 4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2'')-terpyridine (70 mg, 0.0887 mmol) dans un mélange de CHCl₃/MeOH (1 :1, 30 ml). On ajoute ensuite du FeCl₂ x4H₂O (8.8 mg, 0.044 mmol). On laisse agiter pendant 10 minutes. On ajoute un excès de KPF₆. On ajoute de l'eau (30 ml). On sépare les phases et on récupère la phase organique. On extrait deux fois la phase aqueuse avec du DCM (30 ml). On évapore et on sèche sous vide. Masse obtenue : 42.2mg (44%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.91 (s, 1H, H_{3',5'}), 8.47 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.83 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.78 (d, *J* = 2 Hz, 1H, H_{2'''}), 7.75 (dd, *J* = 9, 2 Hz, 1H, H_{6'''}), 7.16 (m, 5H,

H_{6,6''}, H_{5,5''}, H_{5'''}), 4.31 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.17 (t, $J = 7$ Hz, 1H, 4-OCH₂), 1.94 (dd, $J = 14, 7$ Hz, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.48-1.20 (m, 52H, (CH₂)₁₂, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 0.88 (s, 6H, CH₃). ESI-M : trouvé 818.1 (M-2PF₆)²⁺ (calculé 817.58415).

[Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (II-12c)

À une solution de 4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (70 mg, 0.0887 mmol) dans un mélange de CHCl₃ /MeOH (1 :1, 30 ml). On ajoute ensuite du Fe(BF₄)₂ x6H₂O (14.8 mg, 0.0440 mmol). On laisse agiter pendant 10 minutes. On évapore et on dissout dans du DCM. On filtre pour enlever l'excès de Fe(BF₄)₂. On évapore et on sèche sous vide. Masse obtenue : 70.8 mg (89%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 9.08 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.69 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.87 (m, , 4H, H_{4,4''}, H_{2'''}, H_{5'''}), 7.23 (t, $J = 6$ Hz, 3H, H_{6,6''}, H_{6'''}), 7.15 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H_{5,5''}), 4.32 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.32 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3-OCH₂), 4.12 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4-OCH₂), 1.76 (td, $J = 13.78, 7.09, 7.09$ Hz, 4H, 3,4-OCH₂CH₂), 1.55-1.42 (m, 4H, 3,4-OCH₂CH₂CH₂), 1.27 (d, $J = 5$ Hz, 48H, (CH₂)₁₂), 0.96-0.81 (m, 6H, CH₃). ESI-MS : 817.58 (M-2PF₆)²⁺

[Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (II-13)

À une solution de 4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (200 mg, 0.364 mmol) dans un mélange de CHCl₃ /EtOH (1 :1, 30 ml) on ajoute du FeCl₂

$\times 4\text{H}_2\text{O}$ (36.2 mg, 0.182 mmol). On agite pendant 10 minutes. On fait une colonne chromatographique sur silice avec un mélange d'éluant 8 :2 de CH_3CN : KNO_3 sat. Masse obtenue : 207 mg (89%). On prend 57.7 mg qu'on dissout dans de l'acétonitrile et on échange le chlorure par un PF_6 avec un excès de KPF_6 . On extrait la phase aqueuse avec du DCM jusqu'à l'obtention d'une couleur translucide de la phase aqueuse. Masse obtenue 206.7 (93%) : ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ ppm 9.19 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.65 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 8.33 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{2'',6''}$), 7.92 (t, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.34 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 7.21 (d, $J = 5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3'',5''}$), 7.09 (t, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 4.22 (t, $J = 7$ Hz, 2H, 4- OCH_2). ESI-MS : Trouvé 577.3388 ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^{2+}$ (calc. 577.3408).

[Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (II-14a)

À une solution de 4'-(3,4 -dioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (100 mg, 0.177 mmol) dans l'acétone (30 ml) on ajoute du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (25.7 mg, 0.0885 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On ajoute un excès d'une solution de KPF_6 au mélange. On ajoute de l'eau (30 ml) et on extrait la phase avec deux portions de DCM (30 ml). On évapore et on dissout dans un minimum d'acétonitrile pour précipité dans l'eau. On filtre avec célite et on récupère avec de l'acétonitrile. On évapore et on refait précipité dans de Et_2O . On filtre. On fait sécher sous vide. Masse obtenue : 55 mg (42%). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ ppm 93 (s, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 55 (s, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 44 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 32 (s, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 13.9 (d, $J = 7$ Hz, 1H, $\text{H}_{6''}$), 13.5 (s, 1H, $\text{H}_{2''}$), 9.2 (s, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 9.0 (d, $J = 6$ Hz, 1H, $\text{H}_{5''}$), 6.06 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3-

OCH_2), 5.29 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 4- OCH_2). MS-ESI : 1334.6 (MPF_6)⁺, 1234.7 ($M-PF_6 + CHO_2$)⁺, 594.8 ($M-2PF_6$)²⁺.

[Bis(4'-(3,4-didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (II-14b)

À une solution de 4'-(3,4 -didodécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (0.180 g, 0.265 mmol) dans l'acétone (30 ml) on ajoute du $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (25.7 mg, 0.0885 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On ajoute un excès d'une solution de KPF_6 au mélange. On ajoute de l'eau (30 ml) et on extrait la phase avec deux portions de DCM (30 ml). On évapore et on dissout dans un minimum d'acétonitrile pour précipité dans l'eau. On filtre avec célite et on récupère avec de l'acétonitrile. On évapore et on refait précipité dans de Et_2O . On filtre avec célite et on refait une ultime précipitation dans l'hexane. On filtre. On fait sécher sous vide. Masse obtenue : 103 mg (68%). ¹H NMR (400 MHz, CH_3CN) δ ppm 99 (s, 2H, $H_{6,6''}$), 55 (s, 2H, $H_{3,3''}$), 44 (s, 2H, $H_{3',5'}$), 32 (s, 2H, $H_{5,5''}$), 13.9 (s, 1H, $H_{6'''}$), 13.5 (s, 1H, $H_{2'''}$), 9.2 (s, 2H, $H_{4,4''}$), 9.0 (s, 1H, $H_{5'''}$), 6.06 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 3- OCH_2), 5.32 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 4- OCH_2). MS-ESI : 1559.9 ($M-PF_6$)⁺, 1459.9 ($M-PF_6 + CHO_2$)⁺, 706.9 ($M-2PF_6$).

[Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (II-14c)

À une solution de 4-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (300 mg, 0.380 mmol) dans un mélange de $CHCl_3/MeOH$ (30 ml) on ajoute du $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (45.2 mg, 0.190 mmol). On laisse agiter toute la nuit. La solution devient orange. On

évapore le solvant. Masse obtenue : 214 mg (66%). On fait un échange d'ion par du PF_6 en dissolvant le complexe dans le DCM et en ajoutant un excès de KPF_6 aqueux. On brasse le mélange. On extrait le sel de chlorure et l'excès de KPF_6 avec de l'eau. Masse obtenue : 214 mg (58%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 59 (s, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 50 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 34 (s, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 14.6 (s, 1H, $\text{H}_{6''}$), 14.0 (s, 1H, $\text{H}_{2''}$), 8.95 (s, 1H, $\text{H}_{5''}$), 8.50 (s, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 6.45 (s, 2H, 3- OCH_2), 4.82 (s, 2H, 4- OCH_2). MS-ESI : 819.0852 ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^{2+}$ (calc. 819.08327).

[Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (II-15)

À une solution de 4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (200 mg, 0.364 mmol) dans un mélange de CHCl_3 /EtOH (30 ml) on ajoute du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (43.1 mg, 0.182 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. Masse obtenue : 195mg (83%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) δ ppm 92 (s, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 55 (s, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 44 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 32 (s, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 14.2 (d, $J = 6$ Hz, 2H, $\text{H}_{2''},6''$), 9.37 (s, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 8.92 (d, $J = 6$ Hz, 2H, $\text{H}_{3''},5''$), 5.31 (t, $J = 6$ Hz, 2H). ESI-MS: Trouvé 578.8378 ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^{2+}$ (calc. 578.8379).

[Bis(4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-16)

À une solution de 4'-(3,4,5-triméthoxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (800 mg, 2.00 mmol) dans de l'éthanol (100 ml, 95%) on ajoute du $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (0.217g, 0.830 mmol) et du AgNO_3 . On chauffe à reflux pendant 6h. Une solution rouge apparaît. On filtre sous célite pour enlever le chlorure d'argent. On évapore le

solvant. Une colonne chromatographique sur silice est préparée avec un mélange d'acétonitrile/ KNO_3 sat, 10 :1. On échange le contre ion nitrate en contre ion PF_6 par une extraction avec un excès de NH_4PF_6 dans un mélange eau/acétonitrile avec l'ajout de DCM. On évapore le solvant et on redissous dans de l'acétonitrile. On précipite dans l'eau pour éliminer l'excès de sel. On filtre sur célite et on redissous dans de l'éther diéthylique. On filtre sur célite, on redissous dans de l'acétonitrile et on évapore. Masse obtenue : 0.47g (63%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 9.01 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.72 (d, $J = 8.17$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.98 (dt, $J = 7.89, 7.73, 1.50$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.45 (s, 2H, $\text{H}_{2'',6''}$), 7.21 (ddd, $J = 7.53, 5.58, 1.29$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 7.45 (m, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 4.11 (1, 6H, 3,5- OCH_3), 3.92 (s, 3H, 4- OCH_3).

[Bis(4'-(3,4,5-trioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Ru](PF_6)₂ (II-17a)

À une solution de 4'-(3,4,5-trioctyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (0.103 g, 0.148 mmol) dans l'éthanol (50 ml) on ajoute du $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (19.3 mg, 0.0743 mmol) et le AgNO_3 (41 mg, 0.24 mmol). On chauffe à reflux pendant une nuit. Une solution rouge apparaît. On filtre sous célite pour enlever le chlorure d'argent. On évapore le solvant. Une colonne chromatographique sur silice est préparée avec un mélange d'acétonitrile/ KNO_3 sat, 10 :1. On échange le contre ion nitrate en contre ion PF_6 par une extraction avec un excès de NH_4PF_6 dans un mélange eau/acétonitrile avec l'ajout de DCM. On recristallise dans le MeOH. Masse obtenue : 38 mg (29%). ESI-MS : trouvé 744.4394 ($\text{M}-2\text{PF}_6$)²⁺ (calculé 744.43856).

[Bis(4'-(3,4,5-tridodécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (II-17b)

À une solution de 4'-(3,4,5-tridodécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (0.111 g, 0.129 mmol) dans l'éthanol (50 ml) on ajoute du RuCl₃•XH₂O (16.8 mg, 0.0600 mmol) et le AgNO₃ (37.8 mg, 0.220 mmol). On chauffe à reflux pendant la nuit. Une solution rouge apparaît. On filtre sous celite pour enlever le chlorure d'argent. On évapore le solvant. Une colonne chromatographique sur silice est préparée avec un mélange d'acétonitrile/ KNO₃ sat, 10 :1. On échange le contre ion nitrate en contre ion PF₆ par une extraction avec un excès de NH₄PF₆ dans un mélange eau/acétonitrile avec du DCM. On recristallise dans le MeOH. Masse obtenue : 13 mg (5%). ESI-MS : trouvé 912.6285 (M-2PF₆)²⁺ (calculé 912.62636).

Références

1. Cargil Thompson, A. W. M. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 1.
2. Hofmeier, H.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373.
3. Morgan, G. T.; Burstall, F., *H. J. Chem. Soc.*, Abstr. **1932**, 20.
4. Morgan, G. Burstall, F., *H. J. Chem. Soc.*, Abstr. **1937**, 1649.
5. Jamison, D. L.; Guise, L. E. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1999.
6. Cooke, M. W. ; Wang, J.; Theobald, I; Hanan, G. S. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1721.
7. Kröhnke, F. *Synthesis* **1976**, 1.
8. Potts, K. T.; Keshavarz, K. M.; Tham, F. S.; Abruna, H. D.; Arana, C. *Inorg. Chem.* **1993**, 4450.
9. Masciello, L.; Potvin, P. G. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 209.
10. Vaduvescu, S., Potvin, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1763.
11. Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, *8*, 1251.
12. Chow, H. S.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Kulicke, K. J.; Tao, Y. *Dalton Trans.* **2005**, 236.
13. Thummel, R., P.; Yurngdon, J. *Inorg.Chem.* **1986**, *25*, 2527.
14. Hanan, G. S.; Volkmer, D., Lehn, J-M. *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1428.
15. Baker, A. T.; Goodwin, H. A. *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 207.
16. Craig, D. C.; Scudder, M. L.; McHale, W-A.; Goodwin, H. A. *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 1131.

17. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzanie, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1993**, *94*, 993.
18. Whittle, B.; Everest, N. S.; Howard, C. ; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2025.

Chapitre 3

Caractérisation pour identification de phase cristalline liquide des complexes mono, di et trialkoxyterpyridine

3.1 Introduction

La caractérisation des cristaux liquides est généralement fait par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), microscopie optique polarisé (POM) et diffraction des rayons-X (DRX). Pour les cristaux liquides thermotropes, les changements de phases sont dûs au changement de température.

3.2 Description des techniques

Premièrement, l'analyse thermogravimétrique (TGA) est utilisée pour déterminer la température maximale d'analyse au-delà de laquelle il y a dégradation de l'échantillon. On mesure ainsi la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La TGA a été effectuée sur un appareil Hi-Res TGA 2950 de TA instruments avec un plateau de platine sous atmosphère d'azote. Cette technique ne permet pas de savoir si un composé possède des phases cristallines liquides mais la stabilité du composé à haute température.

La microscopie optique est une des premières méthodes pour analyser les cristaux liquides. La microscopie est plus complexe que seulement d'utiliser le microscope avec des lentilles grossissantes. Il y a plusieurs façons d'utiliser le

microscope pour analyser un échantillon. La méthode la plus couramment utilisée pour l'étude des cristaux liquides est la transmission avec des polariseurs croisés. La méthode par transmission laisse passer la lumière au travers un premier polariseur qui polarise la lumière sur un plan avant de traverser l'échantillon. Ensuite, la lumière passe au travers un deuxième polariseur mais perpendiculaire au premier. Si l'échantillon ne possède pas de propriété pour dépolariser la lumière elle sera arrêtée par le deuxième polariseur et aucune lumière n'atteindra l'objectif. Les cristaux et les cristaux liquides qui ont une organisation moléculaire anisotrope (et tout autre matériau anisotrope, ex : polymères amorphes étirés) ont la capacité de faire dévier le plan de polarisation de la lumière, ils sont biréfringents (double réfraction). La biréfringence est la séparation de la lumière en deux composantes lorsqu'elle passe au travers d'un matériau. Le matériau possède ainsi deux indices de réfraction. On obtient un faisceau qui se propage rapidement (appelé ordinaire) et un faisceau qui se propage lentement (appelé extraordinaire). Les deux faisceaux ne sortent pas du matériau avec la même vitesse, donc ils ne sont plus en phase et la polarisation change. Le changement de polarisation permet à une partie de la lumière de passer le deuxième polariseur. Étant donné que l'orientation moléculaire d'un cristal liquide, a priori, n'est pas uniforme dans tout l'échantillon, on obtient différentes textures qui peuvent être attribuées à différentes mésophases. Ceci nous permet, en combinaison avec les observations sur la fluidité ou non de l'échantillon, de déterminer si on a bien un cristal liquide. Par contre, on peut obtenir la même texture pour plusieurs types de mésophases différentes. C'est donc une technique utile mais ne pouvant pas toujours déterminer avec exactitude la phase observée sans l'aide d'autres techniques.

L'analyse a été effectuée sur un microscope Zeiss avec une plaque chauffante Linkam 600. Les images ont été prises avec une caméra numérique Pixar.

La deuxième technique utilisée est l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Elle permet d'obtenir les températures de transition et leurs enthalpies (ΔH). Par exemple, pour une transition cristal-isotrope ou cristal-cristal liquide désordonné (ex : SmA, SmC, N), le ΔH est élevé (20-100 J/g).¹ Pour une transition cristal-cristal ou cristal liquide-isotrope, le ΔH est faible (1-5 J/g).¹ Un changement de phase dans les cristaux liquides (les cristaux également) donne lieu à une réorganisation des molécules qui résulte en une différence enthalpique (et également entropique, calculée à partir de ΔH car à toute transition de 1^{er} ordre, $\Delta G = 0$ donc $\Delta H = T\Delta S$) observable par DSC. L'enthalpie de la transition donne une idée de la réorganisation requise pour changer d'une phase à une autre. Les transitions ont été enregistrées sur une DSC TA Q2000 dans une coupelle d'aluminium avec quelques trous dans le couvercle pour prévenir du débordement par les cotés lorsque les composés devenaient liquides. Les données de DSC (et de TGA) sont traitées avec le logiciel *Universal Analysis* de TA Instruments.

La troisième technique est l'analyse par diffraction des rayons-X de poudre et de monocristaux. Cette technique permet l'obtention de l'information structurale sur les phases cristallines et cristallines liquides. Quantitativement, on peut obtenir des périodicités selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde (Cu $K\alpha$: 1.542 Å), d est la distance entre les plans de diffraction et θ est l'angle de diffraction. Ainsi pour les phases smectiques, on peut obtenir les épaisseurs lamellaires à partir des réflexions aux plus petits angles, tandis qu'on obtient des informations sur l'organisation moléculaire intralamellaire dans la région des grands angles. La détermination de l'organisation smectique ou colonnaire requiert la présence des ordres ($n = 1, 2, 3 \dots$) de diffraction supérieur à deux aux petits angles. Pour les phases smectiques, ces réflexions (harmoniques) présentent des distances réciproques dans un rapport de 1 : 2 : 3 : 4 : 5 ... etc. Pour les phases colonnaires hexagonale, ces rapports sont de 1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$... Pour les molécules organiques il est souvent difficile d'obtenir les harmoniques des ordres supérieurs alors que pour les métallomésogènes on peut en obtenir beaucoup plus. La raison principale est au « déplacement thermique des molécules qui rend flou la structure et, comme conséquence, le profile de densité électronique normal par rapport couche devient sinusoïdale. Pour les métaux, l'effet de flou est beaucoup moins prononcé car ils sont riches en électrons ».²

Les analyses de diffraction de poudre ont été effectuées sur un Bruker Discovery D8 GADDS avec une anode de Cu et un détecteur HI-STAR. Les graphiques en une dimension ont été obtenus en intégrant les données sur 360° (angles azimuthals) entre 0 et 25° (2 θ). Les distances ont été obtenues grâce au logiciel EVA de Bruker. L'analyse mono-cristallographique a été effectuée sur un Bruker Microstar Helios avec l'anode tournante FR591. La radiation $K\alpha$ du Cu de

1.542 Å à été utilisé sur les deux appareils. L'analyse monocristalline permet d'obtenir de l'information sur la structure cristalline.

3.3 Analyse Thermogravimétrique (TGA)

Chaque famille de complexes (complexe de fer, ruthénium et cobalt à 8, 12 et 16 chaînes de carbone) a été analysée par TGA. Pour la famille **II-14**, une analyse sur la vitesse de dégradation a été effectuée en plus. En analysant le thermogramme de **II-14c** (figure 3.1), on peut observer un début de perte de masse vers 150°C qui continue faiblement jusqu'à 300°C, où la perte de masse est de 0.06 mg ou 2.4%. La perte de masse s'accroît à partir de 300°C pour ralentir vers 400°C avec une perte de masse de 1.26 mg ou 52.6 %.

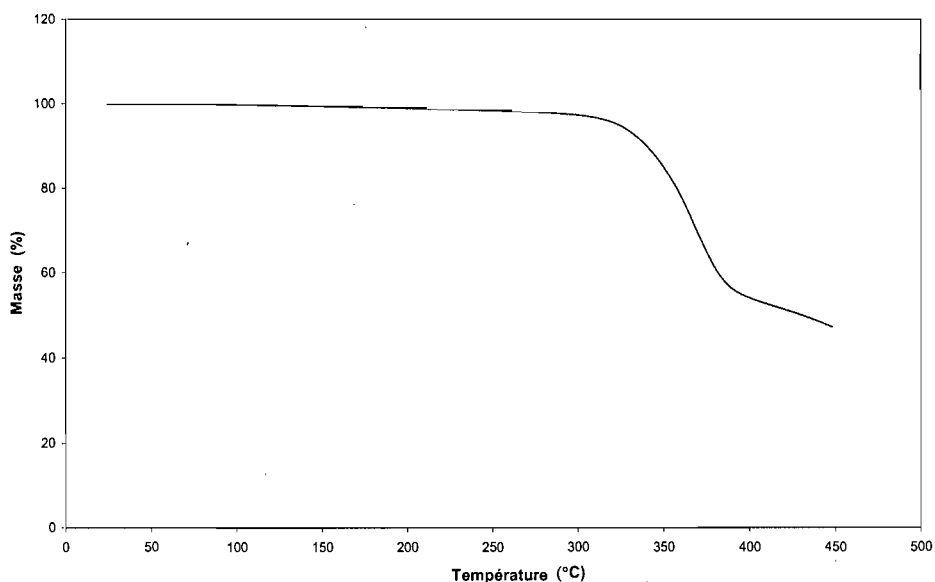


Figure 3.1 Thermogramme du complexe **II-14c**, [Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂

La faible perte de masse entre 150° et 300°C peut expliquer les problèmes survenus en DSC (voir partie 3.3). On a donc analysé plus en détail ce problème en faisant un thermogramme TGA isotherme. On a fait deux analyses, une température de 260°C, où on observe une faible perte de 0,6 mg (2%) (figure 3.2) et 290°C où on observe une perte beaucoup plus importante (figure 3.3). La perte à 260°C est linéaire (avec extrapolation de la droite) mais avec une plus faible pente que celle à 290°C. Une régression linéaire a été faite sur la perte à 290°C avec l'obtention d'un coefficient de corrélation de 0.9996 qui indique que le composé se décompose linéairement. La perte devrait être linéaire jusqu'à environ 50% de la masse. La masse perdue à 260°C est de 0.12 mg (4.17 %) après 180 minutes alors qu'elle est de 0.72 mg (21.82 %) à 290°C pour la même période.

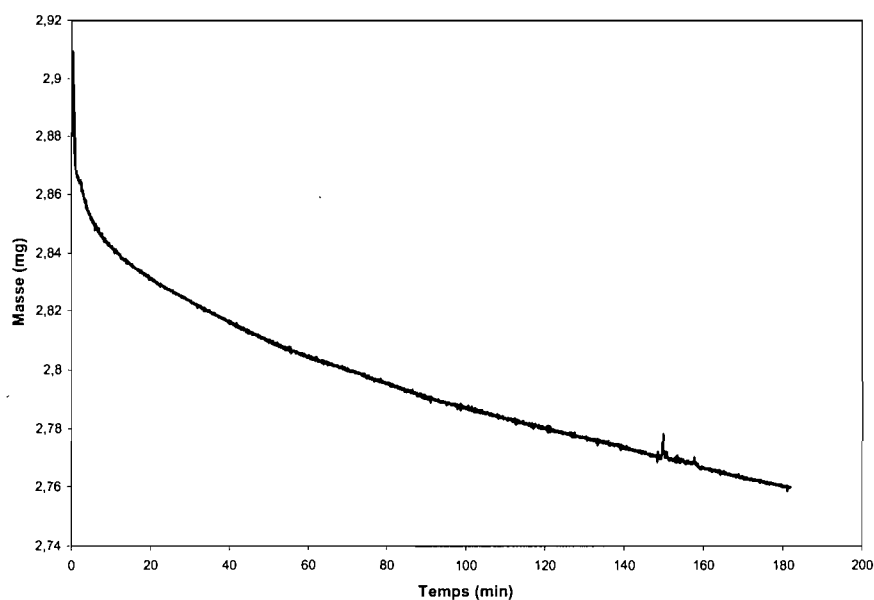


Figure 3.2 Perte de masse du complexe **II-14c**, [bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ à 260°C en fonction du temps.

La perte de 4.17 % est surprenante car il est difficile d'en trouver la cause. Une des possibilités est la décomposition lente du contre ion PF_6^- en F^- et PF_5 qui est volatile. Il resterait ainsi le fluorure comme contre-anion.

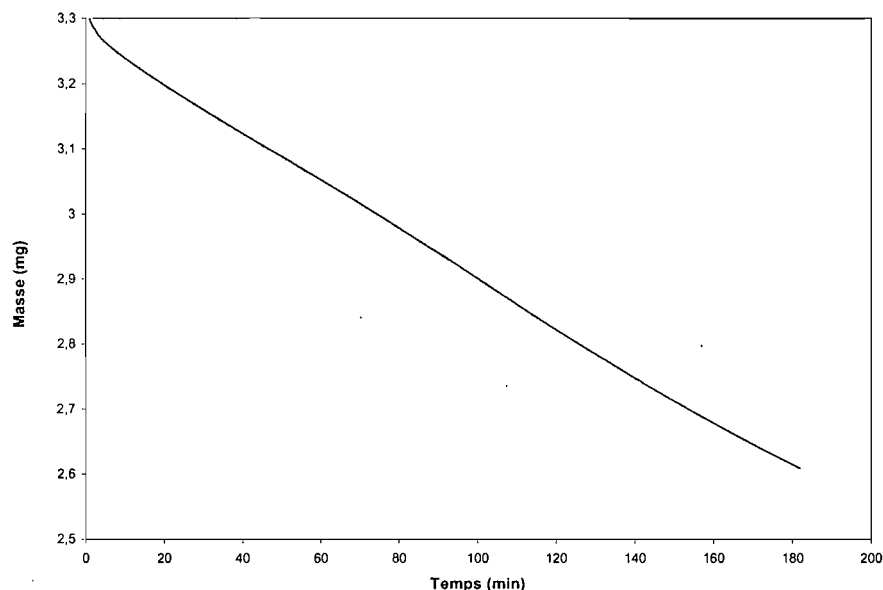


Figure 3.3 Thermogramme du complexe **II-14c**, [Bis(4'-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ à 290°C en fonction du temps.

La stabilité des complexes avec d'autres métaux (Fe, Ru, Co) et le même ligand a aussi été vérifiée. Les thermogrammes sont présentés dans la figure 3.4. Premièrement, ils sont tous stables jusqu'à 300°C. Leur perte de masse de 35°C à 300°C est respectivement de 0.21 mg (5.6%) pour le ruthénium, 0.07 mg (1.7%) pour le fer et de 0.04 mg (0.9%) pour le cobalt. Aux températures plus élevées, la perte est beaucoup plus importante, avec deux plages de pertes successives de 0.32 mg (8.4%) et de 0.83 mg (2.21%) pour le ruthénium entre 300°C et 390°C, une perte de 2.26 mg (57.5%) pour le fer entre 300°C et 395°C et une perte de 2.59 mg (51.9%) pour le cobalt entre 300° et 405°C. Donc les complexes métalliques de fer, cobalt et

ruthénium avec des fonctions alkoxy sont stables jusqu'à des températures de 300°C, à partir desquelles ils commencent à se décomposer.

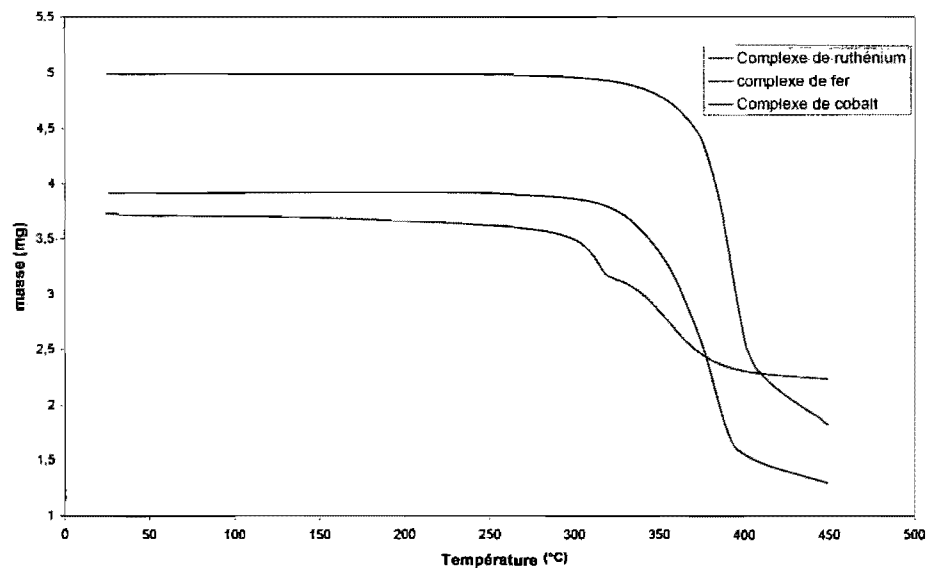


Figure 3.4 Thermogramme des complexes de ruthénium (II-11), fer (II-13) et cobalt (II-15) à partir du ligand 4'(4-hexadécylphényl)terpy.

3.4 Microscopie à lumière polarisée (POM)

Des analyses par microscopie à lumière polarisée ont d'abord été entreprises sur les ligands II-7a-c, II-8a-c et II-9. Elles n'ont montré aucune transition vers une phase cristal liquide, mais passent de cristal directement à l'état isotrope vers 80-100°C. Par contre, les complexes de ruthénium avec trois chaînes (II-17a et II-17b) passent de cristallin à un solide mou vers 180°C (découvert en appliquant de la pression lors de l'analyse POM) et ensuite à l'isotrope vers 200°C. Le solide mou est biréfringent, mais n'a pas de texture précise. En refroidissant de l'état isotrope, ces complexes restent toujours noir sous la lumière polarisée (non biréfringent) et semble se vitrifier. Il importe de noter que ces données sont vraisemblablement affectées par

le fait que les composés **II-17a** et **II-17b** n'ont pas été obtenus avec une bonne pureté. La synthèse et caractérisation des complexes avec 6 chaînes de carbone ne s'est pas poursuivie dû à une trop grande difficulté de synthèse. Les complexes de fer et de ruthénium du dialkoxyphénylterpy (complexes **II-10a-c**, **II-12a-c**) passent directement de l'état cristallin à l'isotrope vers 275°C (liquide assez instable, il semble se décomposer car il y a changement de couleur vers le noir). Le composé **II-12a** ne change pas de phase du tout (c.-à-d. reste cristallin) jusqu'à 300°C, la limite supérieure ayant été définie par TGA (section 3.1). Pour le cobalt, les composés à courte chaîne **II-14a** et **II-14b** passent directement vers la phase isotrope qui est instable vers 280°C (dégradation observée par TGA). Seul le composé **II-14c** avec les chaînes hexadécyle donne une phase cristalline liquide clairement définie (figure 3.5). Le ramollissement du cristal vers 120-140°C en chauffant et en mettant une pression sur l'échantillon avec une paire de pince est une première indication qu'il y a changement de phase. L'échantillon ne retrouve pas sa forme originale lorsqu'on arrête la pression ou si on refroidit. Avec la pression, l'échantillon s'étale bien entre les deux lames de verres. Il devient isotrope à 250°C.

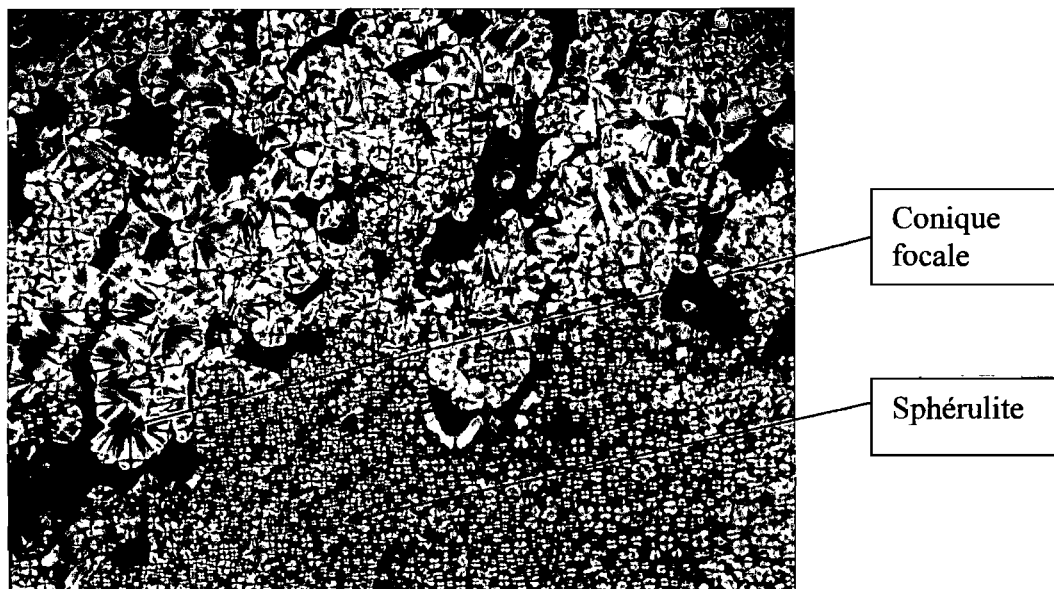


Figure 3.5. Phase cristal liquide obtenue pour le complexe $[\text{bis}(3,4\text{-dioctyloxyphénylterpy})\text{Co}](\text{PF}_6)_2$ obtenue à 240°C pour la première chauffe.

La texture a été obtenue à 248°C lors de la première chauffe est montré sur la figure 3.5. On obtient des sphérulites qui grossissent pour donner la texture appelée conique focale en éventail. Les coniques focales semblent toujours en mouvement, revenant vers l'isotrope ou redevenant des coniques focales. La texture conique focale caractérise surtout les phases smectiques A, B et C et des phases colonnaires. La structure octaédrique du complexe donne deux terpyridine perpendiculaire l'un par rapport à l'autre ce qui rend la phase colonnaire impossible. On peut émettre l'hypothèse qu'on a une phase smectique A ou C.

Les complexes **II-11**, **II-13** et **II-15** avec le ligand 4'-(4'''-hexadecyloxyphényl)terpy ont été synthétisés pour faire une comparaison directe avec les complexes de fer⁴ et cobalt^{5,6} qui ont des propriétés de cristaux liquides. Malheureusement, aucune propriété cristal liquide n'a été détectée sur ces composés.

Ils décomposent vers 300°C sans fondre. Si on compare le composé de fer que Hayami et al.⁴ ont analysé qui comporte un phényle de moins, ils obtiennent une température de fusion de 292°C alors que nous obtenons que de la décomposition. Pour le cobalt,⁵ ils obtiennent une transition de phase de cristal ou cristal liquide vers l'isotrope à 239°C alors que nous obtenons la même transition vers 325°C. L'augmentation de 86°C sur la température de transition peut être liée aux interactions π dans le complexe avec des phenylterpy.

3.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse DSC a été effectuée sur l'ensemble des complexes avec comme seule exception des complexes **II-10b-c**. Le complexe **II-14c** a été analysé en premier car les analyses POM indiquent qu'il donne une phase cristal liquide. Les thermogrammes DSC de ce complexe sont montrés dans la figure 3.6. On peut remarquer que pour le premier chauffage de l'échantillon il y a une première transition assez large qui commence à 117°C vers un maximum à 125°C ($\Delta H = 92$ kJ/mol), alors que sur les deuxième et troisième chauffes, on obtient une transition étroite avec un maximum de 68°C ($\Delta H = 49$ et 48 kJ/mol). La différence peut être attribuable à une morphologie cristalline différente lors du départ (évaporation du solvant) que lorsqu'on l'obtient à partir de l'état fondu. En refroidissement, on obtient une transition à 61°C ($\Delta H = 48$ kJ/mol) qui est reproductible. Le début de la transition étroite est semblable en refroidissement et en chauffe (66 °C pour la chauffe et 61°C pour le refroidissement, il y a une légère hystérésis entre le deux). La transition large

autour de 120-125°C concorde assez bien avec la plage de 120-140°C observée par POM pour la première transition.

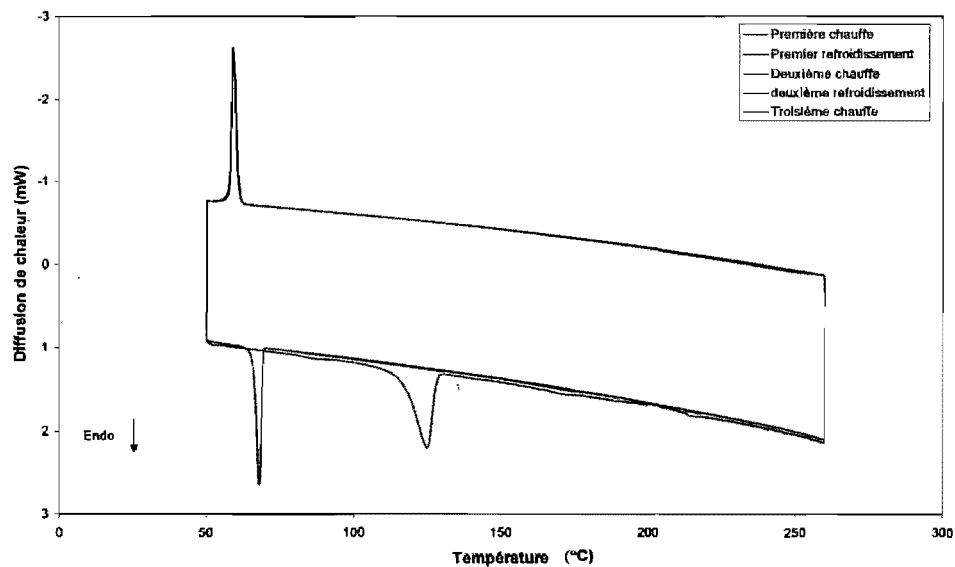


Figure 3.6 DSC du complexe II-14c. Le taux de chauffe est de 2°C/min.

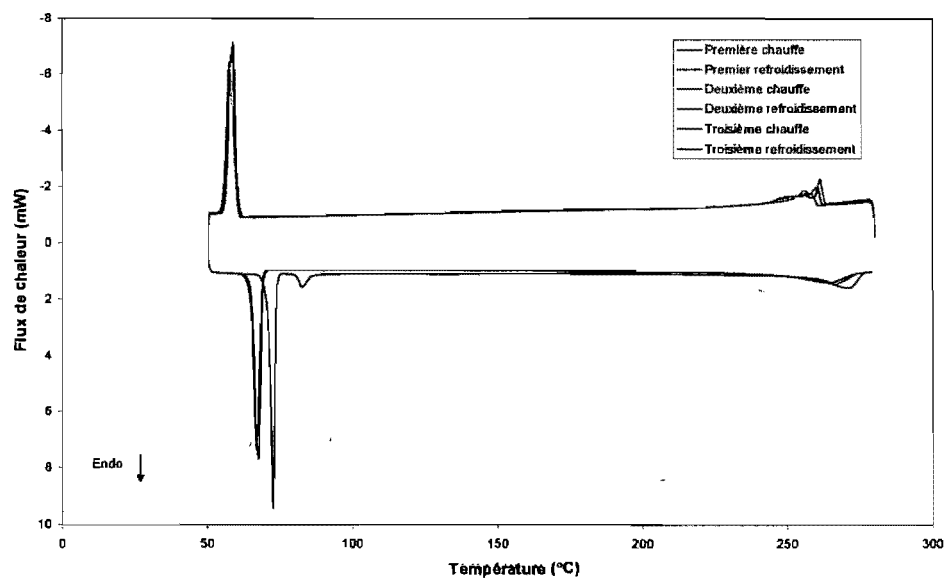


Figure 3.7 Deuxième série de DSC du complexe II-14c, une semaine après la série dans Figure 3.6. Taux de chauffe de 10°C/min.

Avec la confirmation qu'il y a une phase cristal liquide à basse température, on a refait la DSC avec le même échantillon jusqu'à 280°C pour voir si l'on peut détecter la transition vers la phase isotrope (figure 3.7 à vitesse plus élevée). On remarque qu'il y a deux transitions à basse température durant la première chauffe. La première débute à 71°C (44 kJ/mol) et l'autre à 91°C (4 kJ/mol). Le refroidissement et les autres cycles de chauffe nous redonnent les mêmes transitions à basse température (61°C) que celles observées dans la figure 3.3. La température des deux pics se situe entre la température de transition de la toute première chauffe (117°C, figure 3.3) et celle après que l'échantillon soit re-chauffé pour une deuxième fois. Il est possible que ce que nous observons soit la transformation lente d'une structure cristalline vers une autre à température de la pièce. Entre la première mesure de DSC (figure 3.3) et la deuxième (figure 3.4) il s'est passé une semaine. Ainsi lors de la première analyse, la transition n'est pas due à l'évaporation du solvant mais à une autre morphologie cristalline. On aurait ainsi une transition entre deux types d'arrangement cristallin.

À haute température, on observe la transition de la phase cristal liquide à l'isotrope qui a lieu dans la même plage de température que celle observée par POM. Le pic est large et très peu intense. Il commence à 252°C pour donner un maximum à 266°C. Ces caractéristiques expliquent le fait qu'on ne l'observe pas sur la première analyse dans la figure 3.6 où la chauffe s'est arrêtée à 260°C. Le pic de

refroidissement est plus intense et abrupte, donnant des petites bosses. La cause pourrait être un début de décomposition.

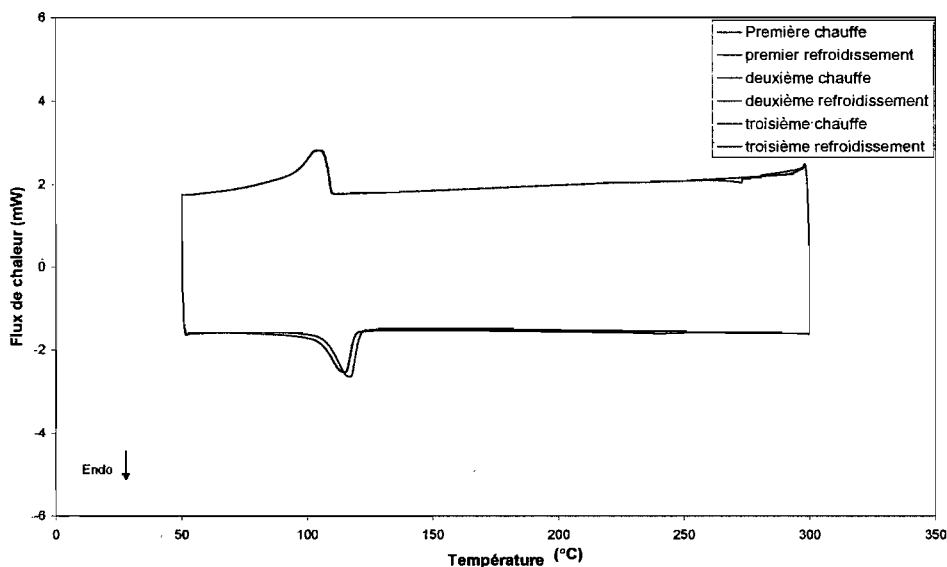


Figure 3.8 Analyse DSC du complexe II-13. Taux de chauffe à 10°C/min.

Les complexes à une chaîne aliphatique (complexes II-11, II-13 et II-15) ont également été analysés. Le complexe de ruthénium ne compte aucune transition entre 50°C et 300°C. Les complexes de fer et de cobalt possèdent une transition en chauffe et en refroidissement (figure 3.8 et 3.9). La transition du complexe de fer en chauffe se situe à 106°C ($\Delta H = 14$ kJ/mol) et à 110°C (14 kJ/mol) alors qu'on obtient 115°C ($\Delta H = 14$ kJ/mol) en chauffe et 113°C ($\Delta H = 14$ kJ/mol) pour le complexe de cobalt. La transition se répète sur 3 cycles chauffe/refroidissement. L'absence de texture type en POM et la faible amplitude des transitions laissent présager que ce n'est pas un changement de phase cristal-mésogène mais cristal-cristal. L'absence complète de transition pour le ruthénium est à remarquer. Malgré la ressemblance des complexes,

il se peut que cette transition ne soit commune qu'à la première rangée des métaux de transition.

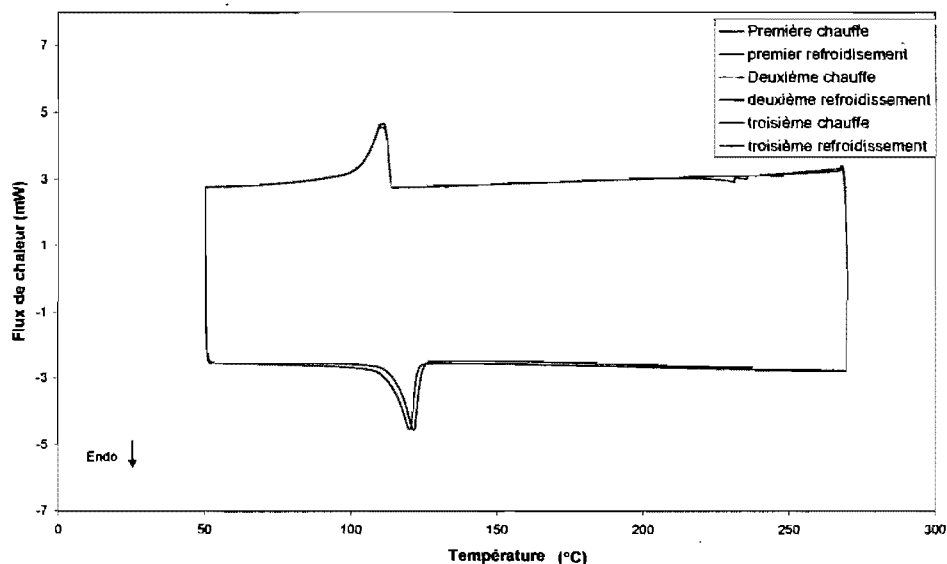


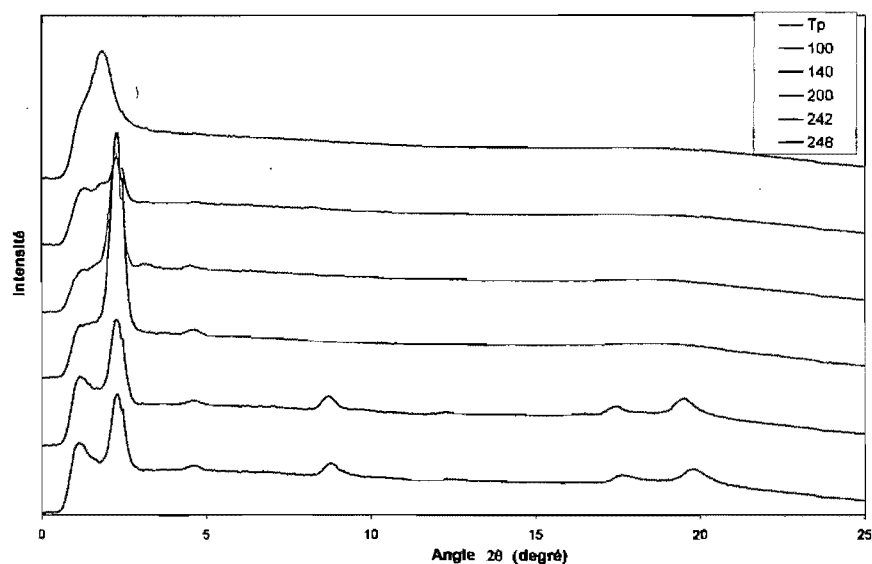
Figure 3.9 Analyse DSC du complexe II-15. Taux de chauffe à 10°C/min.

3.6 Analyse par diffraction des rayons-X

Plusieurs complexes ont été analysés en diffraction des rayons-x de poudre pour tenter d'obtenir de l'information précise sur l'arrangement moléculaire (cristallin et cristal liquide) selon le nombre et la longueur des chaînes alkyle et selon le métal. Le seul complexe qui démontre des propriétés cristal liquide est le $[(\text{dioctyloxyphénylterpy})\text{Co}] (\text{PF}_6)_2$ (II-14c). La diffraction des rayon-x de poudre de ce complexe a été faite pour connaître le type de phase. Les diffractogrammes obtenues à différentes températures sont montrés dans la figure 3.10. Les distances de Bragg définie dans l'équation 3.1 correspondant aux pics observés sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Distances de Bragg correspondant aux pics de diffraction rayons-X du complexe II-14c.

Température en °C	Distance en Å					
	38.1	-	19.1	10.0	5.01	4.47
25	38.1	-	19.1	10.0	5.01	4.47
100	38.5	-	19.1	10.1	5.09	4.54
140	38.5	-	19.1	-	-	4.62
200	39.31	27.5	19.6	-	-	4.80
242	39.5	-	-	-	-	4.89
248	47.9	-	-	-	-	-

**Figure 3.10** Diffraction rayons-X de poudre du complexe II-14c de l'état solide à l'état isotrope.

À basse température (25°C et 100°C), il y a une réflexion assez intense à 38 Å et une deuxième réflexion faible à 19 Å. Leur rapport 2 :1 suggère qu'il s'agit du 1^{ier} et 2^{ième} ordres de réflexion pour un organisation lamellaire (smectique). Le pic à 10 Å pourrait correspondre à $n = 4$ (donc on n'observerait pas l'ordre 3), mais pourrait aussi être relié à une autre périodicité dans l'organisation. Par exemple, les réflexions

de 10 Å et 5 Å pourraient indiquer un autre plan plus petit dans l'organisation. Les deux réflexions aux grands angles (5.0 et 4.5 Å) pourrait aussi être indicatif d'une structure cristalline de type CrE.

Les diffractogrammes obtenus à 140 et 200°C montrent les mêmes réflexions à 38 et 19 Å, mais simplement un halo large aux grands angles, ce qui est cohérent avec les phases cristal liquide SmA et SmC.

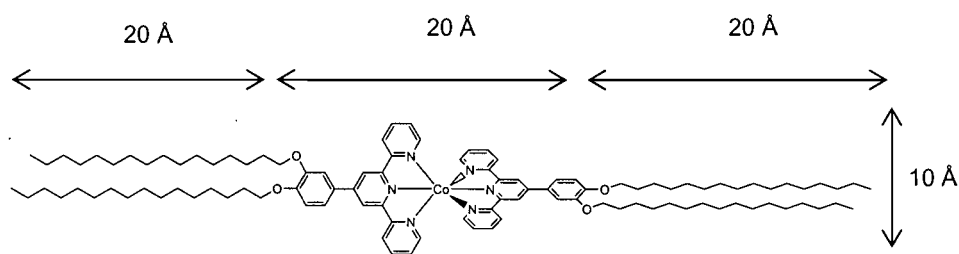


Figure 3.11 Longueur du complexe II-14c.

Si on prend la longueur de la molécule au complet (figure 3.11), on obtient une longueur de 60 Å, ce qui ne correspond à aucun pic de diffraction obtenue. Par contre, un empilement des chaînes latérales complètement interdigité (figure 3.12) donnerait une distance de 40 Å qui est proche de la distance de 38 Å obtenue pour le 1^{er} ordre. Cet arrangement correspond à une phase lamellaire simple avec les molécules orientées en moyenne le long de la normale aux plans. En augmentant la température dans la phase cristal liquide, la périodicité change très peu (39.5 Å pour 242°C). On peut conclure qu'il s'agit donc d'une mésophase SmA monocouche. On obtient finalement une distance de 47.9 Å pour un pic très élargi à 248°C, qui est dans la phase isotrope. La structure perd un peu de sa cohésion, et l'interdigitation est moins importante. Cette analyse avec la combinaison des autres données (POM et

DSC) permet de confirmer la transition entre deux phases et nous proposons les transitions suivantes :

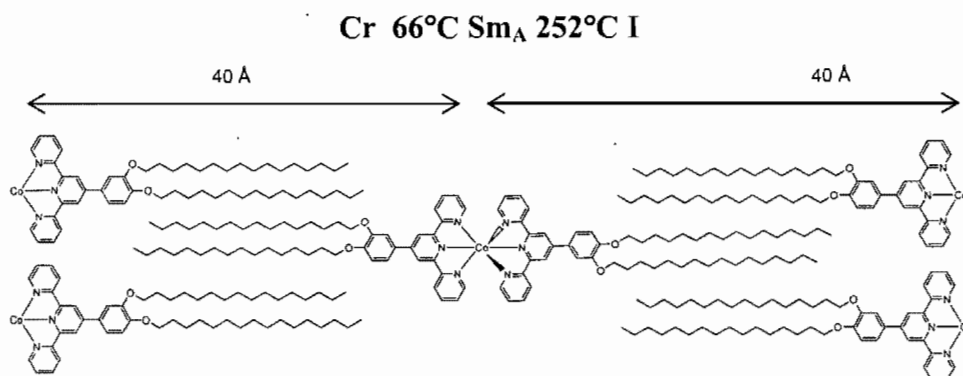


Figure 3.12 Distances du complexe II-14c lorsque les chaînes sont interdigitées.

Tableau 3.2 Données cristallographiques du complexe II-13 et II-14a.

	II-13	II-14a
Formule	C ₇₄ H ₉₄ B ₂ F ₈ Fe N ₆ O ₂	C ₇₄ H ₉₄ Co F ₁₂ N ₆ O ₄ P ₂
Masse moléculaire	1329.02	1480.42
λ	1.54178Å	1.54178Å
Système cristalin	Triclinic	Triclinic
Groupe d'espace	P-1	P-1
a[Å]	8.8756(10)	15.830(3)
b[Å]	11.2673(12)	22.229(4)
c[Å]	34.860(4)	23.278(4)
α [°]	91.654(5)	67.382(11)
β [°]	90.045(7)	87.413(12)
γ [°]	106.387(5)	73.045(11)
V[Å ³]	3343.0(6)	7212(2)
Z	2	4
Dimension [mm]	0.14 x 0.13 x 0.02	0.32 x 0.12 x 0.08
Couleur	Violet	Orange
ρ [g cm ⁻³]	1.320	1.363
Réflexions total collectés	51930	59047
Réflexions uniques	10479	10267
Goof sur F ²	1.080	1.200
R ₁	0.0861	0.1168
wR ₂	0.2405	0.3423
data/restraint/paramètres	10479 / 0 / 840	10267/1540/1783

L'obtention des monocristaux permet d'obtenir des informations plus complètes sur la structure cristalline, mais nos produits se cristallisent difficilement

en monocristaux. On a réussi à obtenir un monocristal pour le complexe $[(4'(4\text{-hexadécyloxyphényl)terpy})\text{Fe}](\text{BF}_4)_2$ (**II-13**) et le complexe $[(4'(3,4\text{-decyloxyphényl)terpy})\text{Co}](\text{PF}_6)_2$ (**II-14a**). Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau 3.2 (voir annexe pour les données complètes).

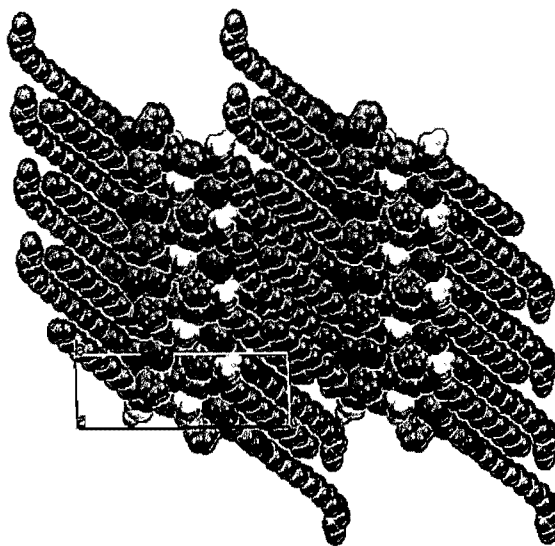


Figure 3.13 Empilement du complexe **II-13** vue selon l'axe *a* (perpendiculaire au plan du papier).

Selon les axes de la maille, on peut observer que l'empilement des molécules est incliné par rapport à la normale des lamelles (figure 3.13). La distance selon l'axe *c* de la maille donne 34.86 Å et correspond à la distance entre chaque plan des chaînes interdigitées. On peut aisément transposer cette distance au complexe **II-14c**, qui a une distance de 39 Å selon la diffraction des rayons-x de poudre. Lorsqu'on regarde l'empilement des molécules du complexe **II-13** d'un autre angle (figure 3.14), on peut voir que les complexes de fer forment un « sandwich » avec les contre-ions de tétrafluoroborate. On obtient une alternance entre une couche de molécule et une

couche de contre-ions. La distance entre les contres-ions en « sandwich » est de 8.88 Å. Cette distance similaire que celle entre deux cobalt de complexe voisin et également la même que l'axe a de la maille. Un spectre de poudre théorique du complexe II-13 (voire annexe) obtenue avec la structure monocristalline peut aider à la comparaison. Le pic le plus intense dans le spectre de poudre à 39 Å n'apparaît pas dans le spectre théorique mais il s'agit probablement du pic principal des plans smectiques. Les autres pics (tableaux 3.3) à 11.7 Å, 9.88 Å et 8.45 Å se comparent à ceux du spectre de poudre théorique (la largeur des pics obtenue donne une erreur non négligeable). Malgré le fait qu'on utilise un complexe de fer pour aider à expliquer un complexe de cobalt, les deux complexes donnent un empilement similaire et ont la même géométrie octaédrique.

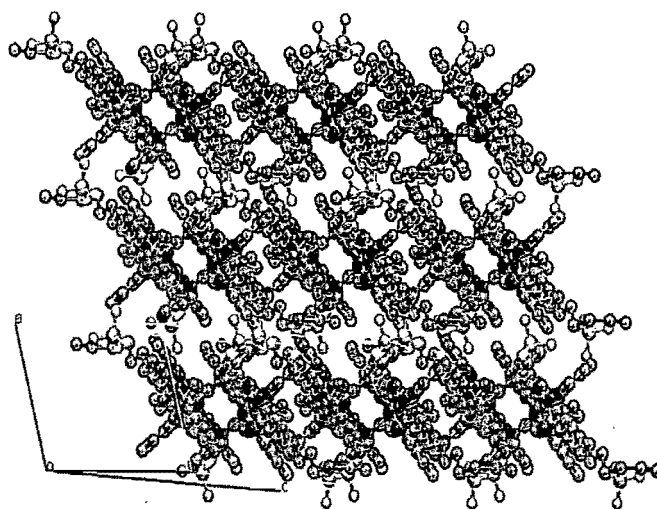


Figure 3.14 Vue du complexe II-13c selon l'empilement en alternance du complexe et du contre ion.

Lors de l'analyse POM (section 3.2), on a comparé une série de complexes (complexe II-11, II-13 et II-15) avec le résultat du groupe de Hayami *et al.*^{2,3,4}. On a

remarqué l'absence d'une mésophase dans nos complexes alors qu'ils en obtenaient. Avec la structure cristalline on peut comparer directement les deux complexes de fer soit le complexe **II-13c** [(4'(4-hexadécyloxyphényl)terpy)Fe](BF₄)₂ et leur complexe de fer ([hexadécyloxyterpy)Fe](BF₄)₂). On croit que l'ajout d'un groupement phényle en plus sur la terpyridine augmente de beaucoup l'empilement π . En comparant les deux structures (figure 3.15), effectivement il y a de l'empilement π sur les deux structures mais si on forme des plans (x, y, z et 1-x, 1-y, 1-z) centrés sur la pyridine du centre pour ainsi donner l'empilement avec l'autre complexe on peut avoir la distance entre les interactions. Pour leurs complexes, on a obtenu une distance de 3.42 Å entre les plans. Pour les nôtres, on a obtenue une distance de 2.81 Å, soit une différence de 0.61 Å de plus court pour notre complexe, ce qui milite assez fortement en faveur d'une interaction π plus forte. Les auteurs ne mentionnent pas non plus la présence de plan alterné de contre anion/complexe, ce qui pourrait être un facteur dans l'absence de phase cristal liquide dans notre cas.

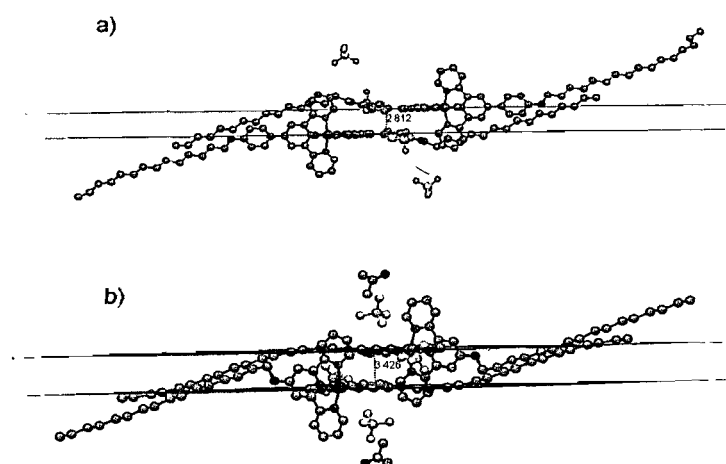


Figure 3.15 a) Complexe **II-13**, b) complexe [(hexadécyloxyterpy)Fe](BF₄)₂.²

Les données pour le complexe II-14a sont résumées dans le tableau 3.2. La structure a été assez difficile à résoudre comme le démontre le coefficient $R_1 = 0.1168$ et le $R_2 = 0.3423$. En fait les chaînes alkyles se sont avérées très désordonnées. On peut voir dans la figure 3.16 que les chaînes vont dans toutes les directions. Il est possible que les chaînes soient un peu trop courtes et que les interactions de van der Waals soient minoritaires par rapport à l'empilement π et aux interactions électrostatiques. Ainsi, la force motrice de la cristallisation est l'empilement π qui donne un empilement serré. Le peu d'espace qui reste est occupé par les chaînes qui prennent des configurations hétéroclites. Le désordre serait engendré par les multiples configurations possibles que peuvent avoir les chaînes qui n'a pas assez d'espace pour prendre la configuration en zigzag plus stable.

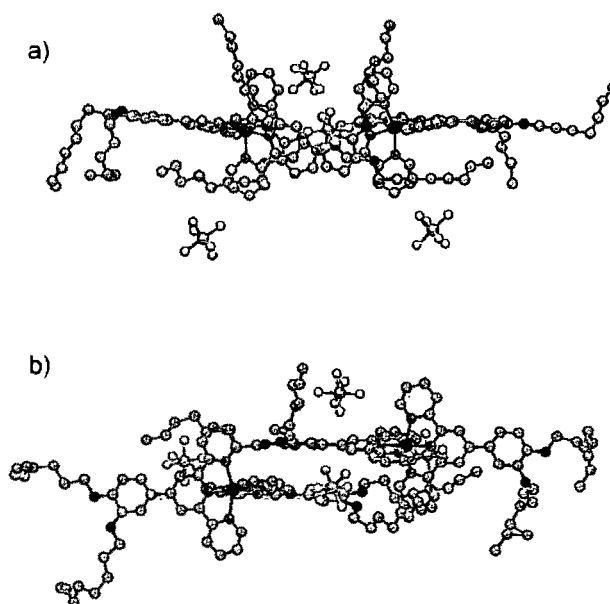


Figure 3.16 Le complexe II-14a : a) vue de l'Axe a, b) vue de l'axe c.

La diffraction de poudre a également été faite sur plusieurs autres complexes pour comparer la structure selon la nature du métal et du ligand (une ou deux chaînes par ligand). Ainsi on a comparé les structures des métaux fer, cobalt et ruthénium avec le ligand dioctyloxyphénylterpy (voir figure 3.18) et le ligand hexadecyloxyphénylterpy (figure 3.19). Les distances des pics sont compilées dans le tableau 3.3. Avec le ligand dioctyloxyphénylterpy, il y a quelques ressemblances entre les spectres. Il est fort probable que, comme vu avec l'analyse structurale du complexe de cobalt, les chaînes ne sont pas assez longues et que l'empilement change selon le métal. Tous les diffractogrammes ont été obtenus à température de la pièce avec des échantillons frais. Un point intéressant est que le complexe de fer semble posséder certaines distances (voir tableau 3.3) qui sont communes avec le cobalt et le ruthénium. Par exemple la distance de 10.2 et 9.05 Å pour le complexe **II-11** de ruthénium, 11.7 et 9.88 Å pour le complexe **II-13** de fer et 11.7 et 9.91 Å pour le cobalt **II-15**.

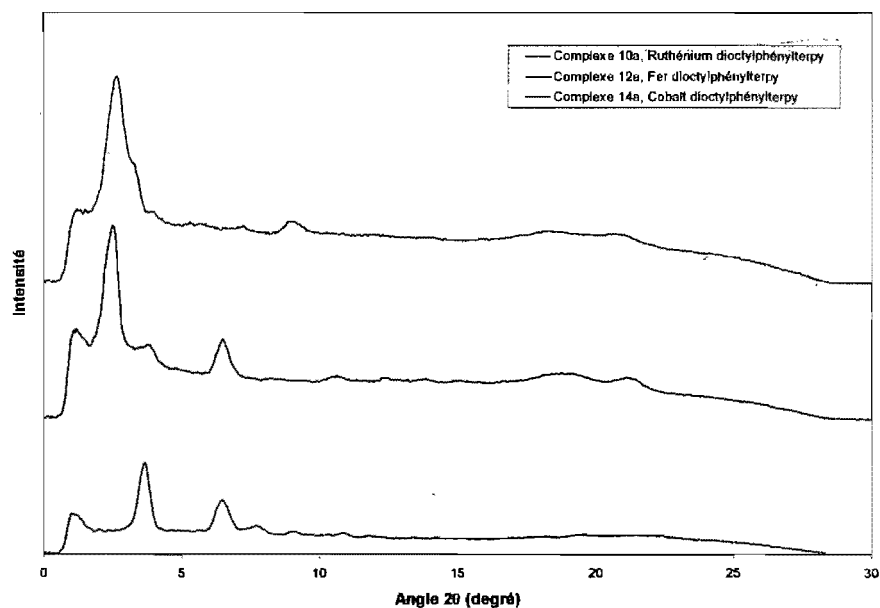


Figure 3.17 Spectre 1D des rayons-X de poudre des complexes métalliques avec le ligand 4'-(4-dioctylphényl)terpyridine. Les mesures ont été effectuées à la température de la pièce.

Tableau 3.3 Distances de Bragg correspondant aux pics obtenus avec les complexes de ruthénium, fer et cobalt.

Composé	Distance en Å					
II-10a	24.3	-	13.6	11.4	9.77	-
II-12a	36.2	23.2	13.6	8.32	4.73	4.18
II-14a	32.9	22.8	-	9.76	4.89	4.25
II-11	20.5	10.2	9.05	7.70	3.94	-
II-13	38.2	11.7	9.88	8.49	4.13	-
II-15	38.0	11.7	9.91	8.44	4.14	-

Pour les complexes **II-11**, **II-13** et **II-15** (figure 3.18) il y a une forte ressemblance entre le diffractogramme du fer et du cobalt. On peut observer des pics presque aux mêmes endroits (tableau 3.3). Il y a donc une grande possibilité qu'il y ait une différence dans la structure entre les métaux de la première rangée et ceux de la deuxième rangée. Cette différence a également été remarquée dans les analyses DSC de la section 3.4.

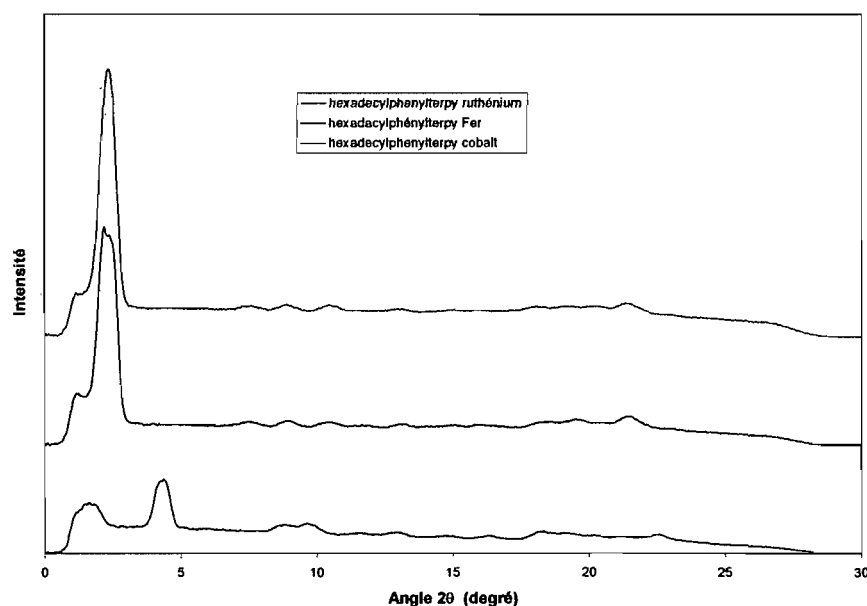


Figure 3.18 Diffractogrammes 1D des rayons-X de poudre des complexes métalliques avec le ligand 4'-(4-hexadecyloxyphényl)terpy. Les mesures ont été effectuées à la température de la pièce.

Références

1. Collings, P. J. ; Hird, M. *Introduction to liquid crystal chemistry and physics*; Taylor and Francis: London, Philadelphia, 1997; Chapitre 9.
2. *Metallomesogens* ; Serrano, J. L., Ed ; VCH : New York, 1996; Chapitre 9.
3. Dierking, I.; *Textures of liquid crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Chapitres 7 et 11.
4. Hayami, S.; Danjobara, K.; Shigeyoshi, Y.; Inoue, K.; Ogawa, Y.; Maeda, Y. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 506.
5. Hayami, S.; Shigeyoshi, Y.; Akita, M.; Inoue, K.; Kato, K.; Osaka, K.; Takata, M.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Maeda, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4899.
6. Hayami, S.; Moriyama, R.; Shigeyoshi, Y.; Kawajiri, R.; Mitani, T.; Akita, M.; Inoue, K.; Maeda, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7295.

Chapitre 4

Le groupe fonctionnel amide disubstitué : Vers de nouveaux cristaux liquides?

4.1 Synthèse

Dans le chapitre précédent, on a vu que très peu des composés étudiés comportent des propriétés cristaux liquides, car les températures de fusion des phases cristallines sont trop élevées dû à des empilements π plus fort. Une façon possible de contrer ce problème est d'augmenter le nombre de chaînes alkyles dans le complexe. La synthèse des composés phényl-terpyridine avec trois chaînes pose des difficultés synthétiques, mais il est possible de porter le nombre de chaînes à deux par groupe fonctionnel en utilisant un groupement amide qui sera doublement substitué par des chaînes alkyles à la place du lien éther. La synthèse se fera sur un phénylterpyridine, directement sur la terpyridine ou sur un phénylterpyridine mais avec deux amides au lieu de un. On a également fait la synthèse de bipyridine avec des groupements amides pour obtenir plus de chaînes alkyles. La bipyridine étant un ligand bidentate au lieu de tridentate permettra d'obtenir une géométrie différente de la terpyridine.

Pour augmenter le nombre de chaînes sur la terpyridine, on a utilisé un groupement amide qu'on place soit directement sur la terpyridine en position 4' (schéma 4.1) ou sur un 4'phénylterpyridine en position 4'', ou 3'' et 5'' pour un diamide (schéma 4.2 et 4.3). Tous les amides sont obtenus en synthétisant un chlorure d'acide suivi de l'attaque d'une amine sur ce chlorure d'acide. L'amide en

position 4''' est plutôt facile à synthétiser. C'est la synthèse classique en une étape avec le 4-carboxybenzaldéhyde pour faire la terpy suivi de la formation de l'amide avec le chlorure de thionyle et l'amine. Le groupement amide est obtenu en oxydant une 4'-furylterpyridine avec du permanganate de potassium en milieu alcalin.

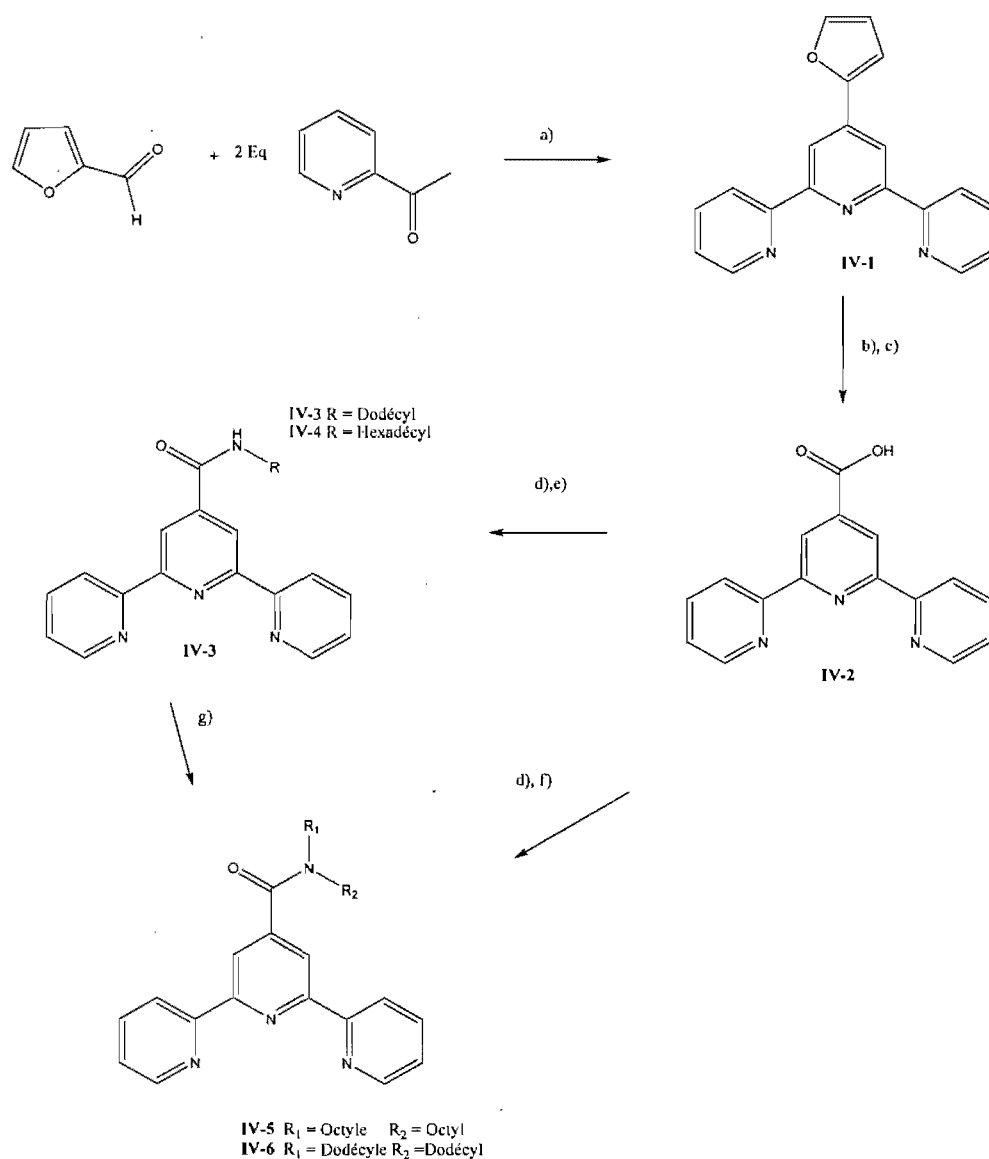


Schéma 4.1. a) NH₄OH, KOH 5eq., EtOH b) KMnO₄, NaOH, H₂O c) HCl d) SOCl₂, reflux e) Alkylamine, DCM sec f) dioctylamine, DCM sec g) NaH, Bromoalkyl, THF sec.

Le diamide est une synthèse plus complexe car la 3,5-dicarboxybenzaldéhyde n'est pas disponible commercialement. On a alors suivi la littérature¹ pour obtenir l'alcool qu'on a ensuite oxydé à l'aldéhyde avec du pyridinium chlorochromate ou de l'oxyde de manganèse. La terpyridine a été obtenue en utilisant la réaction à l'état solide², c'est-à-dire qu'on place l'aldéhyde et l'acétylpyridine avec du KOH et on mélange le tout avec un pilon et un mortier pour obtenir la dicétone. Après on ferme le cycle avec de l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique.

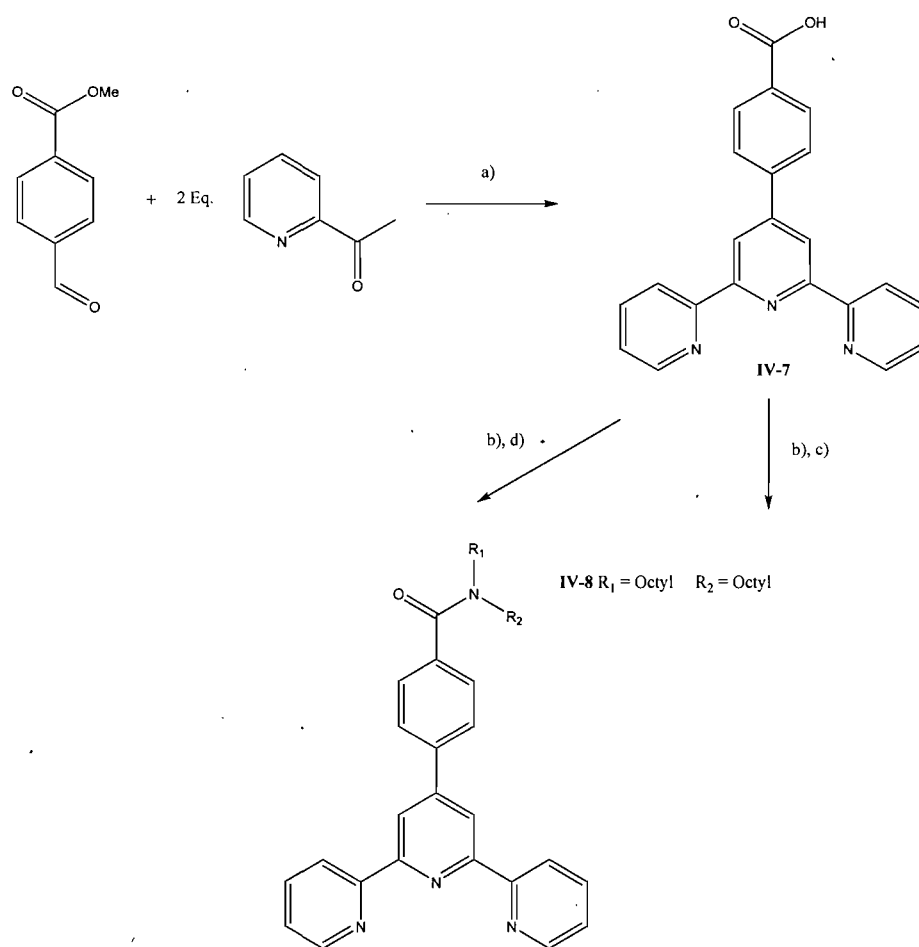


Schéma 4.2 a) KOH, NH₄OH, ETOH, r.t b) SOCl₂, reflux c) Alkylamine, DCM ou 1,2-dichloroéthane r.t d) Diocylamine, DCM, r.t

La réaction a également été effectuée en une seule étape (voir chapitre deux) avec des rendements légèrement supérieurs (56% vs 31%).

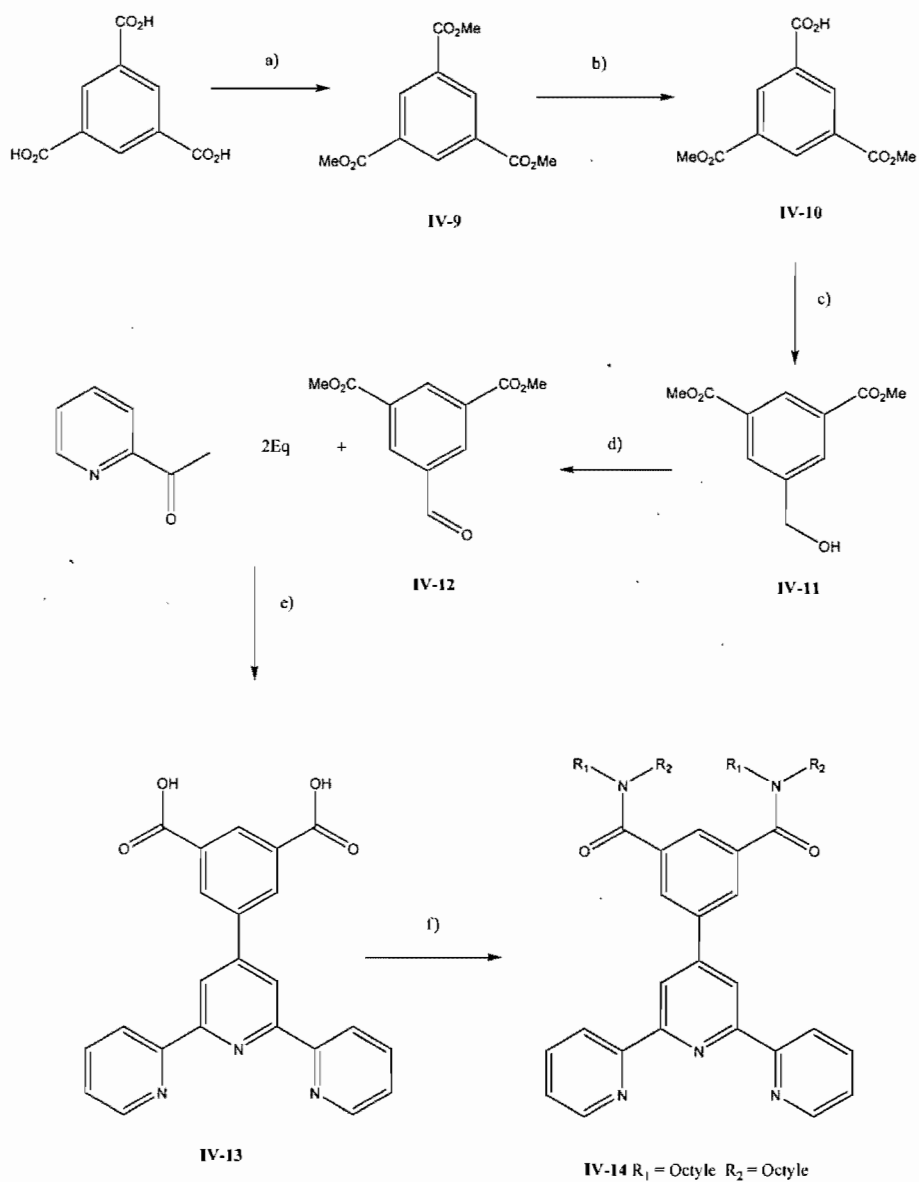


Schéma 4.3. a) H_2SO_4 , MeOH reflux. b) NaOH, MeOH. c) Diméthylsulfide-borane, THF sec. d) MnO_2 ou Pyridinium chlorochromate, Et_2O sec e) KOH, acétate d'ammonium, acide acétique reflux f) SOCl_2 , alkylamine DCM sec.

La synthèse des amides en général s'est bien passée, mais l'utilisation d'amine avec de plus longues chaînes causait quelques problèmes de solubilité. L'utilisation d'un amine mono ou disubstitué n'a pas vraiment influencé les rendements. Par contre, la déprotonation de l'amide avec l'hydruide de sodium ne fonctionnait pas tout le temps. Ce problème nous a incité à limiter la synthèse de diamide à l'octyle et le dodécyle pour la terpy et a l'octyle seulement pour le diamidophénylterpyridine.

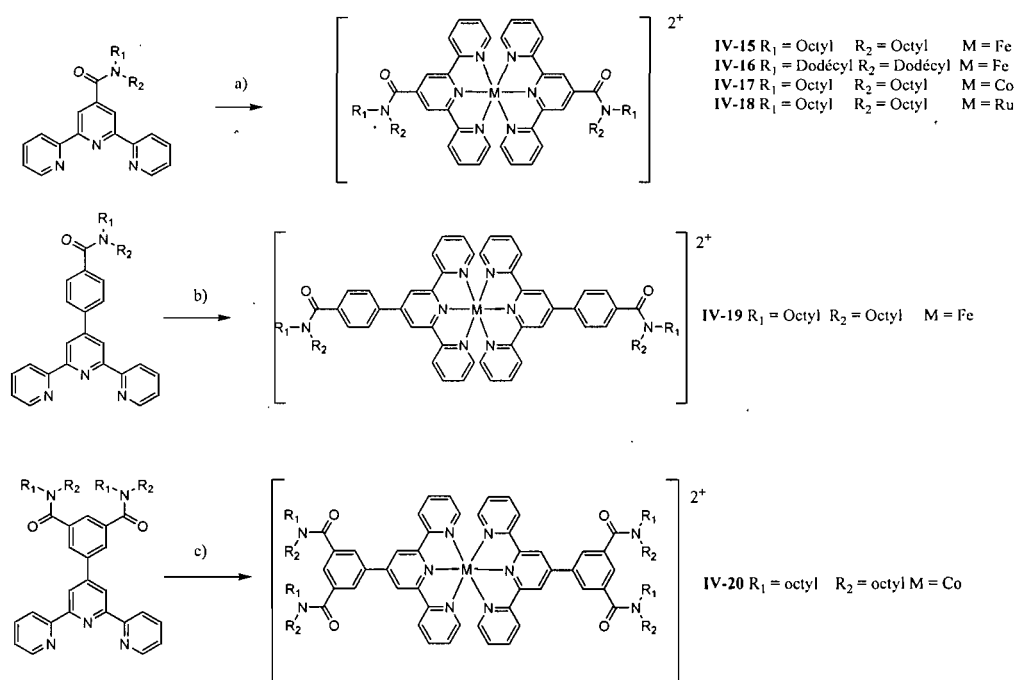


Schéma 4.4 a) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ ou EtOH (Ru), r.t ou reflux (Ru) b) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$, r.t. c) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MeOH , r.t

La synthèse des complexes avec les terpyridines s'est effectuée comme celles du chapitre 2, mais avec quelques-uns des métaux seulement. Au départ, le cobalt a été utilisé car le complexe était le seul au chapitre 2 à montrer une mésophase cristalline, mais on a ensuite poursuivi avec le fer car il semble plus stable à haute température.

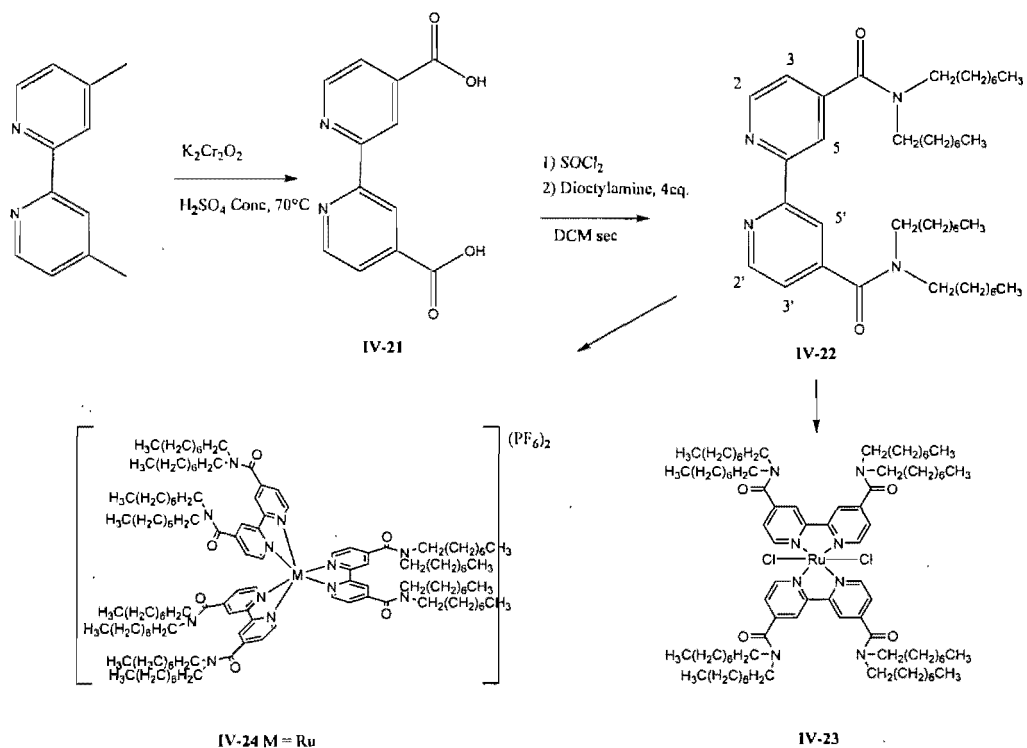


Schéma 4.5 a) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 conc, 70° b) $SOCl_2$, reflux c) Diéthylamine, DCM sec, r.t d) $Ru(COD)Cl_2$, MW e) $RuCl_3 \cdot xH_2O$, 3eq $AgNO_3$, EtOH, reflux.

La synthèse de bipyridine (Schéma 4.5) est très facile. Au départ, on a directement réagi la bipyridine avec l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique pour obtenir l'amide disubstitué, mais le produit principale étant en quantité limitée et dispendieux, on a trouvé une série de réaction pour créer l'acide de façon rapide et économe.^{3,4} Les complexes de fer(II) et de ruthénium(II) ont été synthétisés, mais celui de cobalt n'a pu être purifié même avec une recristallisation dans l'hexane. Seulement le ligand a recristallisé pour donner un monocristal qui a permis une bonne analyse structurale (voir section 4.3). On a observé que le complexe chargé est soluble dans l'hexane ce qui est surprenant. La purification sur colonne a donné une mauvaise séparation, suivie d'une possible décomposition.

4.2 Analyses RMN

Les spectres RMN des complexes ressemblent à ceux des complexes du chapitre 2. La remarque la plus importante à faire est la différence entre les protons de l'amide monosubstitué et celui de l'amide disubstitué. Comme on peut voir sur la figure 4.1 avec l'amine monosubstitué, on obtient un quadripolet à 3.53 ppm qui résulte du couplage du CH₂ de la chaîne alkyle avec le proton de l'amine. Le proton apparaît comme un triplet à 6.46 ppm. Pour le disubstitué, on obtient deux triplets à 3.23 ppm et à 3.52 ppm.

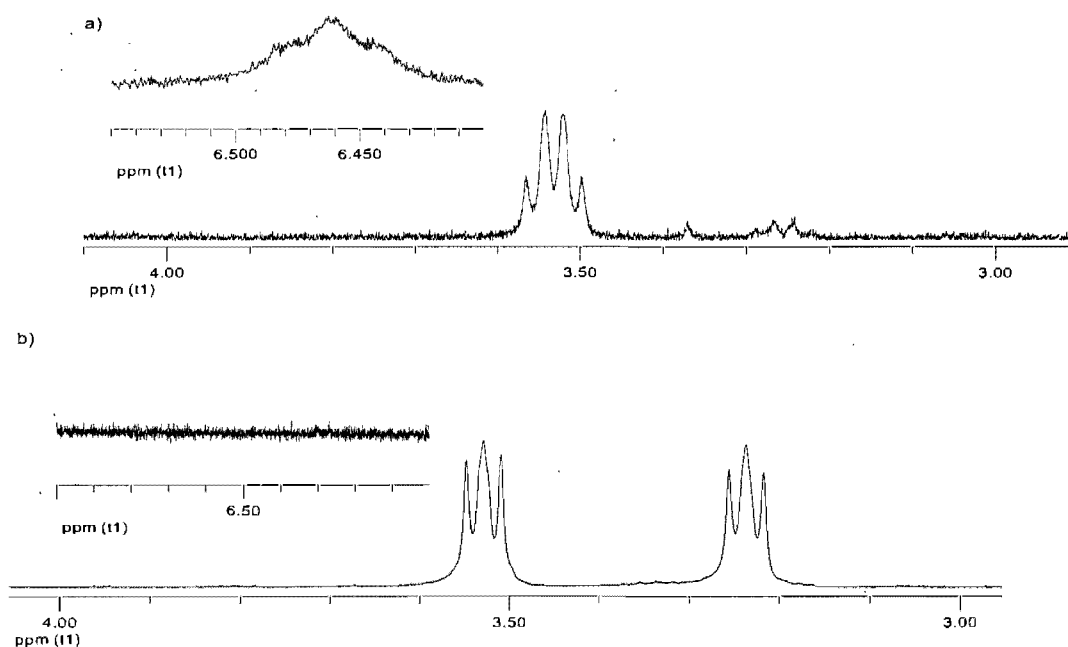


Figure 4.1 Spectres a) du ligand IV-4, le 4'''-(N,N'-didodécylamine)phényl-4'-terpyridine, et b) du ligand IV-5, le 4'''-(N-héxadécylamine)phényl-4'-terpyridine.

L'analyse du diamide disubstitué, le composé IV-16, est intéressante. Lorsqu'on le compare au composé IV-16 et même au diacide, on remarque un blindage évident des protons aromatiques (figure 4.2). Le proton à la position 4''' est

le plus blindé car il subit les effets des deux amides. Malgré le fait qu'on n'a pas l'amide primaire (sans substitution), on a inclus l'acide dans la comparaison (le spectre de l'acide a été fait dans le DMSO alors que les amides sont dans le CHCl_3). Le solvant devrait avoir un effet minime sur le déplacement chimique des pics aromatiques. On peut voir que les pics à la position 4'' et 3'',5'' sont très déblindés et sortent au même endroit, soit à 8.6 ppm. Pour l'amide monosubstitué, le proton central est séparé des deux autres. Il apparaît à 8.3 ppm alors que les deux autres apparaissent à 8.4 ppm.

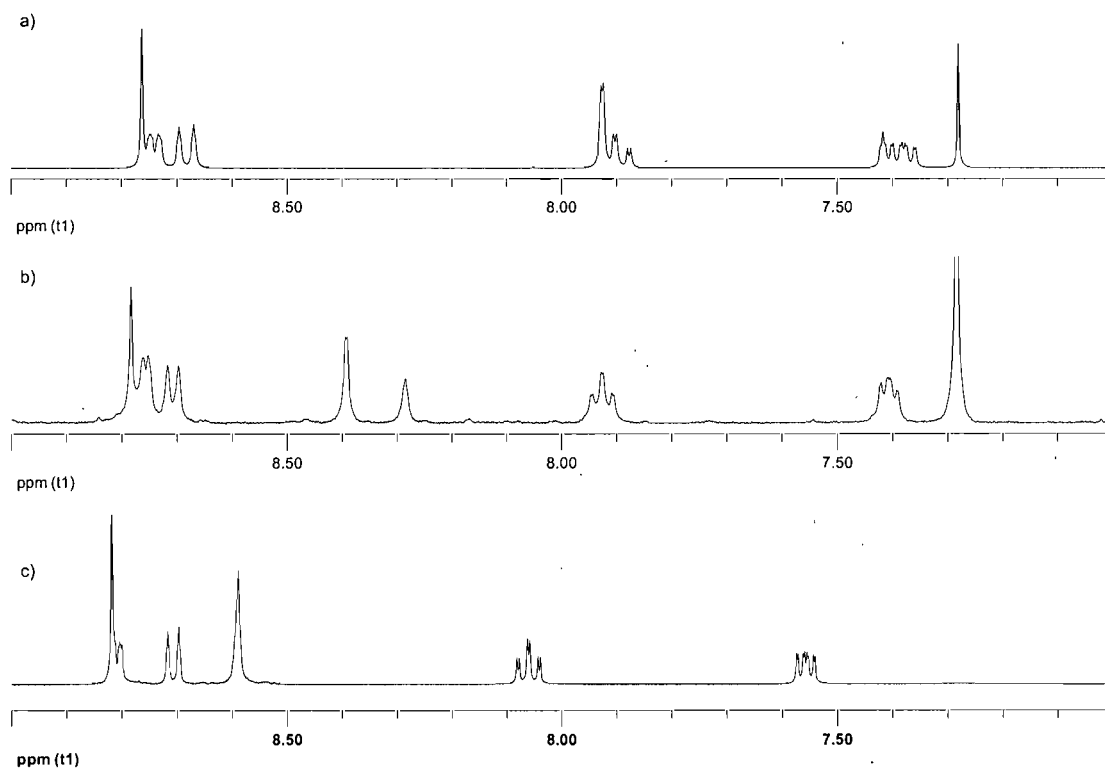


Figure 4.2 Spectres a) du ligand IV-16, le diamide disubstitué, b) du ligand IV-15, l'amide monosubstitué, et c) du ligand IV-14, le diacide.

Le blindage est encore plus marqué pour le diamide disubstitué. Les deux protons, 3''' et 5''', sont blindés de 0.47 ppm alors que le proton central, influencé par les quatre chaînes, est blindé par 0.87 ppm. L'ajout de chaîne alkyle a une influence directe comme groupe électrodonneur pour blinder le proton.

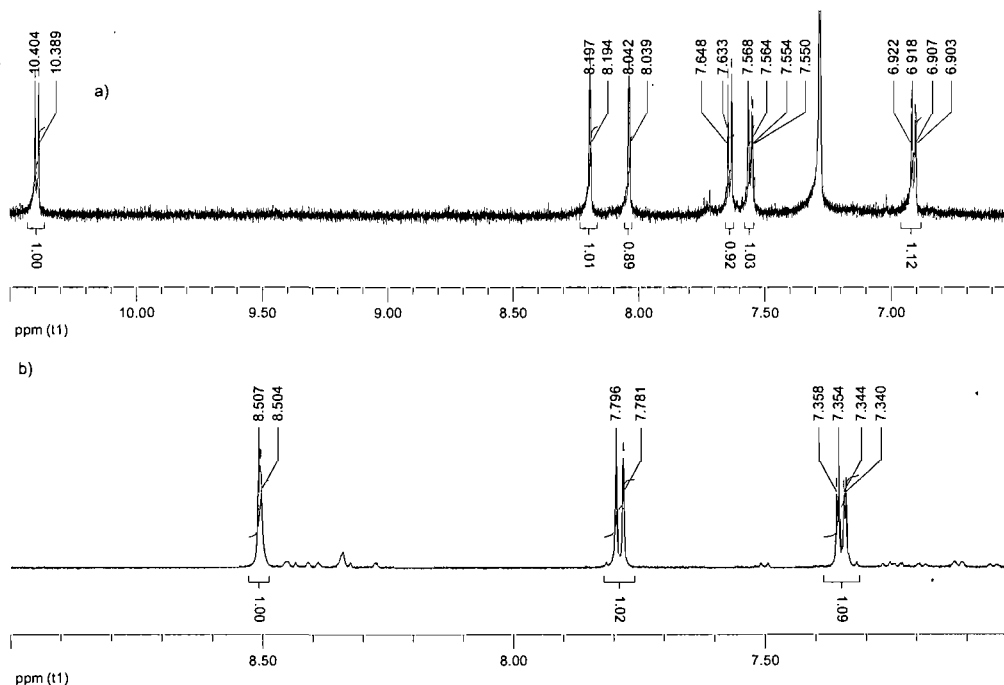


Figure 4.3 Spectres RMN a) du complexe **IV-27**, le bis(4,4'-*N,N'*,-dioctyldiamide-2,2'-bipyridine)RuCl₂, et b) du complexe **IV-28**, le [tris(4,4'-*N,N'*,-dioctyldiamide-2,2'-bipyridine)Ru](PF₆)₂.

Les spectres RMN des deux complexes de ruthénium avec la bipyridine sont aussi intéressants. Les bipyridines en milieu octaédrique donnent des signaux identiques lorsqu'ils sont trois fois coordonnés comme pour le complexe **IV-28** (Figure 4.5). Le complexe **IV-27** comprend seulement deux bipyridines avec deux substituants monodentates. On peut ainsi obtenir deux complexes différents. On peut voir sur la figure 4.4 les deux possibilités. Pour la forme trans, on obtient un spectre

RMN avec les deux bipyridines qui sont symétriquement équivalentes, car elles sont tous les deux en position équatoriale. En position cis, par contre, les deux bipyridines ne sont plus équivalentes et on obtient des spectres RMN pour les deux bipyridines. En regardant le spectre rmn du complexe IV-19 (figure 4.3a), on peut conclure que les deux chlores sont cis, car on obtient 6 signaux au lieu de trois.

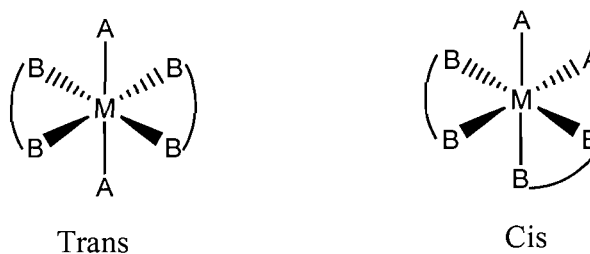


Figure 4.4 Les deux isomères possibles avec un complexes MA_2B_2

4.3 Analyse POM

Les différents complexes ont été analysés par POM. Premièrement, les deux complexes avec la bipyridine (**IV-27**, **IV-28**) donnent une pâte non biréfringente à température de la pièce, mais aucun donne de texture claire pouvant indiquer une phase cristal liquide. Il est difficile de déterminer si le composé change de phase à l'isotrope à plus haute température car la texture reste la même et le composé reste biréfringent alors qu'il devient de plus en plus fluide. Le complexe **IV-24** donne un résultat similaire que ceux obtenues avec les complexes de bipyridine. On a un solide pâteux non biréfringent à température de la pièce qui devient isotrope à 93°C. L'ajout de deux fois plus de chaînes alkyle par rapport au groupement alkoxy a évidemment fait baisser la température de fusion de cristal à isotrope. Avec de plus longues

chaînes (hexadécyl) on peut anticiper obtenir des phases cristal liquide à plus basse température.

Les complexes avec le ligand terpy avec le groupement amide directement sur la terpy sont cristallins à température de la pièce et il n'y a pas de changement de phase, mais la température de passage à l'isotrope est plus basse à 255°C pour le complexe **IV-17** et 280°C pour le complexe **IV-19** que celles obtenues avec les octyloxy (> 300°C). On peut attribuer cette baisse de température d'isotropisation au fait qu'il y a un phényle de moins. Les seuls composés parmi ceux synthétisés comportant des chaînes hexadécyle sont limités à deux chaînes à 16 carbones. Il serait intéressant de synthétiser et étudier l'équivalent du composé **IV-24** comportant 8 chaînes à 16 carbones.

4.4 Analyse par diffraction des rayons-X

Pour les paramètres expérimentaux, voir la section 3.5. Une étude de la structure monocristalline a été effectuée sur le (4,4'-*N,N'*-dioctylamide)-2,2'-bipyridine (figure 4.5, tableau 4.1).

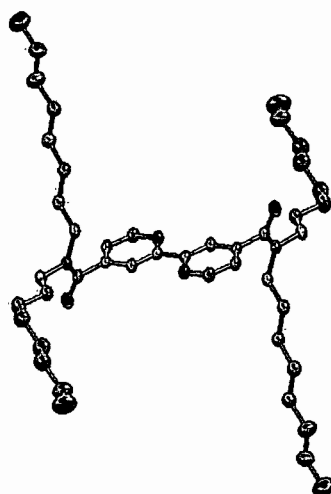


Figure 4.5 Structure microcristalline du ligand bipyridine, IV-26. Ellipsoïde à 50% de probabilité.

Tableau 4.1 Données cristallographiques du complexe IV-26.

Formule	C ₄₄ H ₇₄ N ₄ O ₂
Masse moléculaire	691.07
Température	100 K
λ	1.54178Å
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /C
a [Å]	14.5143(8)
b [Å]	16.4474(9)
c [Å]	9.4199(5)
α [°]	90
β [°]	100.743(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	2209.3(2)
Z	2
Dimension [mm]	0.23 x 0.08 x 0.03
Couleur	incolore
ρ [g cm ⁻³]	1.039
Réflexions totale collectées	26849
Réflexions uniques	4313
Goof sur F ²	1.056
R ₁	0.0549
wR ₂	0.1657
data/restraint/paramètres	4313 /0 /229

Premièrement, le ligand ne forme pas d'empilement π . Les molécules ne s'agencent pas selon un motif précis. Donc il est peu probable que le composé forme des phases lamellaires ou colonnaires. La molécule n'est pas plane et le groupement amide ne forme pas de résonance avec les hétérocycles. On peut remarquer que les pyridines sont de forme trans entre eux pour minimiser les répulsions entre les doublets électroniques et pour former des ponts hydrogènes avec le proton 3 de la pyridine voisine.

L'analyse par diffraction rayons-X de poudre a été fait sur les complexes de fer **IV-17**, **IV-19**, **IV-22** et sur le complexe de cobalt **IV-24**. Les spectres à une dimension à la température de la pièce sont présentés dans les figures 4.6 et 4.7 et les distances de Bragg correspondantes dans le tableau 4.2.

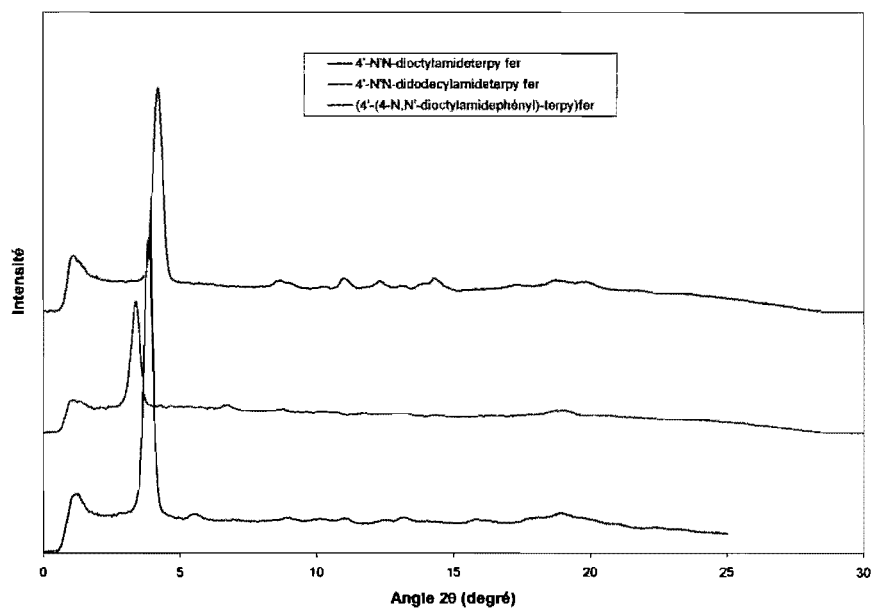


Figure 4.6 Diffractogrammes des rayons-X de poudre à une dimension des complexes **IV-17**, **IV-19** et **IV-22**.

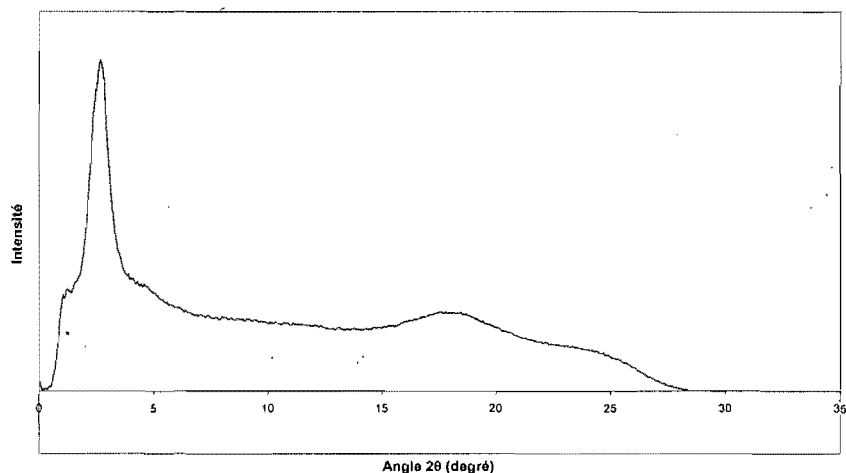


Figure 4.7 Diffractogramme des rayons-X de poudre à une dimension du complexe **IV-24** sans chauffage préalable.

Les diffractogrammes des rayons-x pour tous les complexes donnent un pic intense aux petits angles et plusieurs pics peu intenses aux grands angles. Ces derniers sont indicatifs de l'état cristallin de ces composés. Comme attendu, la distance du pic principal du complexe avec les chaînes octyles est plus petite (20.2 Å) que celle avec les chaînes dodécyles (26.3 Å). De même, lorsqu'on ajoute un phényle, on augmente la distance (22.9 Å par rapport à 20.2 Å). Étant donné la grande similitude de ces composés avec ceux du chapitre 3, on peut supposer qu'ils sont eux aussi caractérisés par un empilement lamellaire à température de la pièce. Seulement le complexe **II-24** indique une structure moins ordonnée avec un seul pic majeur à 32.6 Å et un halo à 4.88 Å suggérant une phase cristal liquide.

Tableau 4.2 Distance obtenue pour les pics du spectre 1D des complexes.

Complexes	Distance Å					
	II-17	20.2	9.73	7.75	6.97	4.63
II-19	26.3	13.1	8.62	-	4.68	-
II-22	22.9	15.8	9.96	6.78	5.55	4.66
II-24	32.6	-	-	-	4.88	-

4.5 Partie expérimentale

4.5.1. Synthèse des ligands

Les composés suivant le 2,2'-dipyridyl-4,4'-dicarboxylic acide et le 5-ethanol-1,3-diméthylcarboxybenzoïque ester ont été synthétisés selon des méthodes déjà publiées.^{5,6} Le 4'-furyl-2,2':6',2''-terpyridine, le 4'-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine et 4'-(carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine a été développée dans notre groupe de recherche et publiées.^{7,8}

4'-N-dodécylamide-2,2':6',2''-terpyridine (IV-3)

Dans un ballon sec on incorpore du 4'-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine (350 mg, 1.11 mmol) avec de chlorure de thionyle (10 ml). On chauffe à reflux pendant 2h. On évapore le chlorure de thionyle. On ajoute ensuite de DCM sec (30 ml) et du dodécylamine (0.453 g, 2.44 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. On fait une colonne chromatographique sur alumine avec de l'acétate d'éthyle comme solvant. Masse obtenue : 0.219 g (47%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.78 (s, 2H, H_{3,5'}), 8.75 (ddd, *J* = 5, 2, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.64 (td, *J* = 8, 1, Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.90 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.39 (ddd, *J* = 8, 5, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 6.47 (t, *J* = 5 Hz, 1H, NH), 3.54 (t, *J* = 6, 2H, NCH₂) 1.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.28 (m, 18H, (CH₂)₉), 0.89 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ ppm 157.3, 156.3, 150.1, 145.2, 137.8, 125.0, 122.2, 119.1, 41.2, 32.8,

30.5, 30.2, 27.8, 23.5, 15.0. ESI-MS : 445.4 (MH⁺). Anal. Calculé pour C₃₄H₄₄N₄O : C, 77.81 ; N, 10.68 ; H, 8.46. Trouvé : C, 75.89 ; N, 10.75 ; H, 9.11 .

4'-N-hexadécylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (IV-4)

Dans un ballon sec on incorpore du 4'-carboxy-2,2' :6',2''terpyridine (350 mg, 1.11 mmol) avec de chlorure de thionyle (10 ml). On chauffe à reflux pendant 2h. On évapore le chlorure de thionyle. On ajoute ensuite du DCM sec (30 ml) et du hexadécylamine (0.453 g, 2.44 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. Masse obtenue : 119.8 mg (48%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.78 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.75 (d, *J* = 5 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.64 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.91 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.39 (dd, *J* = 7, 5 Hz, 2H, H_{5,5''}), 6.46 (m, 1H, NH), 3.53 (dd, *J* = 13, 7 Hz, 2H, NCH₂), 1.68 (s, 2H, NCH₂CH₂), 1.23-1.45 (m, 26H, (CH₂)₁₃), 0.89 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃). ESI-MS : 501.4 (MH⁺).

4'-N,N-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (IV-5)

Dans un ballon sec on incorpore du 4'-carboxy-2,2' :6',2''terpyridine (300 mg, 0.952 mmol) avec du chlorure de thionyle (10 ml). On chauffe à reflux pendant 2h. On évapore le chlorure de thionyle. On ajoute ensuite de DCM sec (30 ml) et du dioctylamine (0.505 g, 2.09 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. On fait une colonne sur alumine avec un mélange d'hexane /acétate d'éthyle 7 :3. On évapore et on sèche. Masse obtenue : 333 mg (70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.72 (dd, *J* = 5, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.65 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.47 (s,

2H, H_{3',5'}), 7.89 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.37 (ddd, $J = 7, 5, 1$ Hz, 2H, H_{5,5''}), 3.52 (t, 2H, N-CH₂), 3.23 (t, 2H, N-CH₂), 1.71 (s, 2H, N-CH₂CH₂), 1.60 (s, 2H, N-CH₂CH₂), 1.39 (m, 4H, N-CH₂CH₂CH₂), 1.33 (m, 4H, N-CH₂CH₂CH₂CH₂), 1.12 (m, 12H, (CH₂)₃), 0.92 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃), 0.79 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃). ESI-MS : 501.5 (MH⁺).

4'-*N,N*-didodécylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (IV-6)

À une solution de 4'-*N*-dodécylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (200 mg, 0.479 mmol) dans du THF sec (50 ml) avec 3 eq. de NaH. On laisse agiter 12h avec du 1-bromododécane (0.250 g, 1.00 mmol). On désactive la réaction avec du méthanol. On filtre et on évapore. On fait une colonne chromatographique sur alumine avec un mélange hexane /acétate d'éthyle 8 :2. On évapore. Masse obtenue 0.0962 g (33%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.73 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.66 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.48 (s, 2H, H_{3',5'}), 7.90 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.38 (dd, $J = 7, 5$ Hz, 2H, H_{5,5''}), 3.53 (t, 2H, NCH₂), 3.24 (s, 2H, NCH₂), 1.71 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.60 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.12-1.41 (m, 36H, ((CH₂)₂)₂), 0.90 (m, 6H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CHCl₃) δ ppm 168.9, 155.4, 155.1, 148.8, 146.5, 136.5, 123.6, 120.8, 117.8, 48.6, 44.6, 31.4, 31.2, 29.0, 28.9, 28.6, 28.3, 27.2, 26.7, 26.1, 22.3, 22.1, 13.7, 13.6. ESI-MS : 613.6 (MH⁺).

4'-(4-*N,N*-dioctylamide-phenyl)-2,2' :6',2''-terpyridine (IV-8)

Dans un ballon sec on incorpore du 4'-carboxy-2,2' :6',2''terpyridine (366 mg, 1.04 mmol) avec du chlorure de thionyle (10 ml). On chauffe à reflux pendant 2h. On évapore le chlorure de thionyle. On ajoute ensuite de DCM sec (30 ml) et du dioctylamine (0.550 g, 2.28 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. On fait une colonne sur alumine avec un mélange d'hexane /acétate d'éthyle 7 :3. On évapore et on sèche. Masse obtenue : 104.1 mg. ¹H NMR (400 MHz, *CDCl*₃) δ ppm 8.77 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.76 (m, 2H, H_{6,6''}), 8.71 (d, *J* = 7.93 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.96 (d, *J* = 8.35 Hz, 2H, H_{2''',6'''}), 7.92 (m, 2H, H_{4,4''}), 7.52 (d, *J* = 8.33 Hz, 2H, H_{3''',5'''}), 7.39 (ddd, *J* = 7.46, 4.78, 1.18 Hz, 2H, H_{5,5''}), 3.52 (t, *J* = 7.91 Hz, 2H, N-CH₂), 3.24 (t, *J* = 8.51, 8.51 Hz, 2H, N-CH₂), 0.80-1.75(m, 30H).

Diméthyl-3,5-dicarboxybenzaldéhyde (IV-12)

Méthode A : À une solution de pyridinium chlorochromate (1.22 g, 5,66 mmol) dans du DCM sec (30 ml) sous azote on ajoute une solution de 5-éthanol-1,3-diméthylcarboxybenzoïque ester (0.846 g, 3.78 mmol) dans du DCM (30 ml). On laisse agiter durant 1h30. On ajoute trois portions d'éther diéthylique (30 ml) et on filtre sous célite. On évapore le solvant. Masse obtenue : 0.587 g (70%). ¹H NMR (400 MHz, *CDCl*₃) δ ppm 10.14 (s, 1H, CHO), 8.93 (t, *J* = 2, Hz, 1H, H₄), 8.72 (d, *J* = 2 Hz, 2H, H_{2,6}), 4.00 (s, 6H, CH₃).

Méthode B: À une solution de 5-éthanol-1,3-diméthylcarboxybenzoïque acide (1.27 g, 5.67 mmol) dans de l'éther diéthylique anhydre (100 ml) sous azote on ajoute de l'oxyde de manganèse 5 μ m (2.90 g, 28.4 mmol). On laisse agiter à température de la pièce pendant 24 h. On évapore le solvant. On ajoute du DCM et on filtre sur une mince couche de silice. On fait une colonne flash sur silice avec un mélange DCM : acétate d'éthyle 5 : 1. Masse obtenue : 0.776 g (62%).

4'-(3,5-dicarboxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (IV-13)

On ajoute dans un mortier du 2-acétylpyridine (0.848 g, 0.007 mol) avec du 3,5-diméthylcarboxybenzaldéhyde (0.776 g, 0.0035 mol) et du KOH (85%, 1.4 g, 0.021 mol). On mélange le tout jusqu'à l'obtention d'une pâte qui se solidifie. On transfère le tout dans un ballon contenant de l'acide acétique (50 ml) et de l'acétate d'ammonium (5g excès). On chauffe à reflux pendant la nuit avec de l'oxygène pour l'oxydation finale. On transvide dans de l'eau (400 ml). Un précipité vert qui tourne pourpre apparaît. On filtre. Masse obtenue : 0.43 g (31%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 8.82 (m, 3H, H_{3,5}, H₆), 8.80 (dd, $J = 2, 1$ Hz, 1H_{6''}), 8.71 (d, $J = 8$ Hz, 2H_{3,3''}), 8.59 (m, 3H, H_{2'''}, 4'''', 6'''), 8.06 (dt, $J = 8, 2$ Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.56 (ddd, $J = 8, 5, 1$ Hz, 2H, H_{5,5''}). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ ppm 166.3, 155.9, 154.6, 149.4, 147.5, 137.9, 137.5, 130.9, 124.7, 120.9, 117.7. ESI-MS : 398.11 MH⁺ (calc 398.11). Anal. Calc. pour C₂₄H₂₁N₃O₃ : C, 70.58; N, 10.52 ; H, 5.30. Trouvé : C, 72.48 ; N, 10.54 ; H, 5.04.

4'-(3,5-di-*N,N*-tétraoctylamidephényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (IV-14)

Dans un ballon sec on incorpore du 4'-(3,5-dicarboxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (52 mg, 0.13 mmol) avec du chlorure de thionyle (10 ml). On chauffe à reflux pendant 2h. On évapore le chlorure de thionyle. On ajoute ensuite du DCM sec (30 ml) et du *N,N*-dioctylamine (0.140 g, 0.576 mmol). On laisse agiter toute la nuit. On évapore le solvant. On fait une colonne sur alumine avec un mélange de hexane /acétate d'éthyle 7 :3. On évapore et on sèche. Masse obtenue : 49.6 mg (45%). ¹H NMR (300 MHz, *CDCl*₃) δ ppm 8.76 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.74 (dd, *J* = 5, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 8.68 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.93 (m, , 4H, H_{2'',6''}, H_{4,4''}), 7.42 (t, *J* = 1 Hz, 1H, H_{4'''}), 7.38 (ddd, *J* = 8, 5, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 3.51 (t, 4H, N(*CH*2)₂), 3.24 (m, 4H, N(*CH*2)₂). ¹³C NMR (75 MHz, *CDCl*₃) δ ppm 171.1, 157.1, 156.8, 150.0, 149.7, 140.2, 137.7, 126.8, 125.8, 124.8, 122.2, 119.7, 50.1, 45.8, 32.7, 32.5, 30.3, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 28.4, 28.0, 27.5, 23.5, 23.4, 15.0, 14.9. ESI-MS : 844.6 MH⁺ (calc. 844.7). Anal. Calc. pour C₅₅H₈₁N₅O₂ : C, 78.24 ; N, 8.30 ; H, 9.67. Trouvé : C, 78.05 ; N, 8.16 ; H, 9.91 .

4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine (IV-23)

On incorpore le 4,4'-dipyridyl-2,2'-dicarboxylique acide (150 mg, 0.614 mmol) dans un ballon rond sec et sous azote avec du chlorure de thionyle (15 ml). On chauffe à reflux toute la nuit. On évapore le chlorure de thionyl et on sèche sous vide. On ajoute du DCM sec (30 ml) et du *N,N*-dioctylamine (0.612 g, 2.70 mmol). On

laisse agir à température de la pièce pendant 2 h puis on chauffe à reflux pendant la nuit. On évapore le solvant et on fait une colonne chromatographique sur silice avec de l'acétate d'éthyle. Masse obtenue : 0.345 g (81%). ^1H NMR (400 MHz, CHCl_3) δ ppm 8.75 (d, $J = 5$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 8.43 (s, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.33 (dd, $J = 5, 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 3.51 (t, 2H, NCH_2), 3.20 (s, 2H, NCH_2), 1.69 (td, $J = 14, 7$ Hz, 4H, NCH_2CH_2), 1.55 (td, $J = 14, 7$ Hz, 4H, NCH_2CH_2), 1.10-1.43 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_5$), 0.92 (t, $J = 6.78$ Hz, 3H, CH_3), 0.86 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 76.47 ; N, 8.11 ; H, 10.79. Trouvé : C, 76.78 ; H, 11.46 ; N, 8.18.

4.5.2 Synthèse des complexes

[Bis(4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (IV-15)

À une solution de 4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (85.6 mg, 0.171 mmol) dans un mélange de méthanol /chloroforme 1 :1 on ajoute du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17.0 mg, 0.0855 mmol) et on laisse agiter pendant 10 min. On évapore le solvant. On dissout dans du CH_3CN . On ajoute un excès de NH_4PF_6 . On ajoute du CHCl_3 et on extrait plusieurs fois avec de l'eau. On évapore. Masse obtenue : 100.1 mg (87%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.89 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$), 8.52 (d, $J = 8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.93 (t, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 7.11 (s, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 7.10 (t, $J = 1$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 3.71 (t, $J = 7$ Hz, 2H, NCH_2), 3.61 (t, $J = 7$ Hz, 2H, NCH_2), 1.79-1.91 (m, 4H, $(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$), 1.18-1.60 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_4$), 1.00 (m, 4H, CH_3CH_2) 0.97 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 0.55 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3). ESI-MS : Trouvé 528.3182 M^{2+} (calculé 528.3184).

[Bis(4'-*N,N*-didodécylamide-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (IV-16)

À une solution de 4'-*N,N*-didodécylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (111 mg, 0.182 mmol) dans un mélange de méthanol /chloroforme 1 :1 on ajoute de FeCl₂*x4H₂O (18.1 mg, 0.0909 mmol) et on laisse agiter pendant 10 min. On évapore le solvant. On dissout dans du CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du CHCl₃ et on extrait plusieurs fois avec de l'eau. On évapore. Masse obtenue : 47.6 mg (33%) . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.68 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.33 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.84 (t, *J* = 7 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.15-7.25 (m, 4H, H_{6,6''}, H_{5,5''}), 3.85 (t, *J* = 7 Hz, 2H, NCH₂), 3.71 (t, *J* = 8 Hz, 2H, NCH₂), 1.88 (m 4H, NCH₂CH₂), 1.12-1.52 (m, 36H, (CH₂)₉), 0.83-0.93 (m, 6H, CH₃). ESI-MS : trouvé 640.4441 M²⁺ (calculé 640.44363).

[Bis(4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (IV-17)

À une solution de 4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (80.7 mg, 0.161 mmol) dans un mélange de méthanol /chloroforme 1 :1 on ajoute du CoCl₂x6H₂O (19.0 mg, 0.0806 mmol) et on laisse agiter pendant 10 min. On évapore le solvant. On dissout dans du CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du CHCl₃ et on extrait plusieurs fois avec de l'eau. On évapore. Masse obtenue : 99.0 mg (91%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 68.1 (2H, H_{3,3''}), 63.7 (2H, H_{3',5'}), 38.2 (2H, H_{5,5''}),

7.68 (2H, H_{4,4''}), 7.55 (2H, NCH₂), 6.25 (2H, NCH₂). ESI-MS : Trouvé 529.8176 M²⁺ (calc. 529.8175).

[Bis(4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine)Ru](PF₆)₂ (IV-18)

À une solution de 4'-*N,N*-dioctylamide-2,2' :6',2''-terpyridine (86.7 mg, 0.173 mmol) on ajoute du RuCl₃·3H₂O (21.7 mg, 0.0867 mmol) et du AgNO₃ (48.5 mg, 0.286 mmol). On chauffe à reflux pendant 12 h. On filtre sous célite. On fait une colonne chromatographique sur silice avec un mélange 9 :1, acétone :KNO₃(sat). On évapore et on dissout dans un minimum de CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du DCM. On extrait le NH₄NO₃ et l'excès de NH₄PF₆ avec plusieurs portions d'eau. On évapore et on sèche sous vide. Masse obtenue : 75.9 mg (63%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 8.74 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.56 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{3,3''}), 7.97 (dt, *J* = 8, 2 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.39 (dd, *J* = 6, 1 Hz, 2H, H_{6,6''}), 7.20 (ddd, *J* = 8, 6, 1 Hz, 2H, H_{5,5''}), 3.66 (t, 2H, NCH₂), 3.54 (t, 2H, NCH₂), 1.75-1.90 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.18-1.60 (m, 16H, (CH₂)₄), 1.00 (m, 4H, CH₃CH₂), 0.96 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 0.56 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH₃). ESI-MS : Trouvé 551.3052 M²⁺ (calc. 551.3031).

[Bis(4'-(4-*N,N*-dioctylamide-phényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](PF₆)₂ (IV-19)

À une solution de 4'-(4-*N,N*-dioctylamidephényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (85.6 mg, 0.149 mmol) dans un mélange de méthanol/chloroforme 1 :1 on ajoute du

FeCl₂·4H₂O (17.0 mg, 0.0855 mmol) et on laisse agiter pendant 10 min. On évapore le solvant. On dissout dans du CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du CHCl₃ et on extrait plusieurs fois avec de l'eau. On évapore. Masse obtenue : 61.1mg (28%). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ ppm 9.22 (s, 2H, H_{3',5'}), 8.64 (d, *J* = 7.91 Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.38 (d, *J* = 8.23 Hz, 2H, H_{3''',5'''}), 7.94 (t, *J* = 7.49 Hz, 2H, H_{4,4''}), 7.78 (d, *J* = 8.25 Hz, 2H, H_{2''',6'''}), 7.21 (d, *J* = 4.83 Hz, 2H, H_{6,6''}), 7.15 (t, 2H, H_{5,5''}), 3.57 (t, 2H, NCH₂), 3.34 (t, 2H, NCH₂). ESI-MS : Trouvé 604.3513 (calc. 604.3497).

[bis(4'-(3,5-di-N,N-octylamidephényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (IV-20)

À une solution de 4'-(3,5-di-N,N-octylamidephényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (49.6 mg, 0.0584 mmol) dans un mélange de méthanol /chloroforme 1 :1 on ajoute du CoCl₂·6H₂O (6.9 mg, 0.029 mmol) et on laisse agiter pendant 10 min. On évapore le solvant. On dissout dans du CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du CHCl₃ et on extrait plusieurs fois avec de l'eau. On évapore. Masse obtenue: 51.7 mg (87%). ¹N NMR (400 MHz, CD₃CN) δ ppm 92 (s, 2H, H_{6,6''}), 54 (s, 2H, H_{3,3''}), 42 (s, 2H, H_{3',5'}), 33 (s, 2H, H_{5,5''}), 13.56 (s, 2H, H_{4,4''}), 10.2 (s, 2H, H_{2''',6'''}), 9.32 (s, 2H, H_{4''''}), 4.61 (s, 2H, NCH₂), 4.31 (s, 2H, NCH₂), 2.58 (s, 4H, NCH₂CH₂), 2.40 (s, 4H, NCH₂CH₂). ESI-MS: Trouvé 873.1052 M²⁺ (calc 873.10507).

Bis(4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine)RuCl₂ (IV-24)

Dans un vial pour micro-onde de 2 ml, on ajoute du 4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine (30.0 mg, 0,0434mmol) avec du Ru(COD)Cl₂ (6.1mg, 0.022 mmol) dans 1 ml de DMF. On chauffe au micro-onde 3h35 avec une température stable de 200°C. On laisse refroidir. On fait une colonne chromatographique sur silice avec de l'éthyl acétate. Masse obtenue : 29.1 mg (86%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 10.40 (d, *J* = 5.59 Hz, 2H, H₅), 8.20 (s, 2H, H_{5'}), 8.04 (s, 2H, H₃), 7.64 (d, *J* = 6.02 Hz, 2H, H_{3'}), 7.56 (dd, *J* = 5.80, 1.57 Hz, 2H, H₂), 6.91 (dd, *J* = 5.88, 1.73 Hz, 2H, H_{2'}). MS-ESI : 1555.0 M⁺ (calculé 1555.0).

[Tris(4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine)Ru](PF₆)₂ (IV-25)

À une solution de 4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine (86.7 mg, 0.173 mmol) on ajoute du RuCl₃·3H₂O (21.7 mg, 0.0867 mmol) et du AgNO₃ (48.5 mg, 0.286 mmol). On chauffe à reflux pendant 12 h. On filtre sous célite. On fait une colonne chromatographique sur silice avec un mélange 9 :1 acétone :KNO_{3(sat)}. On évapore et on dissout dans un minimum de CH₃CN. On ajoute un excès de NH₄PF₆. On ajoute du DCM. On extrait le NH₄NO₃ et l'excès de NH₄PF₆ avec plusieurs portions d'eau. On évapore et on sèche sous vide. Masse obtenue : 29.1 mg (25%). ESI-MS : trouvé 1086.8252 M²⁺ (calculé 1086.82339).

Références

1. Dimick, S. M.; Powell, S. C.; McMahon, S. A.; Moothoo, D. N.; Naismith, J. H.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10286.
2. Cave, G. W.V.; Roston, C.L.J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 3258
3. Oki, A. R.; Morgan, R. J.; *Synth. Comm.* **1995**, *25*, 4093.
4. Haddour, N.; Cosnier, S; Gondran, C. *Chem. Comm.* **2004**, *21*, 2472.
5. Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H.W.; Kirsch, P.P; Whitten, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *99*, 4947.
6. Dimick, S. M.; Powel, S. C.; McMahon, S. A.; MooThoo, D. N.; Naismith, J. H.; Toone, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10286.
7. Cooke, M. W.; Tremblay, P. M.; Hanan. G. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1365.
8. Cooke, M. W.; Tremblay, P.; Hanan. G. S. *Inorg. Chimica Acta* **2008**, *8*, 2265.

Chapitre 5

Conclusions et projet futurs

La synthèse et la caractérisation de complexes métalliques de fer, de cobalt et de ruthénium, avec des ligands terpyridine ont été effectués pour en découvrir des phases cristallines liquides. Les terpyridines ont été synthétisés pour posséder plusieurs chaînes alkyle à la position 4''' et 3''',4''' d'une phénylterpyridine pour pouvoir donner de la mobilité dans la périphérie de la structure. Un seul composé possède les caractéristiques d'un cristal liquide. Il s'agit du [bis(4'''-(3,4-dihexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂. Ces caractéristiques cristal liquide ont été déterminées par DSC, POM et DRX. Il passe de cristal E à une phase smectique A à 66°C et à l'isotrope à 251°C. Les complexes avec de plus courtes chaînes alkyle ne possèdent pas de comportement cristal liquide. Une des hypothèses évoquées est la domination des interactions π (présentes dans tous les complexes) et de trop faibles forces de van der Waals entre les chaînes alkyles.

La deuxième phase du projet a été de trouver des façons de contourner le problème des interactions π trop forts en utilisant une fonction amide disubstituée qui permet d'augmenter le nombre de chaînes alkyles dans la molécule. Une autre façon est de réduire le nombre de cycles aromatiques pour diminuer les interactions π . La synthèse des ligands terpyridines avec une amide directement sur la terpyridine, une amide sur un phénylterpyridine et deux groupements amide sur une phénylterpyridine ont été synthétisés avec des chaînes alkyle à 8 et 12 carbones. Aucun complexe de

cobalt et de fer avec ces ligands donne des cristaux liquides mais leurs températures de fusion ont baissé considérablement pour atteindre 93°C pour le [bis(4'-(3,5-di-N,N-octylamide-phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂.

L'utilisation de groupements amide disubstitués a également été fait sur une bipyridine afin d'obtenir 12 chaînes alkyles au total et son complexe de ruthénium a été obtenue. Le composé ne semble pas être cristallin liquide, selon des observations POM mais des analyses de DSC et de DRX devraient être faites pour confirmer cette hypothèse.

Plusieurs options s'offrent pour la continuation du projet. Le groupement amide n'a pas été exploré en profondeur. La synthèse avec des chaînes alkyles à 16 carbones est envisageable pour l'obtention de deux ou quatre chaînes alkyles selon le nombre de groupements amide. Les chances d'obtenir des cristaux liquides avec un ou deux groupements amide sont bonnes. D'autres métaux peuvent également être utilisés comme le cuivre, le palladium ou le nickel, ce qui nous donnerait des géométries et/ou des propriétés différentes.

L'utilisation du platine comme métal est envisageable. Il a une géométrie carrée plane lorsque son état d'oxydation est de 2+. On peut penser obtenir des phases colonnaires avec l'empilement de cette molécule en forme de disque. De plus, le platine peut donner lieu à des interactions platine-platine, ce qui pourrait favoriser l'empilement des molécules.

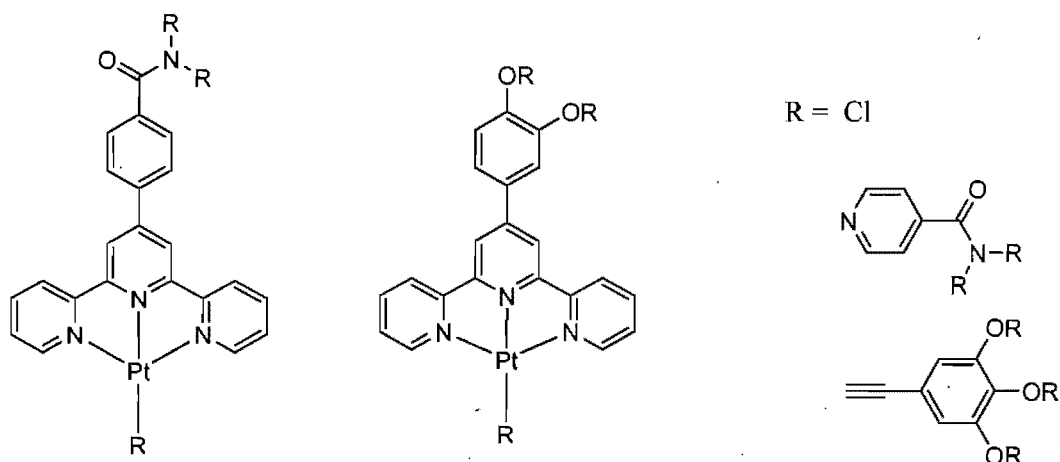


Figure 5.1 Complexe de platine avec une terpyridine substituée. Les groupements R sont des chaînes alkyle.

L'obtention de complexes neutres au lieu de chargés peut aider à éliminer certaines interactions trop fortes qui empêchent l'obtention de mésophase cristal liquide. On peut ainsi combiner une bipyridine et deux groupements alcynes (figure 5.2) sur un platine. Les deux alcynes forment des lins covalents avec le platine pour donner un complexe neutre. Autrement, une modification de la pyridine centrale de la terpyridine pour la remplacer par un cycle aromatique et faire une cycloméatation donnerait un résultat semblable.

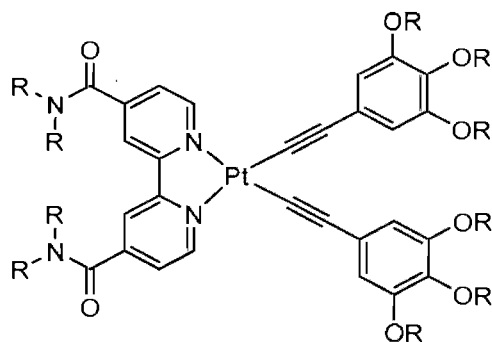


Figure 5.2 Complexe de platine avec une bipyridine et deux groupements alcyne. Les groupements R sont des chaînes alkyle.

Le domaine des métallomésogènes avec la terpyridine reste en grande partie inexploré. Ce projet constitue un début. Plusieurs options telles qu'exposées plus haut peuvent être explorées pour découvrir des propriétés intéressantes et diversifiées.

Annexes

Annexe I Données cristallographiques supplémentaires, [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](BF ₄) ₂ (II-13).....	A-2
Annexe II Donnée cristallographiques supplémentaires, [Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF ₆) ₂ (II-14a).....	A-14
Annexe III Données cristallographiques supplémentaires, 4,4'- <i>N,N</i> -dioctylamide-2,2'-bipyridine (IV-26)	A-38
Annexe IV Spectre de poudre théorique du complexe [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](BF ₄) ₂ (II-13).....	A-43

Annexe I Données cristallographiques supplémentaires, [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (**II-13**)



Figure 1.1 Structure du complexe [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (**II-13**).

Table 1.1 Crystal data and structure refinement for [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (II-13).

Empirical formula	C74 H94 B2 F8 Fe N6 O2 P0
Formula weight	1329.02
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.8756(10) Å α = 91.654(5)° b = 11.2673(12) Å β = 90.045(7)° c = 34.860(4) Å γ = 106.387(5)°
Volume	3343.0(6) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.320 g/cm ³
Absorption coefficient	2.419 mm ⁻¹
F(000)	1408
Crystal size	0.14 x 0.13 x 0.02 mm
Independent reflections	10479 [R _{int} = 0.065]
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0861, wR ₂ = 0.2193
R indices (all data)	R ₁ = 0.1252, wR ₂ = 0.2405
Largest diff. peak and hole	0.908 and -0.765 e/Å

Table 1.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe] (BF₄)₂ (II-13)

	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	4450(1)	8594(1)	3703(1)	29(1)
N(1)	5874(6)	10072(4)	3955(1)	27(1)
N(2)	4571(6)	7957(4)	4188(1)	28(1)
N(3)	3021(6)	6918(4)	3616(1)	29(1)
N(4)	2669(6)	9270(4)	3789(1)	33(1)
N(5)	4395(6)	9281(4)	3224(2)	30(1)
N(6)	6228(6)	8175(4)	3469(1)	31(1)
O(1)	4448(5)	5614(3)	6444(1)	35(1)
O(2)	4949(5)	13509(4)	1259(1)	43(1)
C(1)	6510(7)	11165(5)	3799(2)	29(1)
C(2)	7489(7)	12150(5)	4002(2)	30(1)
C(3)	7863(7)	12015(5)	4377(2)	30(1)
C(4)	7236(7)	10872(5)	4540(2)	31(2)
C(5)	6235(7)	9924(5)	4326(2)	27(1)
C(6)	5473(7)	8693(5)	4464(2)	28(1)
C(7)	5574(7)	9256(5)	4827(2)	31(1)
C(8)	4727(7)	7039(5)	4913(2)	28(1)
C(9)	3813(7)	6302(5)	4621(2)	29(1)
C(10)	3741(7)	6800(5)	4265(2)	28(1)
C(11)	2806(8)	6193(5)	3927(2)	32(2)
C(12)	1793(7)	5006(5)	3917(2)	34(2)
C(13)	997(8)	4551(5)	3580(2)	37(2)
C(14)	1214(8)	5294(6)	3262(2)	37(2)
C(15)	2221(8)	6462(5)	3292(2)	33(2)
C(16)	4777(7)	6604(5)	5305(2)	29(1)
C(17)	5966(7)	7199(5)	5567(2)	33(2)
C(18)	5900(7)	6887(5)	5943(2)	33(2)
C(19)	4652(8)	5931(5)	6072(2)	33(2)
C(20)	3529(8)	5291(5)	5810(2)	33(2)
C(21)	3589(7)	5609(5)	5436(2)	30(1)
C(22)	1857(8)	9226(5)	4111(2)	34(2)
C(23)	680(8)	9811(5)	4149(2)	35(2)
C(24)	329(8)	10430(5)	3841(2)	34(2)
C(25)	1131(8)	10467(5)	3508(2)	33(2)
C(26)	2337(8)	9895(5)	3485(2)	31(2)
C(27)	3317(8)	9899(5)	3158(2)	32(2)
C(28)	3342(8)	10517(5)	2819(2)	32(2)
C(29)	4485(8)	10538(5)	2548(2)	30(2)
C(30)	5607(8)	9905(5)	2630(2)	31(2)
C(31)	5522(8)	9299(5)	2969(2)	30(2)
C(32)	6607(8)	8634(5)	3116(2)	29(2)
C(33)	7911(8)	8498(5)	2924(2)	34(2)
C(34)	8838(8)	7853(5)	3095(2)	37(2)
C(35)	8451(8)	7372(5)	3447(2)	34(2)
C(36)	7167(8)	7561(5)	3628(2)	35(2)
C(37)	4586(8)	11249(5)	2198(2)	32(2)
C(38)	3241(8)	11470(5)	2041(2)	34(2)
C(39)	3311(9)	12191(6)	1724(2)	40(2)
C(40)	4722(9)	12749(6)	1564(2)	39(2)
C(41)	6100(8)	12551(6)	1718(2)	39(2)
C(42)	6002(8)	11828(5)	2031(2)	37(2)
C(101)	5340(8)	6477(5)	6727(2)	38(2)
C(102)	4738(9)	6093(6)	7117(2)	41(2)
C(103)	5026(9)	4867(6)	7234(2)	40(2)
C(104)	4866(9)	4669(6)	7656(2)	44(2)
C(105)	5162(9)	3455(6)	7775(2)	41(2)
C(106)	5288(9)	3336(6)	8200(2)	42(2)
C(107)	5587(8)	2114(6)	8312(2)	39(2)
C(108)	5863(9)	2040(6)	8736(2)	44(2)
C(109)	6278(9)	874(6)	8844(2)	44(2)
C(110)	6546(9)	794(6)	9270(2)	42(2)
C(111)	6977(9)	-360(6)	9378(2)	45(2)
C(112)	7259(9)	-444(6)	9802(2)	44(2)
C(113)	7605(10)	-1644(6)	9903(2)	50(2)
C(114)	7952(9)	-1760(6)	10325(2)	46(2)
C(115)	8266(11)	-3004(7)	10401(2)	57(2)
C(116)	8703(11)	-3126(8)	10817(2)	63(2)
C(201)	3580(8)	13759(6)	1094(2)	40(2)

C(202)	4184(9)	14713(6)	795(2)	43(2)
C(203)	2875(9)	15010(6)	572(2)	43(2)
C(204)	3498(8)	15967(6)	269(2)	39(2)
C(205)	2234(9)	16238(6)	23(2)	45(2)
C(206)	2881(9)	17202(6)	-275(2)	43(2)
C(207)	1643(9)	17416(6)	-545(2)	47(2)
C(208)	2301(9)	18465(6)	-814(2)	44(2)
C(209)	1098(8)	18696(6)	-1093(2)	43(2)
C(210)	1718(9)	19823(6)	-1330(2)	43(2)
C(211)	504(8)	20070(6)	-1603(2)	43(2)
C(212)	1034(9)	21307(6)	-1793(2)	46(2)
C(213)	-256(9)	21573(7)	-2038(2)	57(2)
C(214)	62(11)	22927(7)	-2151(2)	63(2)
C(215)	91(13)	23793(8)	-1809(3)	79(3)
C(216)	-95(12)	25008(8)	-1918(3)	86(3)
B(1)	9554(10)	2145(6)	2777(2)	40(2)
B(2)	9356(11)	7427(6)	4860(2)	43(2)
F(3)	8491(5)	7184(3)	4524(1)	50(1)
F(5)	8788(5)	1767(4)	3114(1)	55(1)
F(6)	9077(5)	3114(4)	2633(1)	62(1)
F(7)	11188(4)	2566(3)	2852(1)	47(1)
F(11)	10922(5)	7494(3)	4784(1)	47(1)
F(12)	9304(5)	8556(3)	5023(1)	51(1)
F(13)	8786(5)	6502(3)	5122(1)	47(1)
F(14)	9271(5)	1169(3)	2512(1)	55(1)

Table 1.3 Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (II-13)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	23(1)	24(1)	41(1)	7(1)	0(1)	8(1)
N(1)	19(3)	24(2)	40(3)	10(2)	9(2)	8(2)
N(2)	18(3)	21(2)	45(3)	7(2)	3(2)	5(2)
N(3)	21(3)	35(3)	35(3)	6(2)	3(2)	12(2)
N(4)	35(4)	25(2)	39(3)	5(2)	-5(3)	7(2)
N(5)	16(3)	28(2)	45(3)	2(2)	-2(3)	5(2)
N(6)	27(3)	27(2)	41(3)	3(2)	-4(2)	13(2)
O(1)	38(3)	29(2)	36(2)	8(2)	-1(2)	4(2)
O(2)	37(3)	52(3)	47(3)	18(2)	1(2)	22(2)
C(1)	15(4)	25(3)	46(4)	9(2)	6(3)	2(2)
C(2)	17(4)	22(3)	50(4)	5(2)	7(3)	5(2)
C(3)	16(4)	26(3)	46(4)	3(2)	9(3)	1(2)
C(4)	24(4)	23(3)	45(4)	8(2)	0(3)	3(2)
C(5)	14(4)	20(3)	44(3)	7(2)	6(3)	-1(2)
C(6)	20(4)	23(3)	39(3)	5(2)	3(3)	3(2)
C(7)	20(4)	32(3)	40(3)	8(2)	2(3)	7(3)
C(8)	16(4)	28(3)	43(3)	11(2)	9(3)	6(2)
C(9)	22(4)	27(3)	37(3)	6(2)	4(3)	6(2)
C(10)	16(4)	25(3)	42(3)	-1(2)	5(3)	5(2)
C(11)	30(4)	30(3)	38(3)	2(2)	0(3)	12(3)
C(12)	26(4)	29(3)	45(4)	7(3)	4(3)	7(3)
C(13)	24(4)	33(3)	49(4)	6(3)	7(3)	2(3)
C(14)	28(4)	41(3)	41(4)	0(3)	-3(3)	8(3)
C(15)	27(4)	36(3)	37(3)	4(3)	4(3)	14(3)
C(16)	18(4)	28(3)	41(3)	11(2)	7(3)	7(2)
C(17)	19(4)	33(3)	45(4)	7(3)	0(3)	6(3)
C(18)	25(4)	29(3)	41(3)	6(2)	-1(3)	4(3)
C(19)	30(4)	33(3)	39(3)	5(3)	1(3)	14(3)
C(20)	30(4)	28(3)	41(3)	6(2)	1(3)	10(3)
C(21)	19(4)	27(3)	43(4)	3(2)	5(3)	5(2)
C(22)	35(5)	31(3)	36(4)	8(2)	2(3)	9(3)
C(23)	26(4)	34(3)	47(4)	6(3)	7(3)	10(3)
C(24)	20(4)	33(3)	51(4)	8(3)	6(3)	10(3)
C(25)	27(4)	30(3)	44(4)	11(3)	1(3)	10(3)
C(26)	29(4)	24(3)	36(3)	7(2)	1(3)	1(3)
C(27)	28(4)	30(3)	38(3)	1(2)	1(3)	8(3)
C(28)	24(4)	32(3)	39(4)	8(2)	-3(3)	8(3)
C(29)	23(4)	32(3)	35(3)	6(2)	3(3)	7(3)
C(30)	27(4)	33(3)	35(3)	4(2)	2(3)	12(3)
C(31)	21(4)	26(3)	42(4)	3(2)	0(3)	7(2)
C(32)	25(4)	24(3)	38(3)	4(2)	-1(3)	8(2)
C(33)	26(4)	32(3)	43(4)	5(3)	1(3)	8(3)
C(34)	25(4)	40(3)	49(4)	4(3)	2(3)	15(3)
C(35)	21(4)	39(3)	46(4)	6(3)	2(3)	13(3)
C(36)	33(5)	26(3)	45(4)	12(3)	-4(3)	6(3)
C(37)	28(4)	34(3)	35(3)	7(3)	0(3)	9(3)
C(38)	20(4)	38(3)	44(4)	9(3)	5(3)	6(3)
C(39)	32(5)	49(4)	40(4)	12(3)	-4(3)	14(3)
C(40)	40(5)	47(4)	37(3)	9(3)	2(3)	23(3)
C(41)	28(4)	48(4)	41(4)	12(3)	7(3)	11(3)
C(42)	34(5)	36(3)	41(4)	9(3)	0(3)	12(3)
C(101)	41(5)	28(3)	44(4)	2(3)	-6(3)	8(3)
C(102)	52(5)	38(3)	36(3)	6(3)	-5(3)	19(3)
C(103)	42(5)	36(3)	42(4)	7(3)	0(3)	13(3)
C(104)	53(5)	35(3)	46(4)	6(3)	-5(4)	16(3)
C(105)	44(5)	40(3)	43(4)	8(3)	1(3)	15(3)
C(106)	48(5)	35(3)	47(4)	10(3)	0(3)	16(3)
C(107)	36(5)	40(3)	42(4)	9(3)	3(3)	10(3)
C(108)	52(5)	41(3)	45(4)	8(3)	-1(3)	23(3)
C(109)	41(5)	49(4)	45(4)	11(3)	5(3)	19(3)
C(110)	45(5)	40(3)	48(4)	13(3)	-1(3)	20(3)
C(111)	45(5)	54(4)	42(4)	14(3)	7(3)	25(4)
C(112)	47(5)	45(4)	48(4)	10(3)	1(4)	24(3)

C(113)	57(6)	53(4)	47(4)	12(3)	3(4)	30(4)
C(114)	44(5)	46(4)	53(4)	9(3)	1(4)	22(3)
C(115)	70(6)	58(4)	54(4)	14(4)	2(4)	38(4)
C(116)	72(7)	74(5)	55(5)	16(4)	-2(4)	37(5)
C(201)	31(4)	45(4)	49(4)	12(3)	0(3)	19(3)
C(202)	45(5)	45(4)	42(4)	10(3)	-2(3)	19(3)
C(203)	47(5)	40(3)	47(4)	11(3)	-2(3)	17(3)
C(204)	37(5)	38(3)	48(4)	10(3)	1(3)	18(3)
C(205)	45(5)	45(4)	48(4)	10(3)	-2(4)	19(3)
C(206)	39(5)	50(4)	47(4)	12(3)	3(3)	24(3)
C(207)	46(5)	44(4)	55(4)	18(3)	-2(4)	17(3)
C(208)	42(5)	54(4)	42(4)	11(3)	0(3)	23(3)
C(209)	36(5)	44(4)	51(4)	14(3)	0(3)	14(3)
C(210)	43(5)	42(4)	47(4)	9(3)	-2(3)	14(3)
C(211)	31(5)	44(4)	58(4)	20(3)	5(3)	14(3)
C(212)	43(5)	51(4)	50(4)	13(3)	4(4)	21(3)
C(213)	41(5)	72(5)	65(5)	32(4)	10(4)	26(4)
C(214)	71(7)	70(5)	57(5)	14(4)	-1(4)	33(5)
C(215)	94(8)	85(6)	67(6)	12(5)	-10(5)	39(6)
C(216)	65(7)	65(5)	132(9)	11(5)	-20(6)	25(5)
B(1)	39(6)	34(4)	48(5)	5(3)	-7(4)	14(3)
B(2)	50(7)	32(4)	43(4)	6(3)	-1(4)	6(4)
F(3)	47(3)	38(2)	58(2)	5(2)	-11(2)	1(2)
F(5)	39(3)	69(3)	57(3)	12(2)	10(2)	17(2)
F(6)	57(3)	49(2)	87(3)	14(2)	-21(2)	23(2)
F(7)	29(2)	45(2)	67(3)	9(2)	-6(2)	9(2)
F(11)	35(3)	49(2)	57(2)	14(2)	6(2)	10(2)
F(12)	48(3)	31(2)	70(3)	0(2)	0(2)	8(2)
F(13)	39(3)	38(2)	59(2)	12(2)	4(2)	2(2)
F(14)	47(3)	48(2)	63(3)	-5(2)	5(2)	5(2)

Table 1.4 Bond lengths [Å] and angles [°] for
[Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-
terpyridine)Fe](BF₄)₂ (II-13)

Fe(1)-N(5)	1.867(5)	C(29)-C(37)	1.467(8)
Fe(1)-N(2)	1.869(5)	C(30)-C(31)	1.375(8)
Fe(1)-N(6)	1.945(5)	C(30)-H(30)	0.9500
Fe(1)-N(4)	1.958(5)	C(31)-C(32)	1.475(8)
Fe(1)-N(1)	1.967(5)	C(32)-C(33)	1.382(9)
Fe(1)-N(3)	1.970(5)	C(33)-C(34)	1.388(8)
N(1)-C(1)	1.334(7)	C(33)-H(33)	0.9500
N(1)-C(5)	1.357(7)	C(34)-C(35)	1.360(9)
N(2)-C(10)	1.339(7)	C(34)-H(34)	0.9500
N(2)-C(6)	1.355(7)	C(35)-C(36)	1.367(9)
N(3)-C(15)	1.343(7)	C(35)-H(35)	0.9500
N(3)-C(11)	1.358(7)	C(36)-H(36)	0.9500
N(4)-C(22)	1.329(8)	C(37)-C(42)	1.380(9)
N(4)-C(26)	1.367(7)	C(37)-C(38)	1.400(8)
N(5)-C(31)	1.336(8)	C(38)-C(39)	1.381(8)
N(5)-C(27)	1.355(7)	C(38)-H(38)	0.9500
N(6)-C(36)	1.352(7)	C(39)-C(40)	1.361(10)
N(6)-C(32)	1.354(8)	C(39)-H(39)	0.9500
O(1)-C(19)	1.352(7)	C(40)-C(41)	1.412(9)
O(1)-C(101)	1.433(7)	C(41)-C(42)	1.368(8)
O(2)-C(40)	1.362(7)	C(41)-H(41)	0.9500
O(2)-C(201)	1.445(7)	C(42)-H(42)	0.9500
C(1)-C(2)	1.378(8)	C(101)-C(102)	1.492(9)
C(1)-H(1)	0.9500	C(101)-H(10A)	0.9900
C(2)-C(3)	1.373(8)	C(101)-H(10B)	0.9900
C(2)-H(2)	0.9500	C(102)-C(103)	1.540(8)
C(3)-C(4)	1.387(8)	C(102)-H(10C)	0.9900
C(3)-H(3)	0.9500	C(102)-H(10D)	0.9900
C(4)-C(5)	1.381(8)	C(103)-C(104)	1.494(9)
C(4)-H(4)	0.9500	C(103)-H(10E)	0.9900
C(5)-C(6)	1.458(7)	C(103)-H(10F)	0.9900
C(6)-C(7)	1.381(8)	C(104)-C(105)	1.533(8)
C(7)-C(8)	1.406(8)	C(104)-H(10G)	0.9900
C(7)-H(7)	0.9500	C(104)-H(10H)	0.9900
C(8)-C(9)	1.395(8)	C(105)-C(106)	1.499(8)
C(8)-C(16)	1.470(8)	C(105)-H(10I)	0.9900
C(9)-C(10)	1.388(8)	C(105)-H(10J)	0.9900
C(9)-H(9)	0.9500	C(106)-C(107)	1.535(8)
C(10)-C(11)	1.474(8)	C(106)-H(10K)	0.9900
C(11)-C(12)	1.385(8)	C(106)-H(10L)	0.9900
C(12)-C(13)	1.378(8)	C(107)-C(108)	1.507(8)
C(12)-H(12)	0.9500	C(107)-H(10M)	0.9900
C(13)-C(14)	1.389(8)	C(107)-H(10N)	0.9900
C(13)-H(13)	0.9500	C(108)-C(109)	1.518(8)
C(14)-C(15)	1.367(8)	C(108)-H(10O)	0.9900
C(14)-H(14)	0.9500	C(108)-H(10P)	0.9900
C(15)-H(15)	0.9500	C(109)-C(110)	1.512(8)
C(16)-C(21)	1.394(8)	C(109)-H(10Q)	0.9900
C(16)-C(17)	1.400(8)	C(109)-H(10R)	0.9900
C(17)-C(18)	1.365(8)	C(110)-C(111)	1.513(8)
C(17)-H(17)	0.9500	C(110)-H(11A)	0.9900
C(18)-C(19)	1.395(9)	C(110)-H(11B)	0.9900
C(18)-H(18)	0.9500	C(111)-C(112)	1.511(8)
C(19)-C(20)	1.381(8)	C(111)-H(11C)	0.9900
C(20)-C(21)	1.358(8)	C(111)-H(11D)	0.9900
C(20)-H(20)	0.9500	C(112)-C(113)	1.518(8)
C(21)-H(21)	0.9500	C(112)-H(11E)	0.9900
C(22)-C(23)	1.388(9)	C(112)-H(11F)	0.9900
C(22)-H(22)	0.9500	C(113)-C(114)	1.522(9)
C(23)-C(24)	1.377(8)	C(113)-H(11G)	0.9900
C(23)-H(23)	0.9500	C(113)-H(11H)	0.9900
C(24)-C(25)	1.358(9)	C(114)-C(115)	1.534(8)
C(24)-H(24)	0.9500	C(114)-H(11I)	0.9900
C(25)-C(26)	1.397(9)	C(114)-H(11J)	0.9900
C(25)-H(25)	0.9500	C(115)-C(116)	1.523(9)
C(26)-C(27)	1.435(9)	C(115)-H(11K)	0.9900
C(27)-C(28)	1.387(8)	C(115)-H(11L)	0.9900
C(28)-C(29)	1.383(9)	C(116)-H(11M)	0.9800
C(28)-H(28)	0.9500	C(116)-H(11N)	0.9800
C(29)-C(30)	1.413(8)	C(116)-H(11O)	0.9800
		C(201)-C(202)	1.507(9)
		C(201)-H(20A)	0.9900
		C(201)-H(20B)	0.9900
		C(202)-C(203)	1.515(8)
		C(202)-H(20C)	0.9900
		C(202)-H(20D)	0.9900
		C(203)-C(204)	1.523(9)

C(203)-H(20E)	0.9900	C(31)-N(5)-Fe(1)	120.2(4)
C(203)-H(20F)	0.9900	C(27)-N(5)-Fe(1)	119.0(5)
C(204)-C(205)	1.514(8)	C(36)-N(6)-C(32)	117.6(6)
C(204)-H(20G)	0.9900	C(36)-N(6)-Fe(1)	127.5(5)
C(204)-H(20H)	0.9900	C(32)-N(6)-Fe(1)	114.8(4)
C(205)-C(206)	1.517(9)	C(19)-O(1)-C(101)	117.3(5)
C(205)-H(20I)	0.9900	C(40)-O(2)-C(201)	117.4(5)
C(205)-H(20J)	0.9900	N(1)-C(1)-C(2)	122.4(5)
C(206)-C(207)	1.521(8)	N(1)-C(1)-H(1)	118.8
C(206)-H(20K)	0.9900	C(2)-C(1)-H(1)	118.8
C(206)-H(20L)	0.9900	C(3)-C(2)-C(1)	119.8(5)
C(207)-C(208)	1.514(9)	C(3)-C(2)-H(2)	120.1
C(207)-H(20M)	0.9900	C(1)-C(2)-H(2)	120.1
C(207)-H(20N)	0.9900	C(2)-C(3)-C(4)	118.2(5)
C(208)-C(209)	1.525(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120.9
C(208)-H(20O)	0.9900	C(4)-C(3)-H(3)	120.9
C(208)-H(20P)	0.9900	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(5)
C(209)-C(210)	1.504(9)	C(5)-C(4)-H(4)	120.2
C(209)-H(20Q)	0.9900	C(3)-C(4)-H(4)	120.2
C(209)-H(20R)	0.9900	N(1)-C(5)-C(4)	121.5(5)
C(210)-C(211)	1.525(8)	N(1)-C(5)-C(6)	113.5(5)
C(210)-H(21A)	0.9900	C(4)-C(5)-C(6)	125.0(5)
C(210)-H(21B)	0.9900	N(2)-C(6)-C(7)	120.7(5)
C(211)-C(212)	1.512(8)	N(2)-C(6)-C(5)	111.6(5)
C(211)-H(21C)	0.9900	C(7)-C(6)-C(5)	127.7(5)
C(211)-H(21D)	0.9900	C(6)-C(7)-C(8)	120.0(5)
C(212)-C(213)	1.530(9)	C(6)-C(7)-H(7)	120.0
C(212)-H(21E)	0.9900	C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(212)-H(21F)	0.9900	C(9)-C(8)-C(7)	118.0(5)
C(213)-C(214)	1.534(10)	C(9)-C(8)-C(16)	122.4(5)
C(213)-H(21G)	0.9900	C(7)-C(8)-C(16)	119.5(5)
C(213)-H(21H)	0.9900	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(5)
C(214)-C(215)	1.514(11)	C(10)-C(9)-H(9)	120.4
C(214)-H(21I)	0.9900	C(8)-C(9)-H(9)	120.4
C(214)-H(21J)	0.9900	N(2)-C(10)-C(9)	121.7(5)
C(215)-C(216)	1.486(11)	N(2)-C(10)-C(11)	110.8(5)
C(215)-H(21K)	0.9900	C(9)-C(10)-C(11)	127.5(5)
C(215)-H(21L)	0.9900	N(3)-C(11)-C(12)	121.7(5)
C(216)-H(21M)	0.9800	N(3)-C(11)-C(10)	113.4(5)
C(216)-H(21N)	0.9800	C(12)-C(11)-C(10)	125.0(5)
C(216)-H(21O)	0.9800	C(13)-C(12)-C(11)	118.8(6)
B(1)-F(5)	1.374(9)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
B(1)-F(14)	1.383(8)	C(11)-C(12)-H(12)	120.6
B(1)-F(6)	1.384(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119.5(6)
B(1)-F(7)	1.414(9)	C(12)-C(13)-H(13)	120.2
B(2)-F(3)	1.376(8)	C(14)-C(13)-H(13)	120.2
B(2)-F(12)	1.391(8)	C(15)-C(14)-C(13)	118.8(6)
B(2)-F(13)	1.392(8)	C(15)-C(14)-H(14)	120.6
B(2)-F(11)	1.396(10)	C(13)-C(14)-H(14)	120.6
N(5)-Fe(1)-N(2)	177.8(2)	N(3)-C(15)-C(14)	122.6(6)
N(5)-Fe(1)-N(6)	81.0(2)	N(3)-C(15)-H(15)	118.7
N(2)-Fe(1)-N(6)	98.5(2)	C(14)-C(15)-H(15)	118.7
N(5)-Fe(1)-N(4)	81.4(2)	C(21)-C(16)-C(17)	117.2(5)
N(2)-Fe(1)-N(4)	99.1(2)	C(21)-C(16)-C(8)	120.8(5)
N(6)-Fe(1)-N(4)	162.3(2)	C(17)-C(16)-C(8)	121.9(5)
N(5)-Fe(1)-N(1)	96.69(19)	C(18)-C(17)-C(16)	121.5(6)
N(2)-Fe(1)-N(1)	81.19(19)	C(18)-C(17)-H(17)	119.2
N(6)-Fe(1)-N(1)	90.5(2)	C(16)-C(17)-H(17)	119.2
N(4)-Fe(1)-N(1)	90.40(19)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1(5)
N(5)-Fe(1)-N(3)	101.41(19)	C(17)-C(18)-H(18)	120.0
N(2)-Fe(1)-N(3)	80.72(19)	C(19)-C(18)-H(18)	120.0
N(6)-Fe(1)-N(3)	93.6(2)	O(1)-C(19)-C(20)	117.6(6)
N(4)-Fe(1)-N(3)	91.1(2)	O(1)-C(19)-C(18)	123.8(5)
N(1)-Fe(1)-N(3)	161.85(19)	C(20)-C(19)-C(18)	118.5(6)
C(1)-N(1)-C(5)	118.5(5)	C(21)-C(20)-C(19)	121.3(6)
C(1)-N(1)-Fe(1)	127.0(4)	C(21)-C(20)-H(20)	119.4
C(5)-N(1)-Fe(1)	114.6(3)	C(19)-C(20)-H(20)	119.4
C(10)-N(2)-C(6)	120.3(5)	C(20)-C(21)-C(16)	121.2(5)
C(10)-N(2)-Fe(1)	120.5(4)	C(20)-C(21)-H(21)	119.4
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.2(4)	C(16)-C(21)-H(21)	119.4
C(15)-N(3)-C(11)	118.5(5)	N(4)-C(22)-C(23)	121.6(5)
C(15)-N(3)-Fe(1)	126.8(4)	N(4)-C(22)-H(22)	119.2
C(11)-N(3)-Fe(1)	114.6(4)	C(23)-C(22)-H(22)	119.2
C(22)-N(4)-C(26)	119.6(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119.0(6)
C(22)-N(4)-Fe(1)	126.6(4)	C(24)-C(23)-H(23)	120.5
C(26)-N(4)-Fe(1)	113.8(4)	C(22)-C(23)-H(23)	120.5
C(31)-N(5)-C(27)	120.2(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(6)

C(25)-C(24)-H(24)	119.9	C(103)-C(104)-H(10H)	108.9
C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(105)-C(104)-H(10H)	108.9
C(24)-C(25)-C(26)	119.1(5)	H(10G)-C(104)-H(10H)	107.8
C(24)-C(25)-H(25)	120.4	C(106)-C(105)-C(104)	114.2(5)
C(26)-C(25)-H(25)	120.4	C(106)-C(105)-H(10I)	108.7
N(4)-C(26)-C(25)	120.5(6)	C(104)-C(105)-H(10I)	108.7
N(4)-C(26)-C(27)	114.3(5)	C(106)-C(105)-H(10J)	108.7
C(25)-C(26)-C(27)	125.2(5)	C(104)-C(105)-H(10J)	108.7
N(5)-C(27)-C(28)	120.3(6)	H(10I)-C(105)-H(10J)	107.6
N(5)-C(27)-C(26)	111.5(5)	C(105)-C(106)-C(107)	113.2(5)
C(28)-C(27)-C(26)	128.0(6)	C(105)-C(106)-H(10K)	108.9
C(29)-C(28)-C(27)	120.7(6)	C(107)-C(106)-H(10K)	108.9
C(29)-C(28)-H(28)	119.7	C(105)-C(106)-H(10L)	108.9
C(27)-C(28)-H(28)	119.7	C(107)-C(106)-H(10L)	108.9
C(28)-C(29)-C(30)	117.5(5)	H(10K)-C(106)-H(10L)	107.8
C(28)-C(29)-C(37)	121.3(5)	C(108)-C(107)-C(106)	113.4(5)
C(30)-C(29)-C(37)	121.1(6)	C(108)-C(107)-H(10M)	108.9
C(31)-C(30)-C(29)	119.5(6)	C(106)-C(107)-H(10M)	108.9
C(31)-C(30)-H(30)	120.2	C(108)-C(107)-H(10N)	108.9
C(29)-C(30)-H(30)	120.2	C(106)-C(107)-H(10N)	108.9
N(5)-C(31)-C(30)	121.8(5)	H(10M)-C(107)-H(10N)	107.7
N(5)-C(31)-C(32)	110.2(5)	C(107)-C(108)-C(109)	113.5(5)
C(30)-C(31)-C(32)	128.0(7)	C(107)-C(108)-H(10O)	108.9
N(6)-C(32)-C(33)	121.8(5)	C(109)-C(108)-H(10O)	108.9
N(6)-C(32)-C(31)	113.5(6)	C(107)-C(108)-H(10P)	108.9
C(33)-C(32)-C(31)	124.7(6)	C(109)-C(108)-H(10P)	108.9
C(32)-C(33)-C(34)	118.8(6)	H(10O)-C(108)-H(10P)	107.7
C(32)-C(33)-H(33)	120.6	C(110)-C(109)-C(108)	113.6(6)
C(34)-C(33)-H(33)	120.6	C(110)-C(109)-H(10Q)	108.8
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(7)	C(108)-C(109)-H(10Q)	108.8
C(35)-C(34)-H(34)	120.2	C(110)-C(109)-H(10R)	108.8
C(33)-C(34)-H(34)	120.2	C(108)-C(109)-H(10R)	108.8
C(34)-C(35)-C(36)	118.9(6)	H(10Q)-C(109)-H(10R)	107.7
C(34)-C(35)-H(35)	120.5	C(109)-C(110)-C(111)	113.7(6)
C(36)-C(35)-H(35)	120.5	C(109)-C(110)-H(11A)	108.8
N(6)-C(36)-C(35)	123.2(6)	C(111)-C(110)-H(11A)	108.8
N(6)-C(36)-H(36)	118.4	C(109)-C(110)-H(11B)	108.8
C(35)-C(36)-H(36)	118.4	C(111)-C(110)-H(11B)	108.8
C(42)-C(37)-C(38)	116.8(5)	H(11A)-C(110)-H(11B)	107.7
C(42)-C(37)-C(29)	122.3(5)	C(112)-C(111)-C(110)	114.1(6)
C(38)-C(37)-C(29)	120.6(6)	C(112)-C(111)-H(11C)	108.7
C(39)-C(38)-C(37)	121.9(7)	C(110)-C(111)-H(11C)	108.7
C(39)-C(38)-H(38)	119.0	C(112)-C(111)-H(11D)	108.7
C(37)-C(38)-H(38)	119.0	C(110)-C(111)-H(11D)	108.7
C(40)-C(39)-C(38)	120.0(6)	H(11C)-C(111)-H(11D)	107.6
C(40)-C(39)-H(39)	120.0	C(111)-C(112)-C(113)	112.7(6)
C(38)-C(39)-H(39)	120.0	C(111)-C(112)-H(11E)	109.1
C(39)-C(40)-O(2)	125.6(6)	C(113)-C(112)-H(11E)	109.1
C(39)-C(40)-C(41)	119.2(6)	C(111)-C(112)-H(11F)	109.1
O(2)-C(40)-C(41)	115.2(7)	C(113)-C(112)-H(11F)	109.1
C(42)-C(41)-C(40)	119.7(7)	H(11E)-C(112)-H(11F)	107.8
C(42)-C(41)-H(41)	120.1	C(112)-C(113)-C(114)	114.9(6)
C(40)-C(41)-H(41)	120.1	C(112)-C(113)-H(11G)	108.5
C(41)-C(42)-C(37)	122.2(6)	C(114)-C(113)-H(11G)	108.5
C(41)-C(42)-H(42)	118.9	C(112)-C(113)-H(11H)	108.5
C(37)-C(42)-H(42)	118.9	C(114)-C(113)-H(11H)	108.5
O(1)-C(101)-C(102)	109.5(5)	H(11G)-C(113)-H(11H)	107.5
O(1)-C(101)-H(10A)	109.8	C(113)-C(114)-C(115)	111.3(6)
C(102)-C(101)-H(10A)	109.8	C(113)-C(114)-H(11I)	109.4
O(1)-C(101)-H(10B)	109.8	C(115)-C(114)-H(11I)	109.4
C(102)-C(101)-H(10B)	109.8	C(113)-C(114)-H(11J)	109.4
H(10A)-C(101)-H(10B)	108.2	C(115)-C(114)-H(11J)	109.4
C(101)-C(102)-C(103)	113.0(5)	H(11I)-C(114)-H(11J)	108.0
C(101)-C(102)-H(10C)	109.0	C(116)-C(115)-C(114)	112.8(6)
C(103)-C(102)-H(10C)	109.0	C(116)-C(115)-H(11K)	109.0
C(101)-C(102)-H(10D)	109.0	C(114)-C(115)-H(11K)	109.0
C(103)-C(102)-H(10D)	109.0	C(116)-C(115)-H(11L)	109.0
H(10C)-C(102)-H(10D)	107.8	C(114)-C(115)-H(11L)	109.0
C(104)-C(103)-C(102)	112.9(5)	H(11K)-C(115)-H(11L)	107.8
C(104)-C(103)-H(10E)	109.0	C(115)-C(116)-H(11M)	109.5
C(102)-C(103)-H(10E)	109.0	C(115)-C(116)-H(11N)	109.5
C(104)-C(103)-H(10F)	109.0	H(11M)-C(116)-H(11N)	109.5
C(102)-C(103)-H(10F)	109.0	C(115)-C(116)-H(11O)	109.5
H(10E)-C(103)-H(10F)	107.8	H(11M)-C(116)-H(11O)	109.5
C(103)-C(104)-C(105)	113.2(5)	H(11N)-C(116)-H(11O)	109.5
C(103)-C(104)-H(10G)	108.9	O(2)-C(201)-C(202)	106.1(6)
C(105)-C(104)-H(10G)	108.9	O(2)-C(201)-H(20A)	110.5

C(202)-C(201)-H(20A)	110.5	C(215)-C(214)-H(21I)	109.1
O(2)-C(201)-H(20B)	110.5	C(213)-C(214)-H(21I)	109.1
C(202)-C(201)-H(20B)	110.5	C(215)-C(214)-H(21J)	109.1
H(20A)-C(201)-H(20B)	108.7	C(213)-C(214)-H(21J)	109.1
C(201)-C(202)-C(203)	112.7(6)	H(21I)-C(214)-H(21J)	107.8
C(201)-C(202)-H(20C)	109.0	C(216)-C(215)-C(214)	112.9(7)
C(203)-C(202)-H(20C)	109.0	C(216)-C(215)-H(21K)	109.0
C(201)-C(202)-H(20D)	109.0	C(214)-C(215)-H(21K)	109.0
C(203)-C(202)-H(20D)	109.0	C(216)-C(215)-H(21L)	109.0
H(20C)-C(202)-H(20D)	107.8	C(214)-C(215)-H(21L)	109.0
C(202)-C(203)-C(204)	112.3(6)	H(21K)-C(215)-H(21L)	107.8
C(202)-C(203)-H(20E)	109.1	C(215)-C(216)-H(21M)	109.5
C(204)-C(203)-H(20E)	109.1	C(215)-C(216)-H(21N)	109.5
C(202)-C(203)-H(20F)	109.1	H(21M)-C(216)-H(21N)	109.5
C(204)-C(203)-H(20F)	109.1	C(215)-C(216)-H(21O)	109.5
H(20E)-C(203)-H(20F)	107.9	H(21M)-C(216)-H(21O)	109.5
C(205)-C(204)-C(203)	114.2(6)	H(21N)-C(216)-H(21O)	109.5
C(205)-C(204)-H(20G)	108.7	F(5)-B(1)-F(14)	110.4(6)
C(203)-C(204)-H(20G)	108.7	F(5)-B(1)-F(6)	110.1(6)
C(205)-C(204)-H(20H)	108.7	F(14)-B(1)-F(6)	110.4(5)
C(203)-C(204)-H(20H)	108.7	F(5)-B(1)-F(7)	109.0(5)
H(20G)-C(204)-H(20H)	107.6	F(14)-B(1)-F(7)	108.5(6)
C(204)-C(205)-C(206)	113.3(6)	F(6)-B(1)-F(7)	108.4(6)
C(204)-C(205)-H(20I)	108.9	F(3)-B(2)-F(12)	110.2(6)
C(206)-C(205)-H(20I)	108.9	F(3)-B(2)-F(13)	111.1(6)
C(204)-C(205)-H(20J)	108.9	F(12)-B(2)-F(13)	109.0(6)
C(206)-C(205)-H(20J)	108.9	F(3)-B(2)-F(11)	109.9(6)
H(20I)-C(205)-H(20J)	107.7	F(12)-B(2)-F(11)	108.2(6)
C(205)-C(206)-C(207)	114.1(6)	F(13)-B(2)-F(11)	108.4(6)
C(205)-C(206)-H(20K)	108.7		
C(207)-C(206)-H(20K)	108.7		
C(205)-C(206)-H(20L)	108.7		
C(207)-C(206)-H(20L)	108.7		
H(20K)-C(206)-H(20L)	107.6		
C(208)-C(207)-C(206)	112.8(6)		
C(208)-C(207)-H(20M)	109.0		
C(206)-C(207)-H(20M)	109.0		
C(208)-C(207)-H(20N)	109.0		
C(206)-C(207)-H(20N)	109.0		
H(20M)-C(207)-H(20N)	107.8		
C(207)-C(208)-C(209)	114.3(6)		
C(207)-C(208)-H(20O)	108.7		
C(209)-C(208)-H(20O)	108.7		
C(207)-C(208)-H(20P)	108.7		
C(209)-C(208)-H(20P)	108.7		
H(20O)-C(208)-H(20P)	107.6		
C(210)-C(209)-C(208)	113.9(6)		
C(210)-C(209)-H(20Q)	108.8		
C(208)-C(209)-H(20Q)	108.8		
C(210)-C(209)-H(20R)	108.8		
C(208)-C(209)-H(20R)	108.8		
H(20Q)-C(209)-H(20R)	107.7		
C(209)-C(210)-C(211)	113.9(6)		
C(209)-C(210)-H(21A)	108.8		
C(211)-C(210)-H(21A)	108.8		
C(209)-C(210)-H(21B)	108.8		
C(211)-C(210)-H(21B)	108.8		
H(21A)-C(210)-H(21B)	107.7		
C(212)-C(211)-C(210)	114.1(6)		
C(212)-C(211)-H(21C)	108.7		
C(210)-C(211)-H(21C)	108.7		
C(212)-C(211)-H(21D)	108.7		
C(210)-C(211)-H(21D)	108.7		
H(21C)-C(211)-H(21D)	107.6		
C(211)-C(212)-C(213)	112.8(6)		
C(211)-C(212)-H(21E)	109.0		
C(213)-C(212)-H(21E)	109.0		
C(211)-C(212)-H(21F)	109.0		
C(213)-C(212)-H(21F)	109.0		
H(21E)-C(212)-H(21F)	107.8		
C(212)-C(213)-C(214)	114.7(7)		
C(212)-C(213)-H(21G)	108.6		
C(214)-C(213)-H(21G)	108.6		
C(212)-C(213)-H(21H)	108.6		
C(214)-C(213)-H(21H)	108.6		
H(21G)-C(213)-H(21H)	107.6		
C(215)-C(214)-C(213)	112.6(7)		

Table 1.5 Torsion angles [°] for [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)Fe] (BF₄)₂ (II-13)

N(5)-Fe(1)-N(1)-C(1)	0.2(5)	C(10)-N(2)-C(6)-C(7)	1.2(9)
N(2)-Fe(1)-N(1)-C(1)	179.6(5)	Fe(1)-N(2)-C(6)-C(7)	179.2(5)
N(6)-Fe(1)-N(1)-C(1)	81.1(5)	C(10)-N(2)-C(6)-C(5)	-178.1(5)
N(4)-Fe(1)-N(1)-C(1)	-81.2(5)	Fe(1)-N(2)-C(6)-C(5)	0.0(7)
N(3)-Fe(1)-N(1)-C(1)	-175.9(6)	N(1)-C(5)-C(6)-N(2)	0.4(7)
N(5)-Fe(1)-N(1)-C(5)	-179.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)-N(2)	-179.3(6)
N(2)-Fe(1)-N(1)-C(5)	0.5(4)	N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.7(6)
N(6)-Fe(1)-N(1)-C(5)	-98.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.5(10)
N(4)-Fe(1)-N(1)-C(5)	99.7(4)	N(2)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(9)
N(3)-Fe(1)-N(1)-C(5)	5.0(9)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178.7(6)
N(5)-Fe(1)-N(2)-C(10)	-168(6)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.6(9)
N(6)-Fe(1)-N(2)-C(10)	-93.1(5)	C(6)-C(7)-C(8)-C(16)	-176.8(6)
N(4)-Fe(1)-N(2)-C(10)	88.8(5)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(9)
N(1)-Fe(1)-N(2)-C(10)	177.8(5)	C(16)-C(8)-C(9)-C(10)	175.7(6)
N(3)-Fe(1)-N(2)-C(10)	-0.8(5)	C(6)-N(2)-C(10)-C(9)	-2.2(9)
N(5)-Fe(1)-N(2)-C(6)	14(6)	Fe(1)-N(2)-C(10)-C(9)	179.8(4)
N(6)-Fe(1)-N(2)-C(6)	88.9(5)	C(6)-N(2)-C(10)-C(11)	177.8(5)
N(4)-Fe(1)-N(2)-C(6)	-89.2(5)	Fe(1)-N(2)-C(10)-C(11)	-0.2(7)
N(1)-Fe(1)-N(2)-C(6)	-0.2(4)	C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	2.4(9)
N(3)-Fe(1)-N(2)-C(6)	-178.8(5)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-177.6(6)
N(5)-Fe(1)-N(3)-C(15)	-1.6(6)	C(15)-N(3)-C(11)-C(12)	0.2(9)
N(2)-Fe(1)-N(3)-C(15)	178.9(5)	Fe(1)-N(3)-C(11)-C(12)	177.6(5)
N(6)-Fe(1)-N(3)-C(15)	-83.1(5)	C(15)-N(3)-C(11)-C(10)	-179.7(5)
N(4)-Fe(1)-N(3)-C(15)	79.8(5)	Fe(1)-N(3)-C(11)-C(10)	-2.2(7)
N(1)-Fe(1)-N(3)-C(15)	174.4(6)	N(2)-C(10)-C(11)-N(3)	1.6(7)
N(5)-Fe(1)-N(3)-C(11)	-178.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)-N(3)	-178.4(6)
N(2)-Fe(1)-N(3)-C(11)	1.7(4)	N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.3(6)
N(6)-Fe(1)-N(3)-C(11)	99.7(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.7(10)
N(4)-Fe(1)-N(3)-C(11)	-97.4(4)	N(3)-C(11)-C(12)-C(13)	0.5(9)
N(1)-Fe(1)-N(3)-C(11)	-2.8(9)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.6(6)
N(5)-Fe(1)-N(4)-C(22)	-178.3(5)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.7(10)
N(2)-Fe(1)-N(4)-C(22)	-0.5(5)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.1(10)
N(6)-Fe(1)-N(4)-C(22)	-174.5(6)	C(11)-N(3)-C(15)-C(14)	-0.8(9)
N(1)-Fe(1)-N(4)-C(22)	-81.6(5)	Fe(1)-N(3)-C(15)-C(14)	-177.9(5)
N(3)-Fe(1)-N(4)-C(22)	80.3(5)	C(13)-C(14)-C(15)-N(3)	0.6(10)
N(5)-Fe(1)-N(4)-C(26)	-2.0(4)	C(9)-C(8)-C(16)-C(21)	-19.5(9)
N(2)-Fe(1)-N(4)-C(26)	175.8(4)	C(7)-C(8)-C(16)-C(21)	157.7(6)
N(6)-Fe(1)-N(4)-C(26)	1.8(9)	C(9)-C(8)-C(16)-C(17)	163.4(6)
N(1)-Fe(1)-N(4)-C(26)	94.7(4)	C(7)-C(8)-C(16)-C(17)	-19.3(9)
N(3)-Fe(1)-N(4)-C(26)	-103.4(4)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-5.4(9)
N(2)-Fe(1)-N(5)-C(31)	70(6)	C(8)-C(16)-C(17)-C(18)	171.8(6)
N(6)-Fe(1)-N(5)-C(31)	-5.4(4)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2.0(9)
N(4)-Fe(1)-N(5)-C(31)	173.4(4)	C(101)-O(1)-C(19)-C(20)	-163.1(5)
N(1)-Fe(1)-N(5)-C(31)	84.0(4)	C(101)-O(1)-C(19)-C(18)	14.9(8)
N(3)-Fe(1)-N(5)-C(31)	-97.3(4)	C(17)-C(18)-C(19)-O(1)	-175.8(5)
N(2)-Fe(1)-N(5)-C(27)	-102(6)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	2.1(9)
N(6)-Fe(1)-N(5)-C(27)	-177.1(4)	O(1)-C(19)-C(20)-C(21)	175.4(5)
N(4)-Fe(1)-N(5)-C(27)	1.7(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-2.7(9)
N(1)-Fe(1)-N(5)-C(27)	-87.7(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-0.8(9)
N(3)-Fe(1)-N(5)-C(27)	91.1(4)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	4.8(9)
N(5)-Fe(1)-N(6)-C(36)	-180.0(5)	C(8)-C(16)-C(21)-C(20)	-172.4(5)
N(2)-Fe(1)-N(6)-C(36)	2.2(5)	C(26)-N(4)-C(22)-C(23)	-0.5(8)
N(4)-Fe(1)-N(6)-C(36)	176.2(6)	Fe(1)-N(4)-C(22)-C(23)	175.6(4)
N(1)-Fe(1)-N(6)-C(36)	83.3(5)	N(4)-C(22)-C(23)-C(24)	1.2(9)
N(3)-Fe(1)-N(6)-C(36)	-79.0(5)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(9)
N(5)-Fe(1)-N(6)-C(32)	4.8(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.5(9)
N(2)-Fe(1)-N(6)-C(32)	-173.0(4)	C(22)-N(4)-C(26)-C(25)	-1.2(8)
N(4)-Fe(1)-N(6)-C(32)	1.0(9)	Fe(1)-N(4)-C(26)-C(25)	-177.8(4)
N(1)-Fe(1)-N(6)-C(32)	-91.9(4)	C(22)-N(4)-C(26)-C(27)	178.6(5)
N(3)-Fe(1)-N(6)-C(32)	105.8(4)	Fe(1)-N(4)-C(26)-C(27)	2.1(6)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-1.4(9)	C(24)-C(25)-C(26)-N(4)	2.3(8)
Fe(1)-N(1)-C(1)-C(2)	179.5(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-177.6(6)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1.4(9)	C(31)-N(5)-C(27)-C(28)	2.3(8)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.2(9)	Fe(1)-N(5)-C(27)-C(28)	174.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.6(9)	C(31)-N(5)-C(27)-C(26)	-172.7(5)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-0.1(9)	Fe(1)-N(5)-C(27)-C(26)	-1.0(6)
Fe(1)-N(1)-C(5)-C(4)	179.2(5)	N(4)-C(26)-C(27)-N(5)	-0.8(7)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-179.9(5)	C(25)-C(26)-C(27)-N(5)	179.1(5)
Fe(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-0.6(6)	N(4)-C(26)-C(27)-C(28)	-175.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	1.6(9)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	4.6(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.6(6)	N(5)-C(27)-C(28)-C(29)	-1.6(8)
		C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	172.5(6)
		C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	0.4(8)
		C(27)-C(28)-C(29)-C(37)	-176.2(5)
		C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.2(8)
		C(37)-C(29)-C(30)-C(31)	176.8(5)
		C(27)-N(5)-C(31)-C(30)	-1.8(8)

Fe(1)-N(5)-C(31)-C(30) -173.4(4)
C(27)-N(5)-C(31)-C(32) 176.3(5)
Fe(1)-N(5)-C(31)-C(32) 4.7(6)
C(29)-C(30)-C(31)-N(5) 0.6(8)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32) -177.2(5)
C(36)-N(6)-C(32)-C(33) -0.6(8)
Fe(1)-N(6)-C(32)-C(33) 175.1(4)
C(36)-N(6)-C(32)-C(31) -179.4(5)
Fe(1)-N(6)-C(32)-C(31) -3.7(6)
N(5)-C(31)-C(32)-N(6) -0.4(7)
C(30)-C(31)-C(32)-N(6) 177.6(5)
N(5)-C(31)-C(32)-C(33) -179.1(5)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33) -1.1(9)
N(6)-C(32)-C(33)-C(34) 1.1(8)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34) 179.8(5)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35) -0.1(9)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36) -1.4(9)
C(32)-N(6)-C(36)-C(35) -0.9(8)
Fe(1)-N(6)-C(36)-C(35) -176.0(4)
C(34)-C(35)-C(36)-N(6) 1.9(9)
C(28)-C(29)-C(37)-C(42) 145.5(6)
C(30)-C(29)-C(37)-C(42) -30.9(9)
C(28)-C(29)-C(37)-C(38) -28.2(9)
C(30)-C(29)-C(37)-C(38) 155.4(6)
C(42)-C(37)-C(38)-C(39) 2.4(9)
C(29)-C(37)-C(38)-C(39) 176.5(6)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40) -2.4(10)
C(38)-C(39)-C(40)-O(2) -178.0(6)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41) 1.8(10)
C(201)-O(2)-C(40)-C(39) 0.8(9)
C(201)-O(2)-C(40)-C(41) -179.0(5)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42) -1.5(10)
O(2)-C(40)-C(41)-C(42) 178.3(6)
C(40)-C(41)-C(42)-C(37) 1.7(10)
C(38)-C(37)-C(42)-C(41) -2.1(9)
C(29)-C(37)-C(42)-C(41) -176.0(6)
C(19)-O(1)-C(101)-C(102) 168.9(5)
O(1)-C(101)-C(102)-C(103) 66.7(7)
C(101)-C(102)-C(103)-C(10163.2(6)
C(102)-C(103)-C(104)-C(1-179.6(6)
C(103)-C(104)-C(105)-C(10169.8(6)
C(104)-C(105)-C(106)-C(1-179.9(6)
C(105)-C(106)-C(107)-C(10174.7(6)
C(106)-C(107)-C(108)-C(1-175.7(6)
C(107)-C(108)-C(109)-C(1-179.7(6)
C(108)-C(109)-C(110)-C(1-179.4(6)
C(109)-C(110)-C(111)-C(11179.6(6)
C(110)-C(111)-C(112)-C(11177.0(7)
C(111)-C(112)-C(113)-C(11178.0(7)
C(112)-C(113)-C(114)-C(11179.3(7)
C(113)-C(114)-C(115)-C(11177.0(7)
C(40)-O(2)-C(201)-C(202) 174.3(5)
O(2)-C(201)-C(202)-C(203) 175.7(5)
C(201)-C(202)-C(203)-C(2-179.6(6)
C(202)-C(203)-C(204)-C(20176.6(6)
C(203)-C(204)-C(205)-C(20179.5(6)
C(204)-C(205)-C(206)-C(20175.5(6)
C(205)-C(206)-C(207)-C(20174.6(6)
C(206)-C(207)-C(208)-C(20179.1(6)
C(207)-C(208)-C(209)-C(21173.7(6)
C(208)-C(209)-C(210)-C(2-178.7(6)
C(209)-C(210)-C(211)-C(21170.5(6)
C(210)-C(211)-C(212)-C(2-175.2(6)
C(211)-C(212)-C(213)-C(21164.9(7)
C(212)-C(213)-C(214)-C(21-65.6(10)
C(213)-C(214)-C(215)-C(2-162.3(8)

Annexe II Donn e cristallographiques supplémentaires, , [Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (**II-14a**)

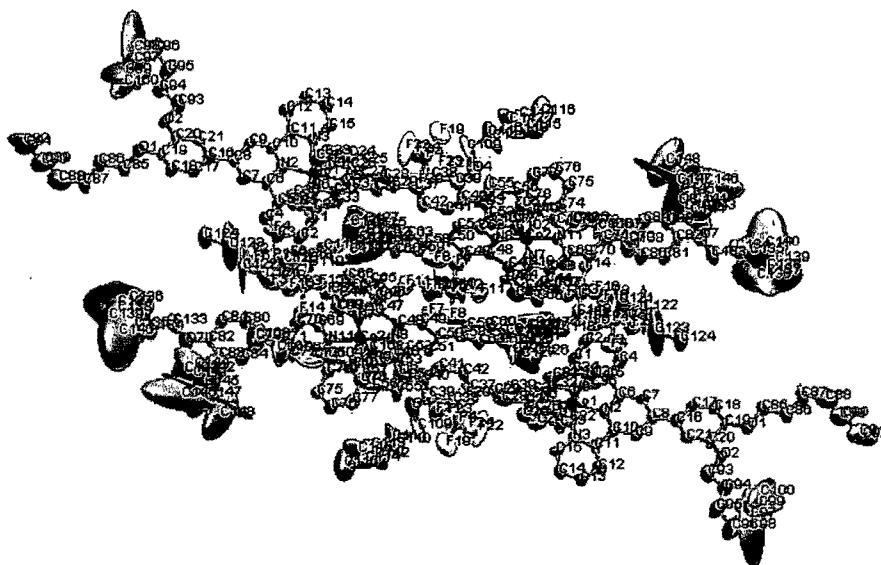


Figure 2.1 Structure cristalline du complexe [Bis(4'-(3,4-dioctyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Co](PF₆)₂ (**II-14a**)

Table 2.1 Crystal data and structure refinement for C₇₄ H₉₄ Co F₂² N₆ O₄ P₂.

Identification code	gar ₁₄₀	
Empirical formula	C ₇₄ H ₉₄ Co F ₁₂ N ₆ O ₄ P ₂	
Formula weight	1480.42	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 �	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 15.830(3) �	α = 67.382(11)°
	b = 22.229(4) �	β = 87.413(12)°
	c = 23.278(4) �	γ = 73.045(11)°
Volume	7212(2) � ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.363 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.001 mm ⁻¹	
F(000)	3108	

Crystal size	0.32 x 0.12 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.06 to 44.49°
Index ranges	$-14 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 20$
Reflections collected	67097
Independent reflections	10267 [$R_{int} = 0.074$]
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.5000
Data / restraints / parameters	10267 / 1540 / 1783
Goodness-of-fit on F^2	1.200
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1168$, $wR_2 = 0.2939$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1922$, $wR_2 = 0.3423$
Largest diff. peak and hole	1.069 and $-0.653 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Table 2.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C74 H94 Co F12 N6 O4 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	8926(1)	7595(1)	2168(1)	71(1)
Co(2)	6275(1)	2121(1)	5046(1)	79(1)
N(1)	7573(5)	8232(3)	1875(3)	71(3)
N(2)	9105(5)	8432(3)	1569(3)	76(3)
N(3)	10330(5)	7341(3)	2107(3)	70(3)
N(4)	8756(5)	7077(4)	1681(3)	82(3)
N(5)	8875(4)	6756(3)	2828(3)	66(3)
N(6)	8990(5)	7806(3)	2916(3)	67(3)
N(7)	6009(4)	2293(3)	5831(4)	70(3)
N(8)	6301(4)	3018(3)	4760(4)	69(3)
N(9)	6609(5)	2270(4)	4173(4)	87(3)
N(10)	4921(5)	2281(3)	4813(3)	72(3)
N(11)	6211(5)	1216(3)	5353(3)	70(3)
N(12)	7588(5)	1564(3)	5364(4)	73(3)
O(1)	9692(4)	12362(3)	-399(3)	86(2)
O(2)	11100(4)	11380(3)	132(3)	81(2)
O(3)	8656(4)	3028(3)	5610(3)	85(3)
O(4)	9349(6)	3024(3)	4570(3)	119(3)
O(5)	6623(4)	7064(3)	3503(3)	84(2)
O(6)	6458(4)	6565(3)	2668(3)	90(3)
O(7)	6112(5)	-2869(3)	7051(3)	117(3)
O(8)	7661(5)	-2578(3)	6795(3)	117(3)
C(1)	6835(6)	8060(4)	1998(5)	85(4)
C(2)	6007(7)	8502(5)	1694(5)	95(4)
C(3)	5951(6)	9118(5)	1266(5)	95(4)
C(4)	6702(6)	9315(5)	1096(5)	99(5)
C(5)	7516(6)	8841(4)	1445(4)	69(3)
C(6)	8364(6)	8996(4)	1307(4)	72(4)
C(7)	8472(6)	9629(4)	961(4)	73(4)
C(8)	9292(6)	9736(4)	868(4)	66(3)
C(9)	10069(6)	9138(4)	1139(4)	62(3)
C(10)	9921(6)	8528(4)	1471(4)	68(3)
C(11)	10649(6)	7863(4)	1768(4)	67(3)
C(12)	11542(6)	7811(4)	1724(4)	83(4)
C(13)	12133(7)	7162(4)	2032(4)	83(4)
C(14)	11830(7)	6645(4)	2358(4)	87(4)
C(15)	10949(6)	6735(4)	2398(4)	74(4)
C(16)	9416(6)	10405(4)	530(4)	76(4)
C(17)	8705(6)	10958(4)	214(4)	78(4)
C(18)	8778(7)	11597(4)	-92(5)	89(4)
C(19)	9527(7)	11749(4)	-108(4)	68(4)
C(20)	10336(7)	11197(4)	188(4)	80(4)
C(21)	10212(7)	10553(4)	509(4)	72(4)
C(22)	8643(7)	7312(5)	1068(5)	102(4)
C(23)	8480(8)	6965(5)	735(5)	117(5)
C(24)	8414(7)	6325(6)	1038(5)	108(5)
C(25)	8529(7)	6043(5)	1720(5)	90(4)
C(26)	8668(7)	6425(4)	2006(4)	74(4)
C(27)	8791(6)	6268(4)	2663(5)	79(4)

C (28)	8794 (6)	5627 (5)	3107 (5)	93 (4)
C (29)	8931 (6)	5520 (4)	3772 (5)	76 (4)
C (30)	9049 (6)	6025 (4)	3914 (4)	71 (4)
C (31)	9033 (6)	6661 (4)	3426 (4)	63 (3)
C (32)	9078 (6)	7257 (4)	3520 (5)	77 (4)
C (33)	9129 (6)	7380 (5)	4048 (4)	84 (4)
C (34)	9065 (6)	8015 (4)	4034 (5)	82 (4)
C (35)	8969 (6)	8540 (4)	3449 (5)	81 (4)
C (36)	8930 (6)	8392 (5)	2929 (4)	72 (4)
C (37)	8948 (6)	4875 (4)	4256 (5)	84 (4)
C (38)	9177 (7)	4273 (5)	4160 (4)	95 (5)
C (39)	9104 (8)	3629 (5)	4649 (5)	96 (4)
C (40)	8789 (6)	3654 (4)	5184 (4)	66 (4)
C (41)	8578 (6)	4212 (4)	5318 (5)	77 (4)
C (42)	8686 (6)	4849 (4)	4835 (5)	81 (4)
C (43)	5914 (6)	1847 (4)	6433 (5)	77 (4)
C (44)	5772 (6)	2036 (4)	6914 (4)	69 (4)
C (45)	5627 (6)	2684 (4)	6851 (4)	76 (4)
C (46)	5689 (6)	3169 (4)	6249 (4)	69 (4)
C (47)	5877 (6)	2942 (4)	5797 (4)	63 (3)
C (48)	6114 (6)	3372 (4)	5140 (5)	74 (4)
C (49)	6150 (5)	4045 (4)	4923 (5)	74 (4)
C (50)	6431 (6)	4362 (4)	4320 (5)	69 (4)
C (51)	6620 (5)	3972 (4)	3972 (5)	66 (4)
C (52)	6548 (6)	3352 (4)	4215 (5)	73 (4)
C (53)	6711 (6)	2920 (4)	3831 (5)	97 (5)
C (54)	6939 (7)	3070 (4)	3262 (5)	94 (4)
C (55)	7125 (9)	2614 (5)	2946 (6)	137 (6)
C (56)	7009 (7)	1967 (5)	3312 (5)	103 (4)
C (57)	6788 (7)	1839 (5)	3894 (5)	90 (4)
C (58)	6461 (6)	5063 (4)	4140 (4)	74 (4)
C (59)	6479 (6)	5352 (4)	4554 (5)	76 (4)
C (60)	6552 (6)	6025 (4)	4359 (4)	78 (4)
C (61)	6534 (6)	6380 (4)	3760 (5)	78 (4)
C (62)	6464 (6)	6129 (5)	3294 (6)	90 (4)
C (63)	6427 (6)	5476 (4)	3502 (5)	72 (4)
C (64)	4270 (7)	2879 (4)	4502 (4)	92 (4)
C (65)	3441 (7)	2894 (5)	4406 (5)	107 (5)
C (66)	3202 (8)	2304 (4)	4602 (5)	108 (5)
C (67)	3841 (6)	1695 (4)	4912 (5)	89 (4)
C (68)	4675 (6)	1706 (4)	5015 (4)	66 (3)
C (69)	5438 (7)	1072 (4)	5345 (4)	77 (4)
C (70)	5374 (6)	439 (4)	5594 (4)	79 (4)
C (71)	6144 (6)	-136 (4)	5887 (4)	70 (4)
C (72)	6922 (6)	18 (4)	5896 (4)	72 (4)
C (73)	6972 (6)	657 (4)	5634 (4)	78 (4)
C (74)	7744 (6)	913 (4)	5560 (4)	64 (3)
C (75)	8608 (6)	451 (4)	5691 (4)	76 (4)
C (76)	9304 (7)	712 (5)	5613 (5)	102 (5)
C (77)	9156 (7)	1384 (5)	5428 (5)	102 (4)
C (78)	8260 (7)	1800 (5)	5301 (4)	86 (4)
C (79)	6047 (7)	-836 (4)	6200 (4)	80 (4)
C (80)	5288 (7)	-1008 (4)	6285 (5)	107 (5)
C (81)	5257 (7)	-1671 (4)	6574 (5)	104 (5)
C (82)	6083 (7)	-2195 (4)	6775 (5)	89 (4)
C (83)	6860 (8)	-2073 (5)	6689 (5)	100 (4)
C (84)	6872 (7)	-1395 (5)	6374 (5)	95 (4)
C (85)	8887 (6)	12948 (3)	-633 (5)	93 (4)
C (86)	9170 (6)	13586 (4)	-892 (5)	107 (5)
C (87)	8347 (7)	14198 (4)	-1119 (6)	138 (6)
C (88)	8516 (9)	14878 (5)	-1367 (5)	203 (9)
C (89)	8972 (8)	15071 (6)	-1961 (5)	198 (9)

C (90)	8469 (8)	15136 (7)	-2523 (4)	167 (7)
C (91)	8916 (9)	15428 (6)	-3110 (4)	183 (7)
C (92)	8589 (9)	15444 (7)	-3697 (6)	210 (7)
C (93)	11924 (5)	10842 (4)	431 (5)	102 (4)
C (94)	12606 (5)	11225 (5)	293 (6)	124 (5)
C (95)	13562 (5)	10822 (6)	500 (6)	162 (7)
C (96)	14372 (8)	11066 (5)	280 (7)	237 (11)
C (97)	14083 (8)	11734 (6)	304 (7)	216 (10)
C (98)	14880 (10)	11673 (7)	673 (8)	960 (30)
C (99)	14242 (15)	12133 (8)	945 (6)	480 (30)
C (100)	14244 (18)	12318 (8)	1507 (7)	560 (16)
C (101)	8254 (6)	3058 (4)	6142 (4)	79 (4)
C (102)	8028 (5)	2411 (4)	6521 (4)	87 (4)
C (103)	8834 (5)	1813 (4)	6846 (4)	87 (4)
C (104)	8575 (7)	1214 (4)	7315 (5)	154 (7)
C (105)	8296 (11)	695 (5)	7196 (6)	307 (11)
C (106)	8203 (9)	57 (5)	7708 (5)	209 (8)
C (107)	7766 (9)	-230 (5)	7351 (5)	229 (9)
C (108)	7312 (11)	-716 (7)	7777 (6)	255 (11)
C (109)	9909 (13)	2975 (4)	4080 (5)	214 (10)
C (110)	10332 (9)	2244 (4)	4153 (6)	222 (10)
C (111)	9817 (9)	2126 (4)	3734 (6)	232 (8)
C (112)	10254 (7)	1474 (5)	3628 (6)	220 (8)
C (113)	9522 (9)	1402 (5)	3304 (5)	180 (8)
C (114)	9692 (8)	1071 (7)	2851 (6)	285 (13)
C (115)	8951 (9)	936 (5)	2598 (7)	280 (11)
C (116)	9154 (15)	398 (7)	2320 (7)	290 (13)
C (117)	6697 (6)	7349 (4)	3940 (5)	97 (4)
C (118)	6874 (5)	8033 (4)	3594 (5)	86 (4)
C (119)	6032 (5)	8607 (3)	3292 (5)	91 (4)
C (120)	6228 (7)	9286 (4)	2943 (5)	135 (5)
C (121)	5472 (7)	9924 (4)	2622 (6)	158 (7)
C (122)	5836 (8)	10533 (5)	2346 (6)	381 (11)
C (123)	6494 (10)	10674 (7)	1849 (9)	500 (20)
C (124)	6780 (13)	11292 (7)	1422 (12)	420 (20)
C (125)	6147 (10)	6334 (4)	2199 (4)	170 (7)
C (126)	5886 (13)	6914 (6)	1577 (6)	397 (15)
C (127)	5644 (7)	6466 (8)	1301 (10)	393 (14)
C (128)	4678 (8)	6524 (7)	1236 (5)	288 (14)
C (129)	4545 (9)	6449 (9)	632 (7)	379 (18)
C (130)	3673 (11)	6909 (9)	281 (8)	780 (30)
C (131)	3615 (9)	6689 (8)	-248 (8)	590 (30)
C (132)	2873 (13)	6766 (14)	-680 (11)	743 (18)
C (133)	5316 (8)	-3060 (4)	7151 (6)	134 (6)
C (134)	5509 (10)	-3821 (4)	7396 (5)	170 (7)
C (135)	5749 (9)	-4163 (7)	8076 (5)	258 (11)
C (136)	4961 (10)	-4093 (12)	8458 (5)	620 (30)
C (137)	5522 (12)	-4395 (15)	9073 (7)	3210 (80)
C (138)	6160 (11)	-4429 (13)	9558 (8)	1070 (40)
C (139)	6846 (8)	-4690 (11)	10103 (9)	610 (30)
C (140)	7686 (13)	-4543 (16)	10207 (17)	1030 (50)
C (141)	7963 (12)	-2945 (6)	7404 (6)	239 (11)
C (142)	8175 (11)	-2644 (6)	7834 (5)	213 (9)
C (143)	8592 (11)	-3082 (6)	8507 (5)	258 (12)
C (144)	8795 (8)	-2691 (8)	8860 (8)	472 (19)
C (145)	9703 (10)	-2589 (7)	8850 (30)	1180 (70)
C (146)	10181 (18)	-3336 (6)	9203 (11)	1010 (30)
C (147)	10211 (8)	-2608 (8)	8860 (20)	1650 (40)
C (148)	11070 (10)	-2423 (11)	8724 (10)	522 (15)
P (1)	7690 (2)	9681 (1)	4407 (2)	88 (1)
P (2)	3909 (2)	5164 (1)	3479 (2)	91 (1)
P (3)	6639 (2)	1232 (2)	8960 (2)	99 (1)

P (4)	8530 (3)	4131 (2)	2292 (2)	154 (2)
F (1)	7904 (4)	9188 (3)	5134 (3)	125 (3)
F (2)	7480 (5)	10166 (3)	3684 (3)	140 (3)
F (3)	6685 (4)	9960 (3)	4534 (3)	124 (3)
F (4)	8703 (4)	9393 (3)	4279 (3)	119 (2)
F (5)	7932 (4)	10236 (2)	4562 (3)	105 (2)
F (6)	7472 (4)	9100 (3)	4258 (3)	138 (3)
F (7)	3013 (4)	5515 (2)	3696 (3)	104 (2)
F (8)	4825 (5)	4874 (4)	3224 (3)	162 (3)
F (9)	4429 (3)	5198 (2)	4032 (3)	94 (2)
F (10)	3361 (4)	5137 (2)	2944 (3)	112 (2)
F (11)	3935 (5)	5919 (3)	3030 (3)	133 (3)
F (12)	3895 (5)	4445 (3)	3910 (3)	170 (3)
F (13)	5622 (4)	1582 (3)	9043 (3)	129 (3)
F (14)	7667 (4)	864 (2)	8892 (3)	98 (2)
F (15)	6942 (3)	1696 (2)	9240 (3)	94 (2)
F (16)	6347 (4)	770 (3)	8680 (3)	129 (3)
F (17)	6584 (4)	1810 (3)	8268 (3)	113 (2)
F (18)	6713 (4)	656 (3)	9652 (3)	114 (3)
F (19)	9406 (8)	3545 (4)	2314 (4)	223 (5)
F (20)	7708 (5)	4599 (4)	2454 (4)	177 (4)
F (21)	8454 (6)	3610 (4)	2980 (5)	221 (5)
F (22)	8593 (8)	4624 (4)	1681 (4)	270 (5)
F (23)	7851 (8)	3850 (4)	2056 (4)	234 (4)
F (24)	9151 (6)	4413 (3)	2590 (4)	177 (4)

Table 2.3 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C74 H94 Co F12 N6 O4 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	6863	7622	2303	102
H(2A)	5490	8359	1795	114
H(3A)	5388	9423	1075	113
H(4A)	6685	9738	769	118
H(7A)	7959	10006	780	87
H(9A)	10653	9175	1084	74
H(12A)	11740	8196	1498	100
H(13A)	12753	7093	2007	100
H(14A)	12235	6205	2569	105
H(15A)	10757	6352	2641	89
H(17A)	8140	10891	210	94
H(18A)	8261	11954	-306	107
H(21A)	10718	10187	731	86
H(22A)	8679	7760	839	122
H(23A)	8413	7170	292	141
H(24A)	8299	6071	818	129
H(25A)	8505	5593	1956	109
H(28A)	8714	5281	2990	111
H(30A)	9142	5958	4337	85
H(33A)	9212	7009	4442	101
H(34A)	9086	8093	4406	98
H(35A)	8931	8989	3408	97
H(36A)	8848	8763	2536	87
H(38A)	9386	4272	3771	114
H(41A)	8366	4200	5709	92
H(42A)	8572	5246	4926	98
H(43A)	5952	1390	6500	92
H(44A)	5774	1700	7318	82
H(45A)	5488	2815	7196	91
H(46A)	5599	3635	6175	83
H(49A)	5984	4295	5183	89
H(51A)	6800	4148	3560	79
H(54A)	6984	3517	3039	113
H(55A)	7308	2730	2532	164
H(56A)	7089	1630	3141	124
H(57A)	6757	1392	4132	108
H(59A)	6442	5101	4985	91
H(60A)	6612	6211	4655	93
H(63A)	6376	5291	3203	87
H(64A)	4417	3295	4350	111
H(65A)	3007	3320	4198	128
H(66A)	2612	2317	4526	130
H(67A)	3703	1276	5051	107
H(70A)	4815	365	5577	95
H(72A)	7443	-343	6096	86
H(75A)	8701	-26	5829	91
H(76A)	9894	416	5690	122
H(77A)	9630	1577	5384	122
H(78A)	8146	2280	5161	103
H(80A)	4745	-652	6139	129
H(81A)	4710	-1773	6636	125
H(84A)	7420	-1300	6274	114
H(85A)	8497	12958	-290	111

H (85B)	8555	12913	-963	111
H (86A)	9548	13579	-1241	128
H (86B)	9517	13613	-564	128
H (87A)	8018	14165	-1452	166
H (87B)	7961	14176	-769	166
H (88A)	8875	14895	-1039	244
H (88B)	7939	15233	-1431	244
H (89A)	9084	15512	-2044	237
H (89B)	9554	14723	-1900	237
H (90A)	7857	15438	-2558	200
H (90B)	8435	14682	-2475	200
H (91A)	8876	15903	-3173	220
H (91B)	9551	15165	-3034	220
H (92A)	8931	15653	-4037	316
H (92B)	7962	15711	-3790	316
H (92C)	8655	14977	-3657	316
H (93A)	12066	10492	248	122
H (93B)	11885	10619	886	122
H (94A)	12566	11484	-164	149
H (94B)	12436	11564	489	149
H (95A)	13656	10405	414	194
H (95B)	13606	10670	960	194
H (96A)	14906	10767	566	285
H (96B)	14493	11092	-148	285
H (97A)	13537	11802	525	259
H (97B)	13995	12103	-117	259
H (98A)	15317	11878	416	1154
H (98B)	15170	11207	981	1154
H (99A)	14085	12584	592	581
H (99B)	13707	11980	984	581
H (10A)	14763	12007	1793	839
H (10B)	13704	12277	1721	839
H (10C)	14266	12788	1370	839
H (10D)	7706	3448	6021	95
H (10E)	8656	3137	6401	95
H (10F)	7709	2293	6243	105
H (10G)	7625	2493	6839	105
H (10H)	9180	1671	6531	105
H (10I)	9215	1956	7062	105
H (10J)	9087	956	7630	185
H (10V)	8090	1415	7531	185
H (10K)	8719	546	6916	368
H (10L)	7715	932	6952	368
H (10M)	7824	163	8028	251
H (10N)	8786	-262	7912	251
H (10O)	7328	149	7025	275
H (10P)	8219	-468	7141	275
H (10Q)	7038	-896	7536	383
H (10R)	6855	-478	7978	383
H (10S)	7747	-1094	8097	383
H (10T)	10379	3188	4078	257
H (10U)	9555	3232	3674	257
H (11A)	10955	2174	4043	266
H (11B)	10322	1929	4589	266
H (11C)	9705	2519	3326	278
H (11D)	9236	2106	3904	278
H (11E)	10758	1520	3363	264
H (11F)	10466	1079	4029	264
H (11G)	9190	1150	3632	216
H (11H)	9115	1867	3083	216
H (11I)	10156	628	3050	342
H (11J)	9949	1357	2491	342

H(11K)	8602	1372	2273	336
H(11L)	8560	808	2940	336
H(11M)	8599	348	2203	435
H(11N)	9513	-39	2629	435
H(11O)	9483	538	1949	435
H(11P)	7189	7038	4260	117
H(11Q)	6142	7416	4153	117
H(11R)	7166	8145	3890	103
H(11S)	7285	7994	3267	103
H(11T)	5622	8651	3617	109
H(11U)	5737	8496	2996	109
H(12C)	6550	9371	3245	162
H(12D)	6641	9225	2624	162
H(12E)	5036	9996	2926	190
H(12F)	5169	9876	2287	190
H(12B)	5305	10936	2187	458
H(12G)	6094	10562	2711	458
H(12H)	6329	10499	1552	599
H(12V)	7060	10339	2069	599
H(12I)	7274	11142	1191	632
H(12J)	6969	11501	1676	632
H(12K)	6281	11626	1128	632
H(12L)	6630	5956	2156	204
H(12M)	5635	6162	2352	204
H(12N)	6385	7084	1383	476
H(12O)	5375	7295	1584	476
H(12P)	5872	6568	881	472
H(12Q)	5962	5985	1562	472
H(12R)	4301	6973	1221	345
H(12S)	4525	6160	1591	345
H(12T)	5030	6556	366	455
H(12U)	4578	5970	723	455
H(13B)	3660	7394	121	935
H(13C)	3177	6847	551	935
H(13D)	3904	6190	-62	703
H(13T)	4036	6879	-538	703
H(13E)	3120	6587	-996	1115
H(13F)	2539	7250	-886	1115
H(13G)	2476	6511	-439	1115
H(13H)	4944	-2849	6753	161
H(13I)	4980	-2887	7453	161
H(13J)	4980	-3929	7300	205
H(13K)	6001	-4008	7176	205
H(13L)	6170	-3965	8188	309
H(13M)	6053	-4654	8182	309
H(13N)	4581	-4370	8441	741
H(13O)	4602	-3612	8350	741
H(13P)	5046	-4495	9351	3849
H(13Q)	5838	-4841	9052	3849
H(13U)	5722	-4111	9707	1282
H(13V)	6472	-4131	9256	1282
H(13R)	6487	-4616	10443	733
H(13S)	7039	-5190	10221	733
H(14B)	8028	-4910	10583	1551
H(14C)	7537	-4108	10260	1551
H(14D)	8040	-4515	9846	1551
H(14E)	8509	-3305	7408	286
H(14U)	7520	-3180	7604	286
H(14F)	7615	-2316	7866	255
H(14G)	8575	-2371	7619	255
H(14H)	8184	-3336	8743	310
H(14I)	9148	-3423	8490	310

H (14J)	8693	-2924	9303	567
H (14K)	8353	-2233	8704	567
H (14L)	9892	-2410	8417	1416
H (14M)	9751	-2299	9069	1416
H (14N)	10312	-3655	8987	1208
H (14O)	10208	-3532	9665	1208
H (14P)	9873	-2432	8449	1975
H (14Q)	9871	-2340	9092	1975
H (14R)	10940	-1925	8540	784
H (14S)	11384	-2614	8431	784
H (14T)	11443	-2610	9114	784

Table 2.4 Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C74 H94 Co F12 N6 O4 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co (1)	42 (1)	51 (1)	93 (1)	1 (1)	-8 (1)	-10 (1)
Co (2)	45 (1)	53 (1)	114 (1)	-7 (1)	-13 (1)	-8 (1)
N (1)	53 (5)	39 (4)	93 (6)	12 (4)	-12 (5)	-22 (4)
N (2)	66 (6)	47 (4)	85 (5)	3 (4)	-17 (5)	-11 (4)
N (3)	42 (5)	37 (4)	90 (5)	4 (4)	-3 (5)	10 (4)
N (4)	41 (6)	85 (5)	74 (5)	4 (5)	3 (5)	2 (4)
N (5)	35 (5)	38 (4)	103 (6)	0 (4)	-2 (5)	-15 (3)
N (6)	43 (5)	39 (3)	124 (6)	-36 (4)	13 (5)	-14 (3)
N (7)	27 (5)	32 (4)	132 (6)	-12 (4)	-15 (5)	-5 (3)
N (8)	33 (5)	36 (4)	108 (6)	13 (4)	-9 (5)	-20 (3)
N (9)	35 (6)	106 (5)	112 (6)	-55 (5)	-4 (5)	7 (5)
N (10)	42 (5)	63 (4)	98 (6)	-9 (4)	-3 (5)	-24 (4)
N (11)	37 (5)	54 (4)	98 (6)	0 (4)	-1 (5)	-25 (4)
N (12)	31 (5)	46 (4)	127 (6)	-12 (4)	10 (5)	-19 (4)
O (1)	64 (5)	64 (4)	96 (5)	2 (3)	-5 (4)	-13 (3)
O (2)	47 (4)	67 (4)	99 (5)	6 (3)	8 (4)	-27 (3)
O (3)	58 (5)	68 (4)	105 (5)	-15 (4)	-5 (4)	-7 (3)
O (4)	190 (9)	62 (4)	81 (5)	-21 (3)	1 (5)	-10 (5)
O (5)	48 (4)	57 (3)	122 (5)	-2 (3)	-33 (4)	-17 (3)
O (6)	67 (5)	54 (4)	102 (5)	9 (4)	7 (4)	-6 (3)
O (7)	85 (6)	76 (4)	157 (6)	-10 (4)	-21 (5)	-18 (4)
O (8)	84 (6)	51 (4)	156 (6)	7 (4)	-20 (5)	9 (4)
C (1)	29 (6)	82 (6)	119 (8)	2 (6)	-3 (7)	-34 (5)
C (2)	55 (7)	98 (7)	119 (9)	-12 (6)	-2 (7)	-43 (6)
C (3)	36 (6)	92 (7)	117 (9)	17 (6)	-14 (7)	-39 (5)
C (4)	28 (7)	87 (7)	116 (9)	22 (6)	-24 (7)	-4 (6)
C (5)	40 (6)	72 (6)	90 (7)	-15 (5)	2 (6)	-30 (5)
C (6)	59 (7)	47 (5)	90 (7)	2 (5)	-7 (6)	-23 (5)
C (7)	15 (6)	69 (6)	111 (8)	-13 (6)	-3 (6)	-9 (5)
C (8)	54 (7)	42 (5)	88 (7)	-9 (5)	-10 (6)	-15 (5)
C (9)	43 (6)	61 (5)	71 (6)	-6 (5)	-7 (5)	-28 (5)
C (10)	49 (7)	79 (6)	66 (6)	-4 (5)	-5 (6)	-37 (5)
C (11)	48 (7)	37 (5)	69 (6)	20 (5)	-31 (6)	3 (5)
C (12)	34 (7)	81 (6)	104 (8)	-11 (6)	-14 (6)	-3 (6)
C (13)	45 (7)	51 (5)	108 (8)	8 (6)	-12 (6)	1 (5)
C (14)	55 (8)	58 (6)	88 (8)	21 (6)	-22 (7)	8 (6)
C (15)	27 (6)	84 (6)	106 (8)	-27 (5)	17 (6)	-21 (5)
C (16)	38 (7)	61 (6)	95 (7)	3 (5)	-17 (6)	-9 (5)
C (17)	30 (6)	55 (5)	117 (8)	3 (5)	-1 (6)	-16 (5)
C (18)	42 (7)	68 (6)	124 (9)	1 (6)	3 (7)	-21 (5)
C (19)	62 (7)	32 (5)	73 (7)	16 (5)	12 (6)	-13 (5)
C (20)	91 (9)	48 (5)	73 (7)	8 (5)	8 (7)	-24 (6)
C (21)	45 (7)	58 (6)	77 (7)	-4 (5)	0 (6)	6 (5)
C (22)	79 (8)	80 (6)	148 (10)	-37 (6)	-11 (8)	-33 (6)
C (23)	120 (11)	70 (7)	96 (9)	34 (7)	-1 (8)	-23 (7)
C (24)	91 (9)	155 (9)	79 (7)	-45 (7)	-1 (7)	-39 (8)
C (25)	64 (8)	75 (6)	131 (9)	-40 (6)	-7 (7)	-18 (6)
C (26)	68 (8)	40 (5)	79 (7)	15 (5)	-1 (6)	-16 (5)
C (27)	52 (7)	22 (5)	101 (8)	45 (5)	-18 (6)	-11 (5)
C (28)	32 (7)	114 (7)	112 (8)	-44 (6)	-24 (6)	11 (6)

C (29)	57 (7)	25 (5)	116 (8)	1 (5)	-18 (6)	-1 (5)
C (30)	43 (7)	48 (5)	101 (7)	-15 (5)	-20 (6)	1 (5)
C (31)	42 (7)	44 (5)	71 (7)	5 (5)	-14 (6)	-1 (5)
C (32)	20 (6)	31 (5)	141 (9)	5 (6)	-19 (6)	-2 (4)
C (33)	33 (7)	148 (8)	75 (7)	-47 (6)	-1 (6)	-25 (6)
C (34)	37 (7)	79 (5)	157 (8)	-73 (6)	15 (6)	-19 (5)
C (35)	28 (6)	47 (5)	118 (9)	21 (6)	-2 (6)	-10 (5)
C (36)	33 (7)	107 (7)	65 (6)	-33 (6)	-10 (6)	-1 (6)
C (37)	44 (7)	80 (6)	117 (8)	-52 (6)	-24 (6)	21 (5)
C (38)	73 (9)	84 (7)	65 (7)	24 (6)	9 (7)	-7 (7)
C (39)	100 (10)	81 (6)	99 (8)	-42 (6)	0 (7)	-4 (7)
C (40)	48 (7)	39 (5)	83 (7)	0 (5)	-13 (6)	1 (5)
C (41)	32 (7)	67 (6)	118 (8)	-25 (6)	2 (6)	-10 (5)
C (42)	68 (8)	37 (5)	126 (9)	-15 (6)	-16 (7)	-16 (5)
C (43)	30 (6)	31 (5)	146 (9)	-11 (5)	-20 (6)	-4 (4)
C (44)	55 (7)	49 (5)	83 (7)	-9 (5)	5 (6)	-12 (5)
C (45)	31 (6)	82 (6)	89 (7)	-14 (6)	-13 (6)	-2 (5)
C (46)	27 (6)	50 (5)	123 (8)	-37 (5)	4 (6)	3 (5)
C (47)	38 (7)	52 (5)	86 (7)	-12 (5)	7 (6)	-15 (5)
C (48)	27 (6)	45 (5)	131 (8)	-20 (6)	-21 (6)	2 (5)
C (49)	29 (6)	43 (5)	130 (8)	-12 (5)	-30 (6)	-6 (5)
C (50)	31 (6)	16 (4)	116 (8)	30 (5)	-23 (6)	-15 (4)
C (51)	29 (6)	36 (5)	117 (8)	-8 (5)	-9 (6)	-17 (4)
C (52)	45 (7)	31 (5)	141 (9)	-29 (5)	-8 (6)	-12 (5)
C (53)	40 (7)	44 (5)	120 (9)	75 (6)	0 (7)	-31 (5)
C (54)	79 (8)	44 (5)	145 (10)	-9 (6)	44 (8)	-42 (5)
C (55)	187 (13)	61 (6)	141 (11)	7 (7)	-11 (10)	-66 (7)
C (56)	36 (8)	140 (8)	157 (9)	-94 (7)	38 (7)	-15 (6)
C (57)	56 (8)	96 (7)	114 (9)	-40 (7)	9 (7)	-17 (6)
C (58)	40 (7)	73 (6)	80 (7)	-10 (5)	-23 (6)	0 (5)
C (59)	43 (7)	58 (6)	77 (7)	13 (5)	3 (6)	3 (5)
C (60)	47 (7)	53 (6)	83 (7)	25 (5)	-14 (6)	-12 (5)
C (61)	20 (6)	35 (5)	142 (9)	4 (6)	-10 (6)	-4 (4)
C (62)	38 (7)	58 (6)	153 (10)	-27 (6)	-24 (7)	-1 (5)
C (63)	40 (6)	55 (5)	113 (8)	-20 (5)	-14 (6)	-17 (5)
C (64)	63 (8)	40 (5)	118 (8)	-1 (6)	-13 (7)	30 (6)
C (65)	32 (7)	96 (8)	128 (9)	-6 (7)	-29 (7)	26 (6)
C (66)	80 (9)	56 (6)	156 (10)	-7 (7)	-25 (8)	-14 (6)
C (67)	46 (7)	59 (6)	128 (8)	-2 (6)	-29 (7)	-6 (5)
C (68)	37 (7)	41 (5)	96 (7)	-11 (5)	-11 (6)	6 (5)
C (69)	89 (8)	52 (5)	85 (7)	-6 (5)	0 (7)	-42 (5)
C (70)	37 (6)	70 (6)	116 (8)	-21 (6)	-9 (6)	-15 (5)
C (71)	47 (7)	47 (5)	93 (7)	-8 (5)	-11 (6)	-3 (5)
C (72)	49 (7)	21 (4)	112 (8)	11 (5)	-17 (6)	-10 (4)
C (73)	39 (7)	69 (6)	98 (8)	-8 (6)	-6 (6)	-8 (5)
C (74)	36 (7)	55 (5)	77 (7)	-8 (5)	1 (6)	-5 (5)
C (75)	52 (7)	67 (6)	99 (7)	-19 (5)	7 (6)	-23 (5)
C (76)	64 (8)	83 (7)	120 (9)	10 (6)	-16 (7)	-29 (6)
C (77)	84 (8)	93 (6)	136 (9)	-32 (6)	-4 (7)	-54 (6)
C (78)	65 (8)	71 (6)	100 (8)	-20 (6)	-1 (7)	-6 (6)
C (79)	58 (8)	44 (5)	103 (8)	-1 (5)	-18 (6)	4 (5)
C (80)	44 (7)	59 (6)	184 (11)	-1 (7)	-3 (8)	-27 (5)
C (81)	63 (8)	62 (6)	147 (10)	4 (7)	13 (8)	-22 (6)
C (82)	88 (9)	21 (5)	131 (9)	0 (5)	5 (7)	-18 (5)
C (83)	86 (9)	61 (6)	133 (9)	-3 (6)	-13 (8)	-39 (6)
C (84)	50 (7)	83 (6)	127 (9)	0 (6)	-27 (7)	-35 (6)
C (85)	65 (8)	46 (6)	126 (9)	-1 (6)	-11 (7)	0 (6)
C (86)	87 (9)	63 (6)	126 (9)	9 (6)	-11 (8)	-16 (6)
C (87)	136 (11)	49 (6)	181 (12)	7 (7)	-42 (10)	-22 (7)
C (88)	152 (17)	200 (14)	225 (16)	-74 (13)	13 (13)	-15 (13)
C (89)	101 (13)	144 (11)	330 (20)	-76 (13)	44 (14)	-31 (10)
C (90)	103 (12)	229 (13)	151 (12)	-44 (11)	-9 (10)	-61 (10)

C (91)	170 (15)	228 (12)	215 (14)	-131 (10)	50 (12)	-95 (11)
C (92)	66 (11)	279 (14)	328 (17)	-195 (12)	-31 (11)	1 (10)
C (93)	77 (8)	72 (6)	125 (9)	-1 (6)	-39 (7)	-21 (6)
C (94)	27 (7)	101 (8)	179 (12)	18 (8)	-27 (8)	-18 (6)
C (95)	120 (12)	154 (10)	165 (13)	7 (9)	19 (11)	-70 (9)
C (96)	240 (20)	214 (16)	161 (15)	30 (13)	82 (15)	-75 (15)
C (97)	98 (14)	181 (15)	280 (20)	-24 (15)	29 (14)	-12 (12)
C (98)	2000 (70)	370 (20)	590 (40)	-10 (30)	-580 (50)	-620 (30)
C (99)	250 (30)	940 (60)	148 (15)	-210 (30)	24 (17)	-20 (40)
C (100)	800 (40)	353 (14)	850 (30)	-446 (16)	660 (30)	-442 (17)
C (101)	54 (7)	53 (5)	100 (8)	7 (6)	-18 (7)	-19 (5)
C (102)	50 (7)	70 (6)	102 (8)	5 (6)	-23 (6)	-10 (5)
C (103)	49 (7)	60 (6)	109 (8)	17 (6)	-4 (7)	-18 (5)
C (104)	133 (13)	98 (9)	137 (11)	2 (8)	53 (10)	31 (9)
C (105)	330 (30)	385 (13)	417 (16)	-355 (11)	185 (16)	-161 (16)
C (106)	326 (19)	121 (9)	163 (13)	9 (9)	116 (13)	-142 (10)
C (107)	460 (30)	73 (7)	167 (13)	-33 (8)	-27 (15)	-113 (11)
C (108)	440 (30)	177 (13)	164 (15)	-41 (11)	25 (17)	-146 (15)
C (109)	440 (30)	50 (7)	103 (10)	-35 (7)	19 (13)	12 (11)
C (110)	350 (20)	72 (8)	218 (16)	-22 (9)	17 (16)	-72 (11)
C (111)	254 (15)	57 (8)	310 (16)	-16 (9)	-201 (13)	20 (9)
C (112)	155 (14)	127 (9)	374 (18)	-121 (11)	-110 (13)	15 (10)
C (113)	187 (17)	132 (9)	238 (13)	-114 (9)	90 (12)	-24 (10)
C (114)	81 (14)	510 (30)	221 (17)	-139 (19)	47 (14)	-43 (18)
C (115)	115 (15)	262 (15)	500 (30)	-225 (16)	-57 (17)	8 (13)
C (116)	460 (30)	210 (16)	207 (18)	-46 (14)	0 (20)	-146 (18)
C (117)	69 (7)	45 (5)	149 (9)	11 (6)	-44 (7)	-33 (5)
C (118)	32 (7)	85 (7)	107 (8)	-13 (6)	-3 (6)	-4 (6)
C (119)	59 (7)	31 (5)	154 (9)	-2 (6)	-9 (7)	-18 (5)
C (120)	117 (11)	97 (7)	175 (10)	-66 (7)	-58 (8)	19 (7)
C (121)	145 (14)	123 (9)	167 (11)	-50 (9)	-27 (10)	12 (9)
C (122)	690 (20)	102 (8)	295 (19)	105 (10)	-259 (19)	-240 (11)
C (123)	780 (50)	147 (15)	510 (40)	20 (20)	-140 (40)	-230 (20)
C (124)	270 (30)	86 (11)	680 (40)	58 (18)	210 (30)	-22 (13)
C (125)	397 (19)	65 (5)	94 (7)	-55 (5)	130 (10)	-119 (8)
C (126)	700 (40)	256 (16)	300 (30)	-55 (16)	150 (30)	-333 (18)
C (127)	216 (19)	275 (19)	650 (30)	-230 (20)	-250 (20)	105 (16)
C (128)	460 (40)	212 (16)	150 (13)	-69 (12)	-65 (18)	-30 (20)
C (129)	112 (17)	380 (30)	600 (40)	-170 (30)	-100 (20)	-9 (18)
C (130)	260 (30)	1350 (50)	1310 (70)	-1000 (50)	260 (40)	-450 (30)
C (131)	91 (14)	219 (16)	1430 (80)	-300 (30)	-190 (30)	-9 (13)
C (132)	760 (40)	1220 (30)	1070 (40)	-1000 (30)	730 (30)	-820 (30)
C (133)	120 (11)	54 (6)	202 (12)	-25 (7)	-20 (10)	-18 (7)
C (134)	169 (15)	73 (7)	259 (16)	-56 (9)	36 (13)	-35 (8)
C (135)	330 (30)	95 (10)	286 (19)	-55 (11)	-122 (18)	29 (13)
C (136)	930 (70)	400 (30)	167 (18)	-116 (18)	40 (30)	320 (40)
C (137)	1960 (160)	2000 (70)	1740 (60)	1780 (50)	1390 (80)	1440 (90)
C (138)	650 (60)	540 (40)	850 (60)	500 (40)	430 (50)	400 (40)
C (139)	420 (40)	610 (40)	460 (40)	-200 (30)	-150 (30)	340 (30)
C (140)	2000 (120)	880 (60)	400 (40)	-170 (40)	-350 (60)	-730 (80)
C (141)	290 (20)	146 (13)	194 (16)	0 (12)	-72 (16)	-22 (14)
C (142)	175 (18)	145 (12)	300 (20)	-84 (13)	-11 (16)	-21 (12)
C (143)	220 (20)	280 (20)	167 (15)	28 (15)	-52 (15)	-67 (17)
C (144)	570 (40)	440 (20)	297 (17)	-274 (16)	-240 (20)	230 (30)
C (145)	880 (50)	1050 (60)	1310 (160)	310 (70)	-250 (80)	-840 (40)
C (146)	420 (50)	2000 (70)	630 (30)	-990 (30)	-260 (30)	300 (50)
C (147)	1050 (30)	2000 (60)	1000 (80)	-940 (50)	-600 (50)	1410 (30)
C (148)	820 (40)	750 (30)	220 (20)	-140 (20)	0 (30)	-620 (30)
P (1)	45 (2)	81 (2)	132 (2)	-34 (2)	4 (2)	-18 (2)
P (2)	55 (2)	59 (2)	135 (3)	-29 (2)	-18 (2)	8 (2)
P (3)	47 (2)	95 (2)	131 (3)	-18 (2)	-3 (2)	-19 (2)
P (4)	179 (4)	95 (2)	178 (4)	-40 (2)	76 (3)	-54 (3)

F(1)	85(5)	96(4)	149(5)	-15(4)	4(4)	-8(4)
F(2)	132(6)	142(5)	117(5)	-12(4)	-12(5)	-48(4)
F(3)	47(4)	153(5)	159(5)	-69(4)	-13(4)	4(4)
F(4)	53(4)	138(4)	203(5)	-106(4)	26(4)	-29(3)
F(5)	88(4)	87(3)	150(5)	-55(3)	-12(4)	-24(3)
F(6)	84(5)	153(4)	228(6)	-104(4)	35(5)	-70(4)
F(7)	57(4)	86(3)	131(5)	-19(3)	-21(4)	6(3)
F(8)	72(5)	227(6)	188(6)	-120(5)	-24(5)	13(5)
F(9)	51(4)	88(3)	123(4)	-26(3)	-27(4)	-5(3)
F(10)	80(4)	80(3)	157(5)	-47(3)	-55(4)	17(3)
F(11)	132(6)	121(4)	120(5)	-4(4)	-18(5)	-53(4)
F(12)	209(7)	44(3)	199(6)	20(4)	-113(6)	-26(4)
F(13)	33(4)	139(5)	186(6)	-37(4)	-3(4)	-17(4)
F(14)	51(4)	82(3)	123(5)	-3(3)	10(4)	-16(3)
F(15)	43(4)	86(3)	118(4)	-11(3)	-21(3)	-5(3)
F(16)	96(5)	137(4)	161(5)	-48(4)	0(4)	-57(4)
F(17)	82(5)	109(4)	107(4)	3(4)	-9(4)	-28(3)
F(18)	69(4)	103(4)	127(5)	6(4)	13(4)	-33(3)
F(19)	251(12)	136(6)	262(9)	-85(6)	29(8)	-19(7)
F(20)	101(6)	151(6)	220(8)	-59(5)	4(6)	34(5)
F(21)	111(7)	131(6)	294(11)	51(7)	9(7)	-34(5)
F(22)	515(15)	220(7)	100(6)	-5(5)	19(8)	-225(8)
F(23)	368(11)	235(6)	184(7)	-91(6)	44(8)	-198(7)
F(24)	203(9)	97(4)	202(7)	-25(5)	-16(7)	-46(5)

Table 2.5 Bond lengths [Å] and angles [°] for C74 H94 Co F12 N6 O4 P2

Co(1)-N(5)	1.927(6)	C(3)-H(3A)	0.9500
Co(1)-N(2)	1.940(7)	C(4)-C(5)	1.440(11)
Co(1)-N(4)	1.972(9)	C(4)-H(4A)	0.9500
Co(1)-N(6)	1.984(8)	C(5)-C(6)	1.472(13)
Co(1)-N(3)	2.140(7)	C(6)-C(7)	1.384(11)
Co(1)-N(1)	2.163(7)	C(7)-C(8)	1.380(12)
Co(2)-N(8)	1.855(6)	C(7)-H(7A)	0.9500
Co(2)-N(11)	1.890(7)	C(8)-C(16)	1.458(11)
Co(2)-N(9)	2.002(8)	C(8)-C(9)	1.466(10)
Co(2)-N(7)	2.008(8)	C(9)-C(10)	1.362(11)
Co(2)-N(12)	2.082(7)	C(9)-H(9A)	0.9500
Co(2)-N(10)	2.127(7)	C(10)-C(11)	1.512(11)
N(1)-C(1)	1.317(11)	C(11)-C(12)	1.385(13)
N(1)-C(5)	1.320(10)	C(12)-C(13)	1.396(10)
N(2)-C(10)	1.366(12)	C(12)-H(12A)	0.9500
N(2)-C(6)	1.392(10)	C(13)-C(14)	1.321(12)
N(3)-C(11)	1.352(11)	C(13)-H(13A)	0.9500
N(3)-C(15)	1.350(9)	C(14)-C(15)	1.355(13)
N(4)-C(22)	1.319(12)	C(14)-H(14A)	0.9500
N(4)-C(26)	1.400(11)	C(15)-H(15A)	0.9500
N(5)-C(27)	1.322(12)	C(16)-C(17)	1.375(10)
N(5)-C(31)	1.350(11)	C(16)-C(21)	1.387(13)
N(6)-C(36)	1.288(11)	C(17)-C(18)	1.358(12)
N(6)-C(32)	1.445(10)	C(17)-H(17A)	0.9500
N(7)-C(47)	1.367(10)	C(18)-C(19)	1.319(14)
N(7)-C(43)	1.403(11)	C(18)-H(18A)	0.9500
N(8)-C(52)	1.310(12)	C(19)-C(20)	1.461(12)
N(8)-C(48)	1.365(12)	C(20)-C(21)	1.405(12)
N(9)-C(57)	1.314(13)	C(21)-H(21A)	0.9500
N(9)-C(53)	1.410(11)	C(22)-C(23)	1.361(16)
N(10)-C(68)	1.347(11)	C(22)-H(22A)	0.9500
N(10)-C(64)	1.371(9)	C(23)-C(24)	1.357(14)
N(11)-C(69)	1.356(12)	C(23)-H(23A)	0.9500
N(11)-C(73)	1.413(10)	C(24)-C(25)	1.463(13)
N(12)-C(74)	1.287(10)	C(24)-H(24A)	0.9500
N(12)-C(78)	1.296(13)	C(25)-C(26)	1.328(14)
O(1)-C(19)	1.365(10)	C(25)-H(25A)	0.9500
O(1)-C(85)	1.473(9)	C(26)-C(27)	1.442(14)
O(2)-C(20)	1.370(12)	C(27)-C(28)	1.401(12)
O(2)-C(93)	1.465(9)	C(28)-C(29)	1.489(14)
O(3)-C(101)	1.381(11)	C(28)-H(28A)	0.9500
O(3)-C(40)	1.433(10)	C(29)-C(30)	1.348(12)
O(4)-C(39)	1.368(11)	C(29)-C(37)	1.436(12)
O(4)-C(109)	1.430(15)	C(30)-C(31)	1.427(11)
O(5)-C(117)	1.416(12)	C(30)-H(30A)	0.9500
O(5)-C(61)	1.450(10)	C(31)-C(32)	1.443(13)
O(6)-C(62)	1.406(12)	C(32)-C(33)	1.369(14)
O(6)-C(125)	1.523(13)	C(33)-C(34)	1.375(13)
O(7)-C(82)	1.371(10)	C(33)-H(33A)	0.9500
O(7)-C(133)	1.426(14)	C(34)-C(35)	1.389(12)
O(8)-C(141)	1.360(13)	C(34)-H(34A)	0.9500
O(8)-C(83)	1.383(12)	C(35)-C(36)	1.380(13)
C(1)-C(2)	1.407(12)	C(35)-H(35A)	0.9500
C(1)-H(1A)	0.9500	C(36)-H(36A)	0.9500
C(2)-C(3)	1.328(11)	C(37)-C(42)	1.377(13)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(37)-C(38)	1.384(13)
C(3)-C(4)	1.376(13)	C(38)-C(39)	1.480(13)
		C(38)-H(38A)	0.9500

C (39) -C (40)	1.334 (13)	C (77) -C (78)	1.420 (13)
C (40) -C (41)	1.341 (12)	C (77) -H (77A)	0.9500
C (41) -C (42)	1.482 (12)	C (78) -H (78A)	0.9500
C (41) -H (41A)	0.9500	C (79) -C (80)	1.347 (14)
C (42) -H (42A)	0.9500	C (79) -C (84)	1.458 (12)
C (43) -C (44)	1.328 (13)	C (80) -C (81)	1.380 (12)
C (43) -H (43A)	0.9500	C (80) -H (80A)	0.9500
C (44) -C (45)	1.339 (12)	C (81) -C (82)	1.427 (13)
C (44) -H (44A)	0.9500	C (81) -H (81A)	0.9500
C (45) -C (46)	1.423 (12)	C (82) -C (83)	1.325 (15)
C (45) -H (45A)	0.9500	C (83) -C (84)	1.406 (12)
C (46) -C (47)	1.320 (13)	C (84) -H (84A)	0.9500
C (46) -H (46A)	0.9500	C (85) -C (86)	1.504 (10)
C (47) -C (48)	1.557 (13)	C (85) -H (85A)	0.9900
C (48) -C (49)	1.401 (11)	C (85) -H (85B)	0.9900
C (49) -C (50)	1.424 (13)	C (86) -C (87)	1.518 (9)
C (49) -H (49A)	0.9500	C (86) -H (86A)	0.9900
C (50) -C (51)	1.365 (13)	C (86) -H (86B)	0.9900
C (50) -C (58)	1.464 (12)	C (87) -C (88)	1.497 (11)
C (51) -C (52)	1.311 (11)	C (87) -H (87A)	0.9900
C (51) -H (51A)	0.9500	C (87) -H (87B)	0.9900
C (52) -C (53)	1.512 (15)	C (88) -C (89)	1.500 (12)
C (53) -C (54)	1.298 (15)	C (88) -H (88A)	0.9900
C (54) -C (55)	1.427 (16)	C (88) -H (88B)	0.9900
C (54) -H (54A)	0.9500	C (89) -C (90)	1.500 (12)
C (55) -C (56)	1.423 (14)	C (89) -H (89A)	0.9900
C (55) -H (55A)	0.9500	C (89) -H (89B)	0.9900
C (56) -C (57)	1.326 (14)	C (90) -C (91)	1.513 (11)
C (56) -H (56A)	0.9500	C (90) -H (90A)	0.9900
C (57) -H (57A)	0.9500	C (90) -H (90B)	0.9900
C (58) -C (59)	1.355 (13)	C (91) -C (92)	1.468 (12)
C (58) -C (63)	1.408 (12)	C (91) -H (91A)	0.9900
C (59) -C (60)	1.425 (12)	C (91) -H (91B)	0.9900
C (59) -H (59A)	0.9500	C (92) -H (92A)	0.9800
C (60) -C (61)	1.309 (13)	C (92) -H (92B)	0.9800
C (60) -H (60A)	0.9500	C (92) -H (92C)	0.9800
C (61) -C (62)	1.419 (15)	C (93) -C (94)	1.513 (10)
C (62) -C (63)	1.360 (12)	C (93) -H (93A)	0.9900
C (63) -H (63A)	0.9500	C (93) -H (93B)	0.9900
C (64) -C (65)	1.329 (15)	C (94) -C (95)	1.505 (9)
C (64) -H (64A)	0.9500	C (94) -H (94A)	0.9900
C (65) -C (66)	1.372 (14)	C (94) -H (94B)	0.9900
C (65) -H (65A)	0.9500	C (95) -C (96)	1.527 (12)
C (66) -C (67)	1.375 (11)	C (95) -H (95A)	0.9900
C (66) -H (66A)	0.9500	C (95) -H (95B)	0.9900
C (67) -C (68)	1.361 (13)	C (96) -C (97)	1.442 (12)
C (67) -H (67A)	0.9500	C (96) -H (96A)	0.9900
C (68) -C (69)	1.515 (11)	C (96) -H (96B)	0.9900
C (69) -C (70)	1.333 (11)	C (97) -C (98)	1.504 (14)
C (70) -C (71)	1.442 (11)	C (97) -H (97A)	0.9900
C (70) -H (70A)	0.9500	C (97) -H (97B)	0.9900
C (71) -C (72)	1.373 (13)	C (98) -C (99)	1.518 (14)
C (71) -C (79)	1.495 (12)	C (98) -H (98A)	0.9900
C (72) -C (73)	1.339 (11)	C (98) -H (98B)	0.9900
C (72) -H (72A)	0.9500	C (99) -C (100)	1.513 (14)
C (73) -C (74)	1.470 (14)	C (99) -H (99A)	0.9900
C (74) -C (75)	1.412 (12)	C (99) -H (99B)	0.9900
C (75) -C (76)	1.363 (14)	C (100) -H (10A)	0.9800
C (75) -H (75A)	0.9500	C (100) -H (10B)	0.9800
C (76) -C (77)	1.335 (13)	C (100) -H (10C)	0.9800
C (76) -H (76A)	0.9500	C (101) -C (102)	1.507 (9)
		C (101) -H (10D)	0.9900

C (101) -H (10E)	0.9900	C (122) -H (12B)	0.9900
C (102) -C (103)	1.513 (9)	C (122) -H (12G)	0.9900
C (102) -H (10F)	0.9900	C (123) -C (124)	1.533 (13)
C (102) -H (10G)	0.9900	C (123) -H (12H)	0.9900
C (103) -C (104)	1.514 (10)	C (123) -H (12V)	0.9900
C (103) -H (10H)	0.9900	C (124) -H (12I)	0.9800
C (103) -H (10I)	0.9900	C (124) -H (12J)	0.9800
C (104) -C (105)	1.470 (12)	C (124) -H (12K)	0.9800
C (104) -H (10J)	0.9900	C (125) -C (126)	1.495 (11)
C (104) -H (10V)	0.9900	C (125) -H (12L)	0.9900
C (105) -C (106)	1.504 (11)	C (125) -H (12M)	0.9900
C (105) -H (10K)	0.9900	C (126) -C (127)	1.513 (14)
C (105) -H (10L)	0.9900	C (126) -H (12N)	0.9900
C (106) -C (107)	1.514 (12)	C (126) -H (12O)	0.9900
C (106) -H (10M)	0.9900	C (127) -C (128)	1.507 (13)
C (106) -H (10N)	0.9900	C (127) -H (12P)	0.9900
C (107) -C (108)	1.494 (12)	C (127) -H (12Q)	0.9900
C (107) -H (10O)	0.9900	C (128) -C (129)	1.508 (14)
C (107) -H (10P)	0.9900	C (128) -H (12R)	0.9900
C (108) -H (10Q)	0.9800	C (128) -H (12S)	0.9900
C (108) -H (10R)	0.9800	C (129) -C (130)	1.502 (13)
C (108) -H (10S)	0.9800	C (129) -H (12T)	0.9900
C (109) -C (110)	1.510 (10)	C (129) -H (12U)	0.9900
C (109) -H (10T)	0.9900	C (130) -C (131)	1.506 (14)
C (109) -H (10U)	0.9900	C (130) -H (13B)	0.9900
C (110) -C (111)	1.443 (12)	C (130) -H (13C)	0.9900
C (110) -H (11A)	0.9900	C (131) -C (132)	1.509 (14)
C (110) -H (11B)	0.9900	C (131) -H (13D)	0.9900
C (111) -C (112)	1.521 (11)	C (131) -H (13T)	0.9900
C (111) -H (11C)	0.9900	C (132) -H (13E)	0.9800
C (111) -H (11D)	0.9900	C (132) -H (13F)	0.9800
C (112) -C (113)	1.491 (12)	C (132) -H (13G)	0.9800
C (112) -H (11E)	0.9900	C (133) -C (134)	1.501 (9)
C (112) -H (11F)	0.9900	C (133) -H (13H)	0.9900
C (113) -C (114)	1.477 (12)	C (133) -H (13I)	0.9900
C (113) -H (11G)	0.9900	C (134) -C (135)	1.480 (11)
C (113) -H (11H)	0.9900	C (134) -H (13J)	0.9900
C (114) -C (115)	1.488 (13)	C (134) -H (13K)	0.9900
C (114) -H (11I)	0.9900	C (135) -C (136)	1.504 (13)
C (114) -H (11J)	0.9900	C (135) -H (13L)	0.9900
C (115) -C (116)	1.518 (13)	C (135) -H (13M)	0.9900
C (115) -H (11K)	0.9900	C (136) -C (137)	1.522 (13)
C (115) -H (11L)	0.9900	C (136) -H (13N)	0.9900
C (116) -H (11M)	0.9800	C (136) -H (13O)	0.9900
C (116) -H (11N)	0.9800	C (137) -C (138)	1.516 (14)
C (116) -H (11O)	0.9800	C (137) -H (13P)	0.9900
C (117) -C (118)	1.524 (9)	C (137) -H (13Q)	0.9900
C (117) -H (11P)	0.9900	C (138) -C (139)	1.522 (14)
C (117) -H (11Q)	0.9900	C (138) -H (13U)	0.9900
C (118) -C (119)	1.518 (9)	C (138) -H (13V)	0.9900
C (118) -H (11R)	0.9900	C (139) -C (140)	1.509 (15)
C (118) -H (11S)	0.9900	C (139) -H (13R)	0.9900
C (119) -C (120)	1.530 (10)	C (139) -H (13S)	0.9900
C (119) -H (11T)	0.9900	C (140) -H (14B)	0.9800
C (119) -H (11U)	0.9900	C (140) -H (14C)	0.9800
C (120) -C (121)	1.509 (10)	C (140) -H (14D)	0.9800
C (120) -H (12C)	0.9900	C (141) -C (142)	1.497 (13)
C (120) -H (12D)	0.9900	C (141) -H (14E)	0.9900
C (121) -C (122)	1.526 (11)	C (141) -H (14U)	0.9900
C (121) -H (12E)	0.9900	C (142) -C (143)	1.543 (11)
C (121) -H (12F)	0.9900	C (142) -H (14F)	0.9900
C (122) -C (123)	1.525 (13)	C (142) -H (14G)	0.9900

C (143) -C (144)	1.508 (13)	N (9) -Co (2) -N (7)	159.8 (3)
C (143) -H (14H)	0.9900	N (8) -Co (2) -N (12)	102.8 (3)
C (143) -H (14I)	0.9900	N (11) -Co (2) -N (12)	78.6 (3)
C (144) -C (145)	1.516 (14)	N (9) -Co (2) -N (12)	88.8 (3)
C (144) -H (14J)	0.9900	N (7) -Co (2) -N (12)	93.0 (3)
C (144) -H (14K)	0.9900	N (8) -Co (2) -N (10)	100.3 (3)
C (145) -C (146)	1.510 (13)	N (11) -Co (2) -N (10)	78.3 (3)
C (145) -H (14L)	0.9955	N (9) -Co (2) -N (10)	93.1 (3)
C (145) -H (14M)	0.9857	N (7) -Co (2) -N (10)	93.2 (3)
C (146) -C (147)	1.519 (14)	N (12) -Co (2) -N (10)	156.8 (3)
C (146) -H (14N)	0.9900	C (1) -N (1) -C (5)	117.4 (7)
C (146) -H (14O)	0.9900	C (1) -N (1) -Co (1)	128.8 (5)
C (147) -C (148)	1.519 (14)	C (5) -N (1) -Co (1)	112.9 (6)
C (147) -H (14P)	0.9918	C (10) -N (2) -C (6)	118.0 (7)
C (147) -H (14Q)	0.9900	C (10) -N (2) -Co (1)	122.9 (5)
C (148) -H (14R)	0.9800	C (6) -N (2) -Co (1)	118.2 (6)
C (148) -H (14S)	0.9800	C (11) -N (3) -C (15)	115.2 (8)
C (148) -H (14T)	0.9800	C (11) -N (3) -Co (1)	116.2 (5)
P (1) -F (5)	1.561 (6)	C (15) -N (3) -Co (1)	128.4 (6)
P (1) -F (6)	1.588 (7)	C (22) -N (4) -C (26)	115.8 (9)
P (1) -F (3)	1.590 (7)	C (22) -N (4) -Co (1)	125.7 (7)
P (1) -F (2)	1.597 (6)	C (26) -N (4) -Co (1)	118.3 (6)
P (1) -F (4)	1.605 (7)	C (27) -N (5) -C (31)	123.0 (7)
P (1) -F (1)	1.609 (6)	C (27) -N (5) -Co (1)	117.3 (6)
P (2) -F (12)	1.531 (6)	C (31) -N (5) -Co (1)	119.2 (6)
P (2) -F (7)	1.571 (6)	C (36) -N (6) -C (32)	115.1 (8)
P (2) -F (10)	1.580 (7)	C (36) -N (6) -Co (1)	127.3 (6)
P (2) -F (9)	1.596 (6)	C (32) -N (6) -Co (1)	117.5 (6)
P (2) -F (8)	1.595 (8)	C (47) -N (7) -C (43)	112.0 (8)
P (2) -F (11)	1.612 (6)	C (47) -N (7) -Co (2)	117.7 (6)
P (3) -F (16)	1.586 (8)	C (43) -N (7) -Co (2)	130.3 (6)
P (3) -F (15)	1.598 (7)	C (52) -N (8) -C (48)	113.9 (8)
P (3) -F (13)	1.610 (6)	C (52) -N (8) -Co (2)	125.3 (7)
P (3) -F (18)	1.609 (6)	C (48) -N (8) -Co (2)	120.7 (6)
P (3) -F (17)	1.616 (6)	C (57) -N (9) -C (53)	116.6 (9)
P (3) -F (14)	1.626 (6)	C (57) -N (9) -Co (2)	129.1 (7)
P (4) -F (22)	1.442 (8)	C (53) -N (9) -Co (2)	114.2 (7)
P (4) -F (20)	1.545 (8)	C (68) -N (10) -C (64)	116.2 (8)
P (4) -F (19)	1.588 (10)	C (68) -N (10) -Co (2)	114.3 (5)
P (4) -F (23)	1.599 (11)	C (64) -N (10) -Co (2)	129.4 (7)
P (4) -F (21)	1.600 (10)	C (69) -N (11) -C (73)	116.8 (7)
P (4) -F (24)	1.609 (10)	C (69) -N (11) -Co (2)	122.4 (5)
N (5) -Co (1) -N (2)	172.6 (3)	C (73) -N (11) -Co (2)	120.7 (6)
N (5) -Co (1) -N (4)	79.1 (3)	C (74) -N (12) -C (78)	117.8 (8)
N (2) -Co (1) -N (4)	106.2 (3)	C (74) -N (12) -Co (2)	114.2 (6)
N (5) -Co (1) -N (6)	78.7 (3)	C (78) -N (12) -Co (2)	127.1 (5)
N (2) -Co (1) -N (6)	96.2 (3)	C (19) -O (1) -C (85)	113.7 (7)
N (4) -Co (1) -N (6)	157.5 (3)	C (20) -O (2) -C (93)	117.7 (6)
N (5) -Co (1) -N (3)	98.6 (3)	C (101) -O (3) -C (40)	115.4 (7)
N (2) -Co (1) -N (3)	76.1 (3)	C (39) -O (4) -C (109)	117.8 (8)
N (4) -Co (1) -N (3)	94.0 (3)	C (117) -O (5) -C (61)	116.1 (7)
N (6) -Co (1) -N (3)	93.0 (3)	C (62) -O (6) -C (125)	114.1 (7)
N (5) -Co (1) -N (1)	106.8 (3)	C (82) -O (7) -C (133)	120.7 (7)
N (2) -Co (1) -N (1)	78.8 (3)	C (141) -O (8) -C (83)	115.5 (10)
N (4) -Co (1) -N (1)	88.3 (3)	N (1) -C (1) -C (2)	122.6 (8)
N (6) -Co (1) -N (1)	94.5 (3)	N (1) -C (1) -H (1A)	118.7
N (3) -Co (1) -N (1)	154.5 (3)	C (2) -C (1) -H (1A)	118.7
N (8) -Co (2) -N (11)	177.9 (4)	C (3) -C (2) -C (1)	119.9 (10)
N (8) -Co (2) -N (9)	79.4 (4)	C (3) -C (2) -H (2A)	120.1
N (11) -Co (2) -N (9)	102.3 (3)	C (1) -C (2) -H (2A)	120.1
N (8) -Co (2) -N (7)	80.7 (3)	C (2) -C (3) -C (4)	120.3 (9)
N (11) -Co (2) -N (7)	97.8 (3)	C (2) -C (3) -H (3A)	119.8

C (4) -C (3) -H (3A)	119.8	C (23) -C (24) -H (24A)	121.6
C (3) -C (4) -C (5)	116.0 (8)	C (25) -C (24) -H (24A)	121.7
C (3) -C (4) -H (4A)	122.0	C (26) -C (25) -C (24)	119.2 (9)
C (5) -C (4) -H (4A)	122.0	C (26) -C (25) -H (25A)	120.4
N (1) -C (5) -C (4)	123.6 (9)	C (24) -C (25) -H (25A)	120.4
N (1) -C (5) -C (6)	115.2 (7)	C (25) -C (26) -N (4)	122.8 (9)
C (4) -C (5) -C (6)	121.0 (8)	C (25) -C (26) -C (27)	129.6 (9)
C (7) -C (6) -N (2)	119.7 (9)	N (4) -C (26) -C (27)	107.5 (9)
C (7) -C (6) -C (5)	126.4 (8)	N (5) -C (27) -C (28)	121.8 (10)
N (2) -C (6) -C (5)	113.9 (7)	N (5) -C (27) -C (26)	117.6 (7)
C (8) -C (7) -C (6)	122.9 (8)	C (28) -C (27) -C (26)	120.5 (10)
C (8) -C (7) -H (7A)	118.6	C (27) -C (28) -C (29)	116.0 (10)
C (6) -C (7) -H (7A)	118.5	C (27) -C (28) -H (28A)	122.0
C (7) -C (8) -C (16)	123.6 (7)	C (29) -C (28) -H (28A)	122.0
C (7) -C (8) -C (9)	117.0 (7)	C (30) -C (29) -C (37)	120.6 (10)
C (16) -C (8) -C (9)	119.4 (8)	C (30) -C (29) -C (28)	119.8 (8)
C (10) -C (9) -C (8)	117.3 (8)	C (37) -C (29) -C (28)	119.6 (9)
C (10) -C (9) -H (9A)	121.3	C (29) -C (30) -C (31)	119.9 (9)
C (8) -C (9) -H (9A)	121.3	C (29) -C (30) -H (30A)	120.1
C (9) -C (10) -N (2)	125.0 (8)	C (31) -C (30) -H (30A)	120.1
C (9) -C (10) -C (11)	123.9 (9)	N (5) -C (31) -C (30)	119.3 (9)
N (2) -C (10) -C (11)	111.2 (7)	N (5) -C (31) -C (32)	115.3 (7)
N (3) -C (11) -C (12)	124.4 (7)	C (30) -C (31) -C (32)	125.0 (9)
N (3) -C (11) -C (10)	112.3 (8)	C (33) -C (32) -N (6)	119.4 (8)
C (12) -C (11) -C (10)	123.2 (8)	C (33) -C (32) -C (31)	132.1 (9)
C (11) -C (12) -C (13)	116.3 (9)	N (6) -C (32) -C (31)	108.3 (9)
C (11) -C (12) -H (12A)	121.9	C (32) -C (33) -C (34)	122.9 (9)
C (13) -C (12) -H (12A)	121.9	C (32) -C (33) -H (33A)	118.6
C (14) -C (13) -C (12)	119.9 (10)	C (34) -C (33) -H (33A)	118.6
C (14) -C (13) -H (13A)	120.0	C (33) -C (34) -C (35)	116.9 (10)
C (12) -C (13) -H (13A)	120.0	C (33) -C (34) -H (34A)	121.6
C (13) -C (14) -C (15)	120.9 (8)	C (35) -C (34) -H (34A)	121.6
C (13) -C (14) -H (14A)	119.6	C (36) -C (35) -C (34)	118.3 (9)
C (15) -C (14) -H (14A)	119.6	C (36) -C (35) -H (35A)	120.8
N (3) -C (15) -C (14)	123.2 (9)	C (34) -C (35) -H (35A)	120.8
N (3) -C (15) -H (15A)	118.4	N (6) -C (36) -C (35)	127.3 (8)
C (14) -C (15) -H (15A)	118.4	N (6) -C (36) -H (36A)	116.3
C (17) -C (16) -C (21)	114.4 (8)	C (35) -C (36) -H (36A)	116.3
C (17) -C (16) -C (8)	120.3 (9)	C (42) -C (37) -C (38)	117.6 (9)
C (21) -C (16) -C (8)	125.3 (7)	C (42) -C (37) -C (29)	119.5 (9)
C (18) -C (17) -C (16)	122.7 (9)	C (38) -C (37) -C (29)	122.8 (10)
C (18) -C (17) -H (17A)	118.6	C (37) -C (38) -C (39)	121.5 (10)
C (16) -C (17) -H (17A)	118.7	C (37) -C (38) -H (38A)	119.3
C (19) -C (18) -C (17)	123.8 (8)	C (39) -C (38) -H (38A)	119.3
C (19) -C (18) -H (18A)	118.1	C (40) -C (39) -O (4)	120.2 (9)
C (17) -C (18) -H (18A)	118.1	C (40) -C (39) -C (38)	117.4 (10)
C (18) -C (19) -O (1)	129.7 (8)	O (4) -C (39) -C (38)	122.4 (10)
C (18) -C (19) -C (20)	118.5 (8)	C (39) -C (40) -C (41)	124.5 (9)
O (1) -C (19) -C (20)	111.7 (9)	C (39) -C (40) -O (3)	114.2 (9)
O (2) -C (20) -C (21)	129.1 (8)	C (41) -C (40) -O (3)	121.3 (9)
O (2) -C (20) -C (19)	116.0 (7)	C (40) -C (41) -C (42)	117.8 (10)
C (21) -C (20) -C (19)	114.9 (10)	C (40) -C (41) -H (41A)	121.1
C (16) -C (21) -C (20)	125.6 (8)	C (42) -C (41) -H (41A)	121.1
C (16) -C (21) -H (21A)	117.2	C (37) -C (42) -C (41)	121.0 (9)
C (20) -C (21) -H (21A)	117.2	C (37) -C (42) -H (42A)	119.5
N (4) -C (22) -C (23)	125.5 (10)		
N (4) -C (22) -H (22A)	117.3	C (41) -C (42) -H (42A)	119.5
C (23) -C (22) -H (22A)	117.3	C (44) -C (43) -N (7)	122.8 (8)
C (22) -C (23) -C (24)	119.8 (11)	C (44) -C (43) -H (43A)	118.6
C (22) -C (23) -H (23A)	120.1	N (7) -C (43) -H (43A)	118.6
C (24) -C (23) -H (23A)	120.1	C (43) -C (44) -C (45)	122.5 (9)
C (23) -C (24) -C (25)	116.8 (11)	C (43) -C (44) -H (44A)	118.7

C (45) -C (44) -H (44A)	118.7	C (64) -C (65) -H (65A)	119.4
C (44) -C (45) -C (46)	117.5 (10)	C (66) -C (65) -H (65A)	119.4
C (44) -C (45) -H (45A)	121.2	C (67) -C (66) -C (65)	118.2 (11)
C (46) -C (45) -H (45A)	121.2	C (67) -C (66) -H (66A)	120.9
C (47) -C (46) -C (45)	117.0 (8)	C (65) -C (66) -H (66A)	120.9
C (47) -C (46) -H (46A)	121.5	C (68) -C (67) -C (66)	118.6 (9)
C (45) -C (46) -H (46A)	121.5	C (68) -C (67) -H (67A)	120.7
C (46) -C (47) -N (7)	127.9 (8)	C (66) -C (67) -H (67A)	120.7
C (46) -C (47) -C (48)	123.6 (9)	N (10) -C (68) -C (67)	123.7 (7)
N (7) -C (47) -C (48)	108.0 (8)	N (10) -C (68) -C (69)	112.5 (8)
N (8) -C (48) -C (49)	120.3 (9)	C (67) -C (68) -C (69)	123.7 (8)
N (8) -C (48) -C (47)	112.3 (8)	C (70) -C (69) -N (11)	123.0 (8)
C (49) -C (48) -C (47)	127.4 (10)	C (70) -C (69) -C (68)	124.8 (10)
C (48) -C (49) -C (50)	121.2 (10)	N (11) -C (69) -C (68)	112.2 (7)
C (48) -C (49) -H (49A)	119.4	C (69) -C (70) -C (71)	120.7 (9)
C (50) -C (49) -H (49A)	119.4	C (69) -C (70) -H (70A)	119.7
C (51) -C (50) -C (49)	115.1 (8)	C (71) -C (70) -H (70A)	119.6
C (51) -C (50) -C (58)	127.8 (9)	C (72) -C (71) -C (70)	115.8 (8)
C (49) -C (50) -C (58)	117.2 (9)	C (72) -C (71) -C (79)	124.2 (7)
C (52) -C (51) -C (50)	118.8 (10)	C (70) -C (71) -C (79)	119.8 (9)
C (52) -C (51) -H (51A)	120.6	C (73) -C (72) -C (71)	122.4 (8)
C (50) -C (51) -H (51A)	120.6	C (73) -C (72) -H (72A)	118.8
N (8) -C (52) -C (51)	130.7 (10)	C (71) -C (72) -H (72A)	118.8
N (8) -C (52) -C (53)	109.1 (8)	C (72) -C (73) -N (11)	121.3 (9)
C (51) -C (52) -C (53)	120.0 (10)	C (72) -C (73) -C (74)	130.2 (8)
C (54) -C (53) -N (9)	119.5 (11)	N (11) -C (73) -C (74)	108.6 (7)
C (54) -C (53) -C (52)	128.7 (9)	N (12) -C (74) -C (75)	123.1 (9)
N (9) -C (53) -C (52)	111.7 (9)	N (12) -C (74) -C (73)	116.9 (8)
C (53) -C (54) -C (55)	124.9 (9)	C (75) -C (74) -C (73)	120.0 (8)
C (53) -C (54) -H (54A)	117.6	C (76) -C (75) -C (74)	117.9 (9)
C (55) -C (54) -H (54A)	117.6	C (76) -C (75) -H (75A)	121.0
C (54) -C (55) -C (56)	113.2 (11)	C (74) -C (75) -H (75A)	121.0
C (54) -C (55) -H (55A)	123.4	C (77) -C (76) -C (75)	119.8 (10)
C (56) -C (55) -H (55A)	123.4	C (77) -C (76) -H (76A)	120.1
C (57) -C (56) -C (55)	119.2 (12)	C (75) -C (76) -H (76A)	120.1
C (57) -C (56) -H (56A)	120.4	C (76) -C (77) -C (78)	117.2 (10)
C (55) -C (56) -H (56A)	120.4	C (76) -C (77) -H (77A)	121.4
N (9) -C (57) -C (56)	126.5 (11)	C (78) -C (77) -H (77A)	121.4
N (9) -C (57) -H (57A)	116.8	N (12) -C (78) -C (77)	124.0 (9)
C (56) -C (57) -H (57A)	116.8	N (12) -C (78) -H (78A)	118.0
C (59) -C (58) -C (63)	117.3 (9)	C (77) -C (78) -H (78A)	118.0
C (59) -C (58) -C (50)	123.6 (9)	C (80) -C (79) -C (84)	116.9 (8)
C (63) -C (58) -C (50)	119.0 (10)	C (80) -C (79) -C (71)	127.2 (8)
C (58) -C (59) -C (60)	121.5 (9)	C (84) -C (79) -C (71)	115.6 (9)
C (58) -C (59) -H (59A)	119.2	C (79) -C (80) -C (81)	123.6 (9)
C (60) -C (59) -H (59A)	119.3	C (79) -C (80) -H (80A)	118.2
C (61) -C (60) -C (59)	118.1 (10)	C (81) -C (80) -H (80A)	118.2
C (61) -C (60) -H (60A)	121.0	C (80) -C (81) -C (82)	117.0 (10)
C (59) -C (60) -H (60A)	120.9	C (80) -C (81) -H (81A)	121.5
C (60) -C (61) -C (62)	123.8 (9)	C (82) -C (81) -H (81A)	121.5
C (60) -C (61) -O (5)	123.4 (11)	C (83) -C (82) -O (7)	115.9 (8)
C (62) -C (61) -O (5)	112.8 (9)	C (83) -C (82) -C (81)	123.3 (8)
C (63) -C (62) -O (6)	126.0 (11)	O (7) -C (82) -C (81)	120.8 (10)
C (63) -C (62) -C (61)	116.2 (10)	C (82) -C (83) -O (8)	123.8 (9)
O (6) -C (62) -C (61)	117.7 (8)	C (82) -C (83) -C (84)	118.5 (9)
C (62) -C (63) -C (58)	122.8 (11)	O (8) -C (83) -C (84)	116.8 (10)
C (62) -C (63) -H (63A)	118.6	C (83) -C (84) -C (79)	120.3 (10)
C (58) -C (63) -H (63A)	118.6	C (83) -C (84) -H (84A)	119.8
C (65) -C (64) -N (10)	122.1 (9)	C (79) -C (84) -H (84A)	119.8
C (65) -C (64) -H (64A)	118.9	O (1) -C (85) -C (86)	107.6 (7)
N (10) -C (64) -H (64A)	118.9	O (1) -C (85) -H (85A)	110.2
C (64) -C (65) -C (66)	121.1 (9)	C (86) -C (85) -H (85A)	110.2

O(1) -C(85) -H(85B)	110.2	H(95A) -C(95) -H(95B)	106.1
C(86) -C(85) -H(85B)	110.2	C(97) -C(96) -C(95)	100.6(11)
H(85A) -C(85) -H(85B)	108.5	C(97) -C(96) -H(96A)	111.7
C(85) -C(86) -C(87)	108.5(7)	C(95) -C(96) -H(96A)	111.6
C(85) -C(86) -H(86A)	110.0	C(97) -C(96) -H(96B)	111.7
C(87) -C(86) -H(86A)	110.0	C(95) -C(96) -H(96B)	111.7
C(85) -C(86) -H(86B)	110.0	H(96A) -C(96) -H(96B)	109.4
C(87) -C(86) -H(86B)	110.0	C(96) -C(97) -C(98)	98.2(10)
H(86A) -C(86) -H(86B)	108.4	C(96) -C(97) -H(97A)	112.2
C(88) -C(87) -C(86)	115.1(9)	C(98) -C(97) -H(97A)	112.1
C(88) -C(87) -H(87A)	108.5	C(96) -C(97) -H(97B)	112.1
C(86) -C(87) -H(87A)	108.5	C(98) -C(97) -H(97B)	112.1
C(88) -C(87) -H(87B)	108.5	H(97A) -C(97) -H(97B)	109.8
C(86) -C(87) -H(87B)	108.5	C(97) -C(98) -C(99)	86.2(12)
H(87A) -C(87) -H(87B)	107.5	C(97) -C(98) -H(98A)	114.3
C(87) -C(88) -C(89)	118.0(12)	C(99) -C(98) -H(98A)	114.2
C(87) -C(88) -H(88A)	107.8	C(97) -C(98) -H(98B)	114.3
C(89) -C(88) -H(88A)	107.8	C(99) -C(98) -H(98B)	114.3
C(87) -C(88) -H(88B)	107.8	H(98A) -C(98) -H(98B)	111.4
C(89) -C(88) -H(88B)	107.8	C(100) -C(99) -C(98)	136.9(17)
H(88A) -C(88) -H(88B)	107.1	C(100) -C(99) -H(99A)	103.0
C(90) -C(89) -C(88)	114.7(11)	C(98) -C(99) -H(99A)	102.9
C(90) -C(89) -H(89A)	108.5	C(100) -C(99) -H(99B)	103.0
C(88) -C(89) -H(89A)	108.6	C(98) -C(99) -H(99B)	102.8
C(90) -C(89) -H(89B)	108.6	H(99A) -C(99) -H(99B)	105.1
C(88) -C(89) -H(89B)	108.6	C(99) -C(100) -H(10A)	109.6
H(89A) -C(89) -H(89B)	107.6	C(99) -C(100) -H(10B)	109.4
C(89) -C(90) -C(91)	110.7(10)	H(10A) -C(100) -H(10B)	109.5
C(89) -C(90) -H(90A)	109.5	C(99) -C(100) -H(10C)	109.4
C(91) -C(90) -H(90A)	109.5	H(10A) -C(100) -H(10C)	109.5
C(89) -C(90) -H(90B)	109.5	H(10B) -C(100) -H(10C)	109.5
C(91) -C(90) -H(90B)	109.5	O(3) -C(101) -C(102)	112.0(8)
H(90A) -C(90) -H(90B)	108.1	O(3) -C(101) -H(10D)	109.2
C(92) -C(91) -C(90)	118.6(12)	C(102) -C(101) -H(10D)	109.2
C(92) -C(91) -H(91A)	107.7	O(3) -C(101) -H(10E)	109.2
C(90) -C(91) -H(91A)	107.6	C(102) -C(101) -H(10E)	109.2
C(92) -C(91) -H(91B)	107.7	H(10D) -C(101) -H(10E)	107.9
C(90) -C(91) -H(91B)	107.7	C(101) -C(102) -C(103)	113.1(7)
H(91A) -C(91) -H(91B)	107.1	C(101) -C(102) -H(10F)	108.9
C(91) -C(92) -H(92A)	109.5	C(103) -C(102) -H(10F)	109.0
C(91) -C(92) -H(92B)	109.4	C(101) -C(102) -H(10G)	109.0
H(92A) -C(92) -H(92B)	109.5	C(103) -C(102) -H(10G)	109.0
C(91) -C(92) -H(92C)	109.5	H(10F) -C(102) -H(10G)	107.8
H(92A) -C(92) -H(92C)	109.5	C(104) -C(103) -C(102)	111.5(7)
H(92B) -C(92) -H(92C)	109.5	C(104) -C(103) -H(10H)	109.3
O(2) -C(93) -C(94)	103.2(6)	C(102) -C(103) -H(10H)	109.3
O(2) -C(93) -H(93A)	111.1	C(104) -C(103) -H(10I)	109.3
C(94) -C(93) -H(93A)	111.1	C(102) -C(103) -H(10I)	109.3
O(2) -C(93) -H(93B)	111.1	H(10H) -C(103) -H(10I)	108.0
C(94) -C(93) -H(93B)	111.1	C(105) -C(104) -C(103)	127.8(10)
H(93A) -C(93) -H(93B)	109.1	C(105) -C(104) -H(10J)	105.4
C(95) -C(94) -C(93)	118.3(8)	C(103) -C(104) -H(10J)	105.4
C(95) -C(94) -H(94A)	107.7	C(105) -C(104) -H(10V)	105.4
C(93) -C(94) -H(94A)	107.7	C(103) -C(104) -H(10V)	105.4
C(95) -C(94) -H(94B)	107.7	H(10J) -C(104) -H(10V)	106.0
C(93) -C(94) -H(94B)	107.7	C(104) -C(105) -C(106)	123.0(11)
H(94A) -C(94) -H(94B)	107.1	C(104) -C(105) -H(10K)	106.6
C(94) -C(95) -C(96)	127.0(9)	C(106) -C(105) -H(10K)	106.6
C(94) -C(95) -H(95A)	105.6	C(104) -C(105) -H(10L)	106.6
C(96) -C(95) -H(95A)	105.6	C(106) -C(105) -H(10L)	106.6
C(94) -C(95) -H(95B)	105.6	H(10K) -C(105) -H(10L)	106.5
C(96) -C(95) -H(95B)	105.6	C(105) -C(106) -C(107)	101.6(9)

C(105)-C(106)-H(10M)	111.4	C(115)-C(116)-H(11O)	109.5
C(107)-C(106)-H(10M)	111.4	H(11M)-C(116)-H(11O)	109.5
C(105)-C(106)-H(10N)	111.5	H(11N)-C(116)-H(11O)	109.5
C(107)-C(106)-H(10N)	111.5	O(5)-C(117)-C(118)	108.6(8)
H(10M)-C(106)-H(10N)	109.3	O(5)-C(117)-H(11P)	110.0
C(108)-C(107)-C(106)	111.0(11)	C(118)-C(117)-H(11P)	110.0
C(108)-C(107)-H(10O)	109.5	O(5)-C(117)-H(11Q)	110.0
C(106)-C(107)-H(10O)	109.4	C(118)-C(117)-H(11Q)	110.0
C(108)-C(107)-H(10P)	109.5	H(11P)-C(117)-H(11Q)	108.4
C(106)-C(107)-H(10P)	109.4	C(119)-C(118)-C(117)	112.3(7)
H(10O)-C(107)-H(10P)	108.0	C(119)-C(118)-H(11R)	109.1
C(107)-C(108)-H(10Q)	109.4	C(117)-C(118)-H(11R)	109.1
C(107)-C(108)-H(10R)	109.5	C(119)-C(118)-H(11S)	109.1
H(10Q)-C(108)-H(10R)	109.5	C(117)-C(118)-H(11S)	109.1
C(107)-C(108)-H(10S)	109.5	H(11R)-C(118)-H(11S)	107.9
H(10Q)-C(108)-H(10S)	109.5	C(118)-C(119)-C(120)	111.3(7)
H(10R)-C(108)-H(10S)	109.5	C(118)-C(119)-H(11T)	109.4
O(4)-C(109)-C(110)	112.1(10)	C(120)-C(119)-H(11T)	109.4
O(4)-C(109)-H(10T)	109.2	C(118)-C(119)-H(11U)	109.4
C(110)-C(109)-H(10T)	109.2	C(120)-C(119)-H(11U)	109.4
O(4)-C(109)-H(10U)	109.1	H(11T)-C(119)-H(11U)	108.0
C(110)-C(109)-H(10U)	109.1	C(121)-C(120)-C(119)	119.4(8)
H(10T)-C(109)-H(10U)	107.9	C(121)-C(120)-H(12C)	107.5
C(111)-C(110)-C(109)	106.1(10)	C(119)-C(120)-H(12C)	107.5
C(111)-C(110)-H(11A)	110.5	C(121)-C(120)-H(12D)	107.5
C(109)-C(110)-H(11A)	110.5	C(119)-C(120)-H(12D)	107.5
C(111)-C(110)-H(11B)	110.5	H(12C)-C(120)-H(12D)	107.0
C(109)-C(110)-H(11B)	110.5	C(120)-C(121)-C(122)	109.1(9)
H(11A)-C(110)-H(11B)	108.7	C(120)-C(121)-H(12E)	109.9
C(110)-C(111)-C(112)	114.0(10)	C(122)-C(121)-H(12E)	109.8
C(110)-C(111)-H(11C)	108.7	C(120)-C(121)-H(12F)	109.9
C(112)-C(111)-H(11C)	108.7	C(122)-C(121)-H(12F)	109.8
C(110)-C(111)-H(11D)	108.8	H(12E)-C(121)-H(12F)	108.3
C(112)-C(111)-H(11D)	108.8	C(123)-C(122)-C(121)	129.9(13)
H(11C)-C(111)-H(11D)	107.6	C(123)-C(122)-H(12B)	104.8
C(113)-C(112)-C(111)	102.7(9)	C(121)-C(122)-H(12B)	104.8
C(113)-C(112)-H(11E)	111.2	C(123)-C(122)-H(12G)	104.8
C(111)-C(112)-H(11E)	111.3	C(121)-C(122)-H(12G)	104.8
C(113)-C(112)-H(11F)	111.2	H(12B)-C(122)-H(12G)	105.8
C(111)-C(112)-H(11F)	111.2	C(122)-C(123)-C(124)	137.1(15)
H(11E)-C(112)-H(11F)	109.1	C(122)-C(123)-H(12H)	102.9
C(114)-C(113)-C(112)	121.9(11)	C(124)-C(123)-H(12H)	102.8
C(114)-C(113)-H(11G)	106.8	C(122)-C(123)-H(12V)	102.9
C(112)-C(113)-H(11G)	106.9	C(124)-C(123)-H(12V)	102.9
C(114)-C(113)-H(11H)	106.9	H(12H)-C(123)-H(12V)	105.1
C(112)-C(113)-H(11H)	106.8	C(123)-C(124)-H(12I)	109.5
H(11G)-C(113)-H(11H)	106.7	C(123)-C(124)-H(12J)	109.4
C(113)-C(114)-C(115)	119.6(12)	H(12I)-C(124)-H(12J)	109.5
C(113)-C(114)-H(11I)	107.4	C(123)-C(124)-H(12K)	109.5
C(115)-C(114)-H(11I)	107.5	H(12I)-C(124)-H(12K)	109.5
C(113)-C(114)-H(11J)	107.4	H(12J)-C(124)-H(12K)	109.5
C(115)-C(114)-H(11J)	107.4	C(126)-C(125)-O(6)	110.4(9)
H(11I)-C(114)-H(11J)	106.9	C(126)-C(125)-H(12L)	109.7
C(114)-C(115)-C(116)	119.5(14)	O(6)-C(125)-H(12L)	109.6
C(114)-C(115)-H(11K)	107.5	C(126)-C(125)-H(12M)	109.5
C(116)-C(115)-H(11K)	107.4	O(6)-C(125)-H(12M)	109.6
C(114)-C(115)-H(11L)	107.4	H(12L)-C(125)-H(12M)	108.1
C(116)-C(115)-H(11L)	107.5	C(125)-C(126)-C(127)	91.4(11)
H(11K)-C(115)-H(11L)	107.0	C(125)-C(126)-H(12N)	113.3
C(115)-C(116)-H(11M)	109.4	C(127)-C(126)-H(12N)	113.3
C(115)-C(116)-H(11N)	109.5	C(125)-C(126)-H(12O)	113.5
H(11M)-C(116)-H(11N)	109.5	C(127)-C(126)-H(12O)	113.5

H (12N) -C (126) -H (12O)	110.7	C (138) -C (137) -H (13P)	97.0
C (128) -C (127) -C (126)	117.6 (15)	C (136) -C (137) -H (13P)	97.1
C (128) -C (127) -H (12P)	107.8	C (138) -C (137) -H (13Q)	97.0
C (126) -C (127) -H (12P)	107.9	C (136) -C (137) -H (13Q)	97.0
C (128) -C (127) -H (12Q)	107.9	H (13P) -C (137) -H (13Q)	103.5
C (126) -C (127) -H (12Q)	108.0	C (137) -C (138) -C (139)	163 (2)
H (12P) -C (127) -H (12Q)	107.2	C (137) -C (138) -H (13U)	95.3
C (127) -C (128) -C (129)	105.7 (13)	C (139) -C (138) -H (13U)	95.3
C (127) -C (128) -H (12R)	110.6	C (137) -C (138) -H (13V)	95.3
C (129) -C (128) -H (12R)	110.6	C (139) -C (138) -H (13V)	95.3
C (127) -C (128) -H (12S)	110.6	H (13U) -C (138) -H (13V)	103.3
C (129) -C (128) -H (12S)	110.5	C (140) -C (139) -C (138)	135 (2)
H (12R) -C (128) -H (12S)	108.7	C (140) -C (139) -H (13R)	103.4
C (130) -C (129) -C (128)	112.5 (13)	C (138) -C (139) -H (13R)	103.3
C (130) -C (129) -H (12T)	109.0	C (140) -C (139) -H (13S)	103.3
C (128) -C (129) -H (12T)	109.0	C (138) -C (139) -H (13S)	103.3
C (130) -C (129) -H (12U)	109.2	H (13R) -C (139) -H (13S)	105.2
C (128) -C (129) -H (12U)	109.2	C (139) -C (140) -H (14B)	109.5
H (12T) -C (129) -H (12U)	107.8	C (139) -C (140) -H (14C)	109.4
C (129) -C (130) -C (131)	104.2 (13)	H (14B) -C (140) -H (14C)	109.5
C (129) -C (130) -H (13B)	111.0	C (139) -C (140) -H (14D)	109.5
C (131) -C (130) -H (13B)	111.0	H (14B) -C (140) -H (14D)	109.5
C (129) -C (130) -H (13C)	110.8	H (14C) -C (140) -H (14D)	109.5
C (131) -C (130) -H (13C)	110.9	O (8) -C (141) -C (142)	124.2 (10)
H (13B) -C (130) -H (13C)	109.0	O (8) -C (141) -H (14E)	106.3
C (130) -C (131) -C (132)	134.8 (16)	C (142) -C (141) -H (14E)	106.3
C (130) -C (131) -H (13D)	103.5	O (8) -C (141) -H (14U)	106.3
C (132) -C (131) -H (13D)	103.6	C (142) -C (141) -H (14U)	106.3
C (130) -C (131) -H (13T)	103.4	H (14E) -C (141) -H (14U)	106.4
C (132) -C (131) -H (13T)	103.4	C (141) -C (142) -C (143)	122.8 (11)
H (13D) -C (131) -H (13T)	105.3	C (141) -C (142) -H (14F)	106.7
C (131) -C (132) -H (13E)	109.5	C (143) -C (142) -H (14F)	106.6
C (131) -C (132) -H (13F)	109.6	C (141) -C (142) -H (14G)	106.7
H (13E) -C (132) -H (13F)	109.5	C (143) -C (142) -H (14G)	106.6
C (131) -C (132) -H (13G)	109.3	H (14F) -C (142) -H (14G)	106.6
H (13E) -C (132) -H (13G)	109.5	C (144) -C (143) -C (142)	115.2 (11)
H (13F) -C (132) -H (13G)	109.5	C (144) -C (143) -H (14H)	108.4
O (7) -C (133) -C (134)	111.3 (9)	C (142) -C (143) -H (14H)	108.5
O (7) -C (133) -H (13H)	109.4	C (144) -C (143) -H (14I)	108.5
C (134) -C (133) -H (13H)	109.3	C (142) -C (143) -H (14I)	108.5
O (7) -C (133) -H (13I)	109.4	H (14H) -C (143) -H (14I)	107.5
C (134) -C (133) -H (13I)	109.4	C (143) -C (144) -C (145)	120 (3)
H (13H) -C (133) -H (13I)	108.0	C (143) -C (144) -H (14J)	107.5
C (135) -C (134) -C (133)	113.4 (11)	C (145) -C (144) -H (14J)	107.3
C (135) -C (134) -H (13J)	108.9	C (143) -C (144) -H (14K)	107.4
C (133) -C (134) -H (13J)	108.9	C (145) -C (144) -H (14K)	107.4
C (135) -C (134) -H (13K)	108.9	H (14J) -C (144) -H (14K)	107.0
C (133) -C (134) -H (13K)	108.9	C (146) -C (145) -C (144)	94.6 (15)
H (13J) -C (134) -H (13K)	107.7	C (146) -C (145) -H (14L)	112.4
C (134) -C (135) -C (136)	113.0 (11)	C (144) -C (145) -H (14L)	112.6
C (134) -C (135) -H (13L)	109.0	C (146) -C (145) -H (14M)	113.2
C (136) -C (135) -H (13L)	108.9	C (144) -C (145) -H (14M)	113.1
C (134) -C (135) -H (13M)	109.0	H (14L) -C (145) -H (14M)	110.2
C (136) -C (135) -H (13M)	109.0	C (145) -C (146) -C (147)	30.4 (8)
H (13L) -C (135) -H (13M)	107.8	C (145) -C (146) -H (14N)	120.2
C (135) -C (136) -C (137)	93.9 (12)	C (147) -C (146) -H (14N)	120.0
C (135) -C (136) -H (13N)	112.9	C (145) -C (146) -H (14O)	119.6
C (137) -C (136) -H (13N)	112.9	C (147) -C (146) -H (14O)	119.8
C (135) -C (136) -H (13O)	113.0	H (14N) -C (146) -H (14O)	117.8
C (137) -C (136) -H (13O)	112.9	C (148) -C (147) -C (146)	123.0 (17)
H (13N) -C (136) -H (13O)	110.4	C (148) -C (147) -H (14P)	106.6
C (138) -C (137) -C (136)	157 (2)	C (146) -C (147) -H (14P)	106.5

C (148) -C (147) -H (14Q)	106.7	F (19) -P (4) -F (21)	83.7 (5)
C (146) -C (147) -H (14Q)	106.7	F (23) -P (4) -F (21)	86.7 (5)
H (14P) -C (147) -H (14Q)	106.4	F (22) -P (4) -F (24)	89.5 (6)
C (147) -C (148) -H (14R)	109.4	F (20) -P (4) -F (24)	89.1 (5)
C (147) -C (148) -H (14S)	109.6	F (19) -P (4) -F (24)	86.1 (6)
H (14R) -C (148) -H (14S)	109.5	F (23) -P (4) -F (24)	174.0 (6)
C (147) -C (148) -H (14T)	109.4	F (21) -P (4) -F (24)	88.8 (5)
H (14R) -C (148) -H (14T)	109.5		
H (14S) -C (148) -H (14T)	109.5		
F (5) -P (1) -F (6)	178.3 (4)		
F (5) -P (1) -F (3)	90.7 (4)		
F (6) -P (1) -F (3)	90.7 (4)		
F (5) -P (1) -F (2)	91.9 (4)		
F (6) -P (1) -F (2)	89.0 (4)		
F (3) -P (1) -F (2)	90.5 (4)		
F (5) -P (1) -F (4)	89.6 (3)		
F (6) -P (1) -F (4)	88.9 (4)		
F (3) -P (1) -F (4)	179.6 (4)		
F (2) -P (1) -F (4)	89.6 (4)		
F (5) -P (1) -F (1)	88.3 (4)		
F (6) -P (1) -F (1)	90.8 (4)		
F (3) -P (1) -F (1)	89.7 (4)		
F (2) -P (1) -F (1)	179.7 (5)		
F (4) -P (1) -F (1)	90.2 (3)		
F (12) -P (2) -F (7)	93.1 (4)		
F (12) -P (2) -F (10)	90.6 (4)		
F (7) -P (2) -F (10)	88.7 (3)		
F (12) -P (2) -F (9)	89.1 (4)		
F (7) -P (2) -F (9)	89.2 (3)		
F (10) -P (2) -F (9)	177.8 (4)		
F (12) -P (2) -F (8)	92.0 (4)		
F (7) -P (2) -F (8)	174.9 (4)		
F (10) -P (2) -F (8)	91.7 (4)		
F (9) -P (2) -F (8)	90.4 (4)		
F (12) -P (2) -F (11)	179.3 (4)		
F (7) -P (2) -F (11)	87.3 (3)		
F (10) -P (2) -F (11)	90.0 (3)		
F (9) -P (2) -F (11)	90.4 (3)		
F (8) -P (2) -F (11)	87.6 (4)		
F (16) -P (3) -F (15)	179.4 (4)		
F (16) -P (3) -F (13)	90.7 (4)		
F (15) -P (3) -F (13)	89.9 (4)		
F (16) -P (3) -F (18)	90.1 (4)		
F (15) -P (3) -F (18)	90.1 (4)		
F (13) -P (3) -F (18)	89.5 (4)		
F (16) -P (3) -F (17)	90.5 (4)		
F (15) -P (3) -F (17)	89.3 (3)		
F (13) -P (3) -F (17)	91.4 (3)		
F (18) -P (3) -F (17)	178.9 (4)		
F (16) -P (3) -F (14)	89.2 (4)		
F (15) -P (3) -F (14)	90.3 (3)		
F (13) -P (3) -F (14)	178.7 (4)		
F (18) -P (3) -F (14)	89.2 (3)		
F (17) -P (3) -F (14)	89.9 (3)		
F (22) -P (4) -F (20)	96.1 (6)		
F (22) -P (4) -F (19)	97.9 (6)		
F (20) -P (4) -F (19)	165.2 (5)		
F (22) -P (4) -F (23)	94.9 (6)		
F (20) -P (4) -F (23)	86.3 (6)		
F (19) -P (4) -F (23)	97.3 (6)		
F (22) -P (4) -F (21)	177.6 (7)		
F (20) -P (4) -F (21)	82.2 (5)		

Annexe III Données cristallographiques supplémentaires, 4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine (IV-26)

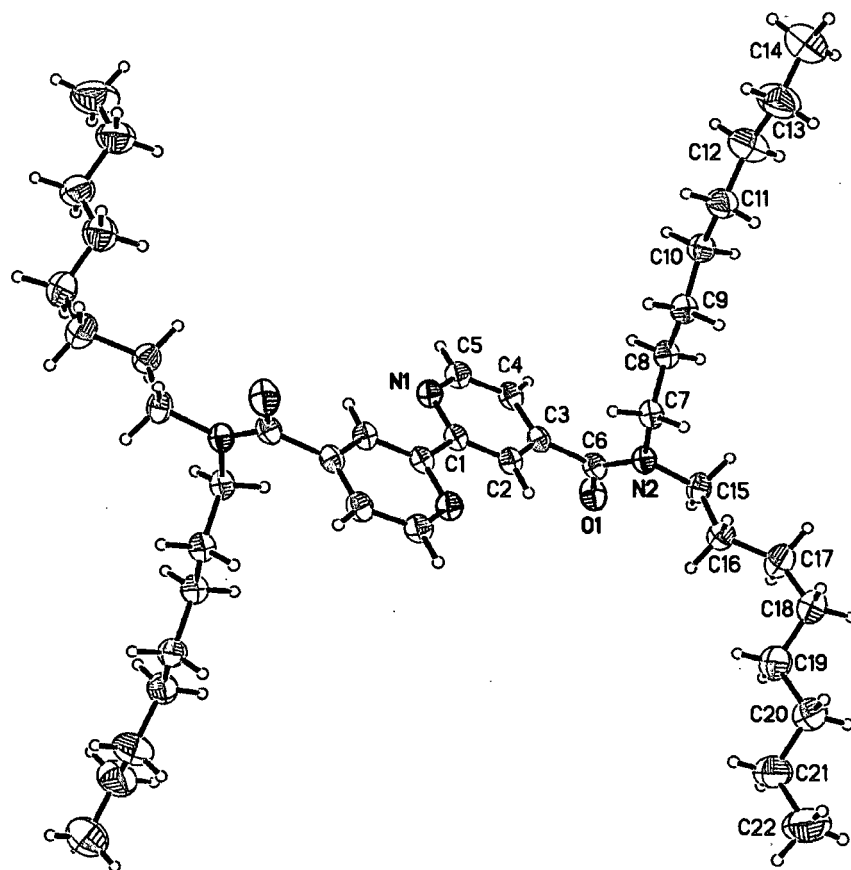


Figure 3.1 Structure du ligand 4,4'-*N,N*-dioctylamide-2,2'-bipyridine

Tableaux 3.1 Crystal data and structure refinement for
4,4'-N,N-dioctylamide-2,2'-bipyridine

Empirical formula	C ₄₄ H ₇₄ N ₄ O ₂
Formula weight	691.07
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 14.5143(8) Å α = 90° b = 16.4474(9) Å β = 100.743(3)° c = 9.4199(5) Å γ = 90°
Volume	2209.3(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.039 g/cm ³
Absorption coefficient	0.480 mm ⁻¹
F(000)	764
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1510
R indices (all data)	R ₁ = 0.0760, wR ₂ = 0.1657
Largest diff. peak and hole	0.435 and -0.221 e/Å ³

*

Table 3.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4,4'-N,N-dioctylamide-2,2'-bipyridine

x	y	z	U_{eq}	
O(1)	1401(1)	1095(1)	5734(1)	44(1)
N(1)	-883(1)	-188(1)	8411(1)	33(1)
N(2)	1037(1)	2178(1)	7027(1)	32(1)
C(1)	-98(1)	123(1)	9226(2)	29(1)
C(2)	496(1)	643(1)	8669(2)	31(1)
C(3)	287(1)	866(1)	7225(2)	30(1)
C(4)	-511(1)	535(1)	6379(2)	35(1)
C(5)	-1067(1)	20(1)	7014(2)	36(1)
C(6)	948(1)	1397(1)	6582(2)	32(1)
C(7)	355(1)	2588(1)	7756(2)	33(1)
C(8)	-494(1)	2909(1)	6715(2)	35(1)
C(9)	-1102(1)	3438(1)	7483(2)	38(1)
C(10)	-1952(1)	3803(1)	6523(2)	43(1)
C(11)	-2501(2)	4364(1)	7340(2)	52(1)
C(12)	-3277(2)	4835(2)	6430(3)	72(1)
C(13)	-3732(2)	5478(2)	7211(3)	83(1)
C(14)	-4482(2)	5959(2)	6327(4)	95(1)
C(15)	1720(1)	2710(1)	6516(2)	37(1)
C(16)	2521(1)	2965(1)	7707(2)	41(1)
C(17)	3175(2)	3554(2)	7129(2)	55(1)
C(18)	3938(2)	3926(1)	8273(3)	59(1)
C(19)	4631(2)	3322(1)	9053(3)	62(1)
C(20)	5457(2)	3697(2)	10096(3)	61(1)
C(21)	6132(2)	3089(2)	10892(3)	72(1)
C(22)	6932(2)	3449(2)	11958(4)	96(1)

Table 3.3 Bond lengths [Å] and angles [°] for

O(1)-C(6)	1.230(2)	(5)-N(1)-C(1)	117.08(15)
N(1)-C(5)	1.337(2)	C(6)-N(2)-C(15)	119.84(14)
N(1)-C(1)	1.351(2)	C(6)-N(2)-C(7)	123.24(14)
N(2)-C(6)	1.350(2)	C(15)-N(2)-C(7)	115.65(14)
N(2)-C(15)	1.469(2)	N(1)-C(1)-C(2)	122.48(15)
N(2)-C(7)	1.470(2)	N(1)-C(1)-C(1)#1	116.15(19)
C(1)-C(2)	1.385(2)	C(2)-C(1)-C(1)#1	121.38(19)
C(1)-C(1)#1	1.489(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.80(16)
C(2)-C(3)	1.387(2)	C(2)-C(3)-C(4)	117.79(16)
C(3)-C(4)	1.389(2)	C(2)-C(3)-C(6)	120.55(15)
C(3)-C(6)	1.506(2)	C(4)-C(3)-C(6)	121.49(14)
C(4)-C(5)	1.381(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.92(15)
C(7)-C(8)	1.519(2)	N(1)-C(5)-C(4)	123.92(16)
C(8)-C(9)	1.516(2)	O(1)-C(6)-N(2)	123.60(16)
C(9)-C(10)	1.512(3)	O(1)-C(6)-C(3)	119.08(15)
C(10)-C(11)	1.519(3)	N(2)-C(6)-C(3)	117.26(14)
C(11)-C(12)	1.498(3)	N(2)-C(7)-C(8)	113.20(13)
C(12)-C(13)	1.510(3)	C(9)-C(8)-C(7)	111.42(14)
C(13)-C(14)	1.472(4)	C(10)-C(9)-C(8)	115.14(15)
C(15)-C(16)	1.516(2)	C(9)-C(10)-C(11)	112.61(16)
C(16)-C(17)	1.526(3)	C(12)-C(11)-C(10)	115.65(19)
C(17)-C(18)	1.522(3)	C(11)-C(12)-C(13)	115.7(2)
C(18)-C(19)	1.505(3)	C(14)-C(13)-C(12)	116.4(3)
C(19)-C(20)	1.530(3)	N(2)-C(15)-C(16)	113.21(14)
C(20)-C(21)	1.500(3)	C(15)-C(16)-C(17)	110.75(16)
C(21)-C(22)	1.508(4)	C(18)-C(17)-C(16)	114.93(18)
		C(19)-C(18)-C(17)	114.3(2)
		C(18)-C(19)-C(20)	114.8(2)
		C(21)-C(20)-C(19)	114.4(2)
		C(20)-C(21)-C(22)	114.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z+2

Table 3.4 Torsion angles [°] for C44 H74 N4 O2.

C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	0.8(2)	C(4)-C(3)-C(6)-N(2)	116.11(18)
C(5)-N(1)-C(1)-C(1)#1	-179.30(17)	C(6)-N(2)-C(7)-C(8)	-82.11(19)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.5(3)	C(15)-N(2)-C(7)-C(8)	84.96(17)
C(1)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-179.33(18)	N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-171.12(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.7(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	178.47(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(6)	-176.91(15)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-176.81(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	172.1(2)
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	176.71(16)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-171.6(2)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-1.0(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	178.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.2(3)	C(6)-N(2)-C(15)-C(16)	-113.11(18)
C(15)-N(2)-C(6)-O(1)	-1.4(2)	C(7)-N(2)-C(15)-C(16)	79.35(19)
C(7)-N(2)-C(6)-O(1)	165.16(16)	N(2)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.83(16)
C(15)-N(2)-C(6)-C(3)	175.76(14)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	173.06(18)
C(7)-N(2)-C(6)-C(3)	-17.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	64.0(3)
C(2)-C(3)-C(6)-O(1)	108.40(19)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	174.1(2)
C(4)-C(3)-C(6)-O(1)	-66.6(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	178.7(2)
C(2)-C(3)-C(6)-N(2)	-68.9(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-178.2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y, -z+2

Annexe IV Spectre de poudre théorique du complexe [Bis(4'-(4-hexadécyloxyphényl)-2,2' :6',2''-terpyridine)Fe](BF₄)₂ (II-13).

