

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université des Frères Mentouri Constantine  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre .....

Série .....

### **Thèse**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Sciences en chimie  
Spécialité : Chimie Inorganique

### **Thème**

**« Synthèses, caractérisation et étude des propriétés physiques de  
Complexes de coordination à base de dérivés dithiocarbazates »**

**Par**

**Mme Chahra BOUCHAMENI Ép-MENHANE**

Devant le jury composé de :

Président	<b>Pr. ROUAG Djamil.Azzedine</b>	Université des Frères Mentouri Constantine
Rapporteur	<b>Pr. Chahrazed RIHANE- BEGHIDJA</b>	Université des Frères Mentouri Constantine
Examineur	<b>Pr. Nouri BOUSLIMANI</b>	Université El-Hadj Lakhdar de Batna
Examinatrice	<b>Pr. Fatima SETIFI</b>	Université Farhat Abbas de Sétif

**Soutenance prévue le : 04 - 01 - 2017**

*Je dédie cette thèse à :*

*Mes très chers parents, mon frère et mes sœurs.*

*Mes anges Rahaf et Roua.*

*Mon mari Ouahab :*

*Aucun mot ne saurait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré.*

*Cher mari j'aimerais bien que tu trouve dans ce travail l'expression de mes sentiments de reconnaissance les plus sincères car grâce à ton aide et à ta patience avec moi que ce travail a pu voir le jour.*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri Constantine1.

Tout d'abord, Je tiens à remercier infiniment les membres de mon jury, Pr. ROUAG Djamil.Azzedine, Pr. SETIFI Fatima et Dr BOUSLIMANI Nouri de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Pr. BEGHIDJA-RIHANE Chahrazed pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Pr. BEGHIDJA Adel pour sa rigueur scientifique et son aide. La partie structurale et propriétés magnétique de ce travail ont été réalisées en collaboration avec lui.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes, qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

Merci à toute ma famille, mes collègues et mes amis.

# Sommaire

Introduction générale :.....	2
Références .....	4

## CHAPITRE I: Généralités

I. L'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque : structure, chimie de coordination, propriétés et applications.....	6
I.1. Complexes à base de Manganèse et le ligand H <sub>2</sub> L .....	7
I.2. Complexes à base de Fer .....	9
I.3. Complexes à base de Cobalt.....	16
I.4. Complexes à base de Nickel.....	17
I.5. Complexes à base des métaux alcalins .....	18
II. Généralités sur le magnétisme et la luminescence .....	20
II.1. Le magnétisme .....	20
II.1.1. Les origines électroniques du magnétisme.....	20
II.1.3. Susceptibilité magnétique d'un matériau.....	21
II.1.4. Nature des différentes formes de magnétisme .....	21
II.1.5. Le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques.....	22
II.1.6. D'autres formes de magnétisme.....	23
II.2. Luminescence .....	24
II.2.1. Phénomène de Fluorescence .....	25
Références .....	29

## CHAPITRE II:

### Complexes monomérique et dimérique à base du ligand H<sub>2</sub>L :

### Synthèse, Caractérisation Structurale et Propriétés Magnétiques

I. Introduction .....	31
II. Partie expérimentale.....	31
II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques.....	31
II. 2. Complexes à base de Manganèse.....	31

II. 2. 1. Le complexe $\{Mn^{II}(HL)_2\}_n$ .....	32
II. 2. 2. Le complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$ .....	35
II. 2. 3. Synthèse du complexe $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(HL)_2]$ (1).....	36
II. 2. 4. Synthèse du complexe $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$ (2).....	38
II. 2. 5. Synthèse du complexe $[Na(C_{10}H_9.5N_2O_2S_2)_2(H_2O)]$ (3).....	40
III. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. ....	41
III. 1. Etude structurale du complexe $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$ .....	41
III. 2. Etude structurale du complexe $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$ .....	45
III. 3. Etude structurale du complexe $[Na(H_{1.5}L)_2(H_2O)]$ .....	50
IV. Propriétés magnétiques du complexe $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(HL)_2]$ .....	54
IV.1. Comparaison des paramètres structurales avec l'interaction d'échange dans les dimères de manganèse ayant la même voie d'échange $[Mn_2(\mu-Cl)_2]^{2+}$ .....	56
V. Conclusion.....	58
Références .....	60

## CHAPITRE III

### Complexes monomérique, dimérique et polymérique à base de Cd(II) et le ligand $H_2L$ : Synthèse, Caractérisation Structurale et Propriétés Fluorescentes

I. Introduction : .....	62
II. Partie expérimentale.....	62
II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques.....	62
II. 2. Synthèse des complexes.....	63
II. 2. 1. Synthèse du complexe $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$ .....	63
II. 2. 2. Synthèse du complexe $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$ .....	64
II. 2. 3. Synthèse du complexe $\{Cd(HL)_2\}_n$ .....	65
II. 3. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. ....	66
II. 3. 1. Etude structurale du complexe $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$ .....	67
II. 3. 2. Etude structurale du complexe $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$ .....	71
II. 3. 2. Etude structurale du complexe $\{Cd(HL)_2\}_n$ .....	76
II. 3. Propriétés Fluorescentes .....	81
V. Conclusion.....	84

Références .....	86
------------------	----

## **CHAPITRE IV**

### **Complexes monomérique et polymérique à base de Zn(II) et le ligand**

### **H<sub>2</sub>L : Synthèse, Caractérisation Structurale et Propriétés**

#### **Fluorescentes**

I. Introduction : .....	88
II. Partie expérimentale.....	88
II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques.....	88
II. 2. Synthèse des complexes.....	89
II. 2. 1. Synthèse du complexe [Zn(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ].(MeOH) <sub>2</sub> .....	89
II. 2. 2. Synthèse du complexe [Zn(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	89
II. 2. 3. Synthèse du complexe {Zn(H-L) <sub>2</sub> } <sub>n</sub> .....	91
II. 3. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. ....	93
II. 3. 1. Etude structurale du complexe [Zn(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ].(MeOH) <sub>2</sub> .....	93
II. 3. 2. Etude structurale du complexe [Zn(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	98
II. 3. 3. Etude structurale du complexe {Zn(HL) <sub>2</sub> } <sub>n</sub> .....	103
IV. 3. Propriétés Fluorescentes .....	108
V. Conclusion.....	109
Références .....	111
<b>Conclusion générale</b> .....	113
<b>Annexes</b> .....	A1
<b>Publications</b> .....	A65

---

## *Introduction générale*

---

Les dithiocarbazates  $\text{NH}_2\text{NHCS}_2^-$  (DTC) ont présenté, en premier lieu, des propriétés biologiques très intéressantes comme l'activité antibactérienne et antifongique. <sup>[1-6]</sup>

Ces dernières années, les DTC ont été utilisés comme une alternative très prometteuse dans le domaine de l'auto assemblage de monocouches (self-assembled monolayers « SAMs ») sur des surfaces d'Or. Plusieurs travaux ont démontré que les monocouches DTC présentent des propriétés physiques, chimiques, optiques et électroniques importantes conduisant ainsi des dispositifs électroniques. <sup>[7-10]</sup>

L'interaction de cette famille de ligands avec les ions métalliques conduit à une chimie de coordination très riche et les complexes formés subissent fréquemment à une réaction d'oxydoréduction à un électron facile et réversible ce qui permet leurs applications dans le domaine des cellules solaires photo-electrochimiques. <sup>[11, 12]</sup> Ces composés présentent aussi des propriétés de conductivités électrique et sont utilisés donc comme des conducteurs moléculaires. <sup>[13,14]</sup> Quelques complexes à base de dérivés dithiocarbazates <sup>[15, 16]</sup> comme les S-alkyldithiocarbazates <sup>[17]</sup>, et leurs bases de Schiff ont fait l'objet de quelques études biologiques qui ont montré leurs activités anticancérigène, antibactérienne et anti-fongique. <sup>[18-23]</sup>

Parmi les dérivés des DTC, nous avons choisi de travailler avec l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (**H<sub>2</sub>L**). La réaction de ce ligand avec différents ions de transition a conduit dernièrement à une chimie de coordination très riche et variée avec des propriétés physiques très intéressantes. Nous citons comme exemple la propriété remarquable du complexe monomérique à base de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  qui présente le phénomène de réduction spontanée. <sup>[24]</sup> Du point de vue magnétisme, ce ligand a conduit à une série de dimères avec les métaux de transition tels que Mn, Fe, Co, Cr, parmi ces composés, le dimère de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  présente une très forte interaction ferromagnétique avec la plus grande valeur de constante de couplage. <sup>[25]</sup>

Récemment, il a été démontré que ce ligand peut être utilisé avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux pour former de nouveaux polymères de coordination avec des structures poreuses. <sup>[26]</sup>

Cette thèse réalisée à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS). Ce travail avait pour objectif de mettre au point de nouveaux complexes de coordination avec le ligand **H<sub>2</sub>L**, en premier lieu, et d'utiliser ensuite d'autres ligands de la même famille et d'étudier leur chimie de coordination. Le travail de synthèse sera par la suite complété par une corrélation structure et propriétés physiques.



Après l'obtention d'une série de complexes de coordination avec des structures variées à base du ligand  $\text{H}_2\text{L}$ , nous avons choisi de bien exploiter et discuter les résultats obtenus avec ce ligand et de ne pas utiliser d'autres dérivés.

Des résultats antérieurs obtenus pendant mon magistère ont montré que l'apport d'un changement au milieu réactionnel, ce ligand conduit à de nouveaux complexes de coordination.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'apporter des modifications dans les sels de départ et le milieu réactionnel, ce qui nous a conduit à une série de composés à base de  $\text{Na}^I$ ,  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$  et  $\text{Zn}^{II}$  avec de nouvelles structures et des modes de coordinations différents du ligand  $\text{H}_2\text{L}$ .

Le travail réalisé est présenté dans ce manuscrit de la façon suivante :

**Chapitre 1 :** Ce chapitre résume, en premier lieu, une recherche bibliographique qui donne un aperçu sur les travaux réalisés précédemment avec ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et leurs dérivés ainsi que les propriétés physiques des complexes obtenus. Nous donnons, par la suite, quelques rappels sur les propriétés magnétiques et la luminescence et nous terminerons par quelques exemples d'applications.

**Chapitre 2 :** Ce chapitre résume la synthèse et la détermination de quelques complexes de coordination obtenus avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et le Manganèse.

Nous commençons par donner un résumé d'une partie des résultats obtenus, à partir du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et des sels de manganèse, antérieurement pendant le magister.

La suite de ce travail a conduit à l'obtention de deux complexes à base de manganèse(II): le premier est un dimère asymétrique et de formule  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$ , le deuxième est un monomère de formule  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5}$ . **Py. MeCN.** Ces réactions ont conduit à un autre monomère à base de sodium de formule  $[\text{Na}(\text{H}_{1,5}\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Ces composés ont fait l'objet de plusieurs analyses spectroscopiques, leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Le complexe binucléaire a fait l'objet d'une étude des propriétés magnétiques.

**Chapitre 3 :** Ce chapitre est consacré à la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés fluorescentes de trois complexes à base de Cadmium : un monomère  $[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2]$ , un trimer  $[\text{MeOH}_2][\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]$  et un polymère  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$

**Chapitre 4 :** Ce chapitre présente La synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux monomères  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_2$  ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  et un polymère  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$  de coordination à base de zinc (II), le dernier composé a fait l'objet d'une étude de leur propriétés fluorescentes.

La conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec quelques perspectives.

## Références

- [1] K. C. Ragenovic et al, *Molecules*, 7, 815. (2001).
- [2] R. E. Strube, et al, *Chem. Abst*, 52, 8208. (1958).
- [3] G. F. Duffin, D. J. Fry, H. Waddington, A. Morgan, *Chem. Abst*, 57, 12005. (1962).
- [4] G. Shaohua, C. Hongchao, *Nongyao*, 47, 521. (2008).
- [5] C. Hongchao, et al, *Nongyao*, 43, 455. (2004).
- [6] G. Shao-Hua, et al, *Youji Huaxue*, 24, 234. (2004).
- [7] Y. Zhao, W.P. Segarra, Q. Shi, A. Wei, *A. J. Am. Chem. Soc*, 127, 7328. (2005).
- [8] P. Morf, et al, *T. A. Langmuir*, 22, 658. (2006).
- [9] J.O. Hill, R.J. Magee, *Inorg. Chem*, 3, 141. (1981).
- [10] J.M. Wessels, et al, *J. Am. Chem. Soc*, 126, 3349. (2004).
- [11] L. Bahadur, J.P. Pandey, *J. Electrochem. Soc*, 137 3755. (1990).
- [12] N. Singh, N.K. Singh, P. Agrawal, *Transition Met. Chem*, 15, 325. (1990).
- [13] N. Singh, S. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org Nano-metal Chem*, 30, 1429. (2000).
- [14] N. Singh, S. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-metal Chem*, 32, 189. (2002).
- [15] M.A. Ali, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev*, 13, 101. (1974).
- [16] M. Das, S.E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 19. (1976).
- [17] M. Das, S.E. Livingstone, *Br. J. Cancer*, 37, 463. (1978).
- [18] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, J.F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem*, 26, 35. (1983).
- [19] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, C.F. Franchino, *J. Med. Chem*, 25, 1261. (1982). [20] D.L. Kalaymann, et al, *J. Med. Chem*, 22, 855. (1979).
- [21] D.L. Kalaymann, et al, *J. Med. Chem*, 27, 87. (1984).
- [22] S. Gou, Z. Yu, K. Xu, Z. Zou, *Polyhedron*, 9, 2981. (1990).
- [23] H.C. Chen, et al, *Chin. J. Org. Chem*, 20, 833. (2000).
- [24] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, P. Turek, M. Bernard, S. Dagorne, D. Martel, H.N. Cong and R. Welter, *Inorg. Chem*, 47, 7623. (2008).
- [25] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek and R. Welter, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 3140. (2006).
- [26] D. Specklin, S. Mameri, E. Loukopoulos, G. E. Kostakis and R. Welter, *Polyhedron*, 100, 359. (2015).

---

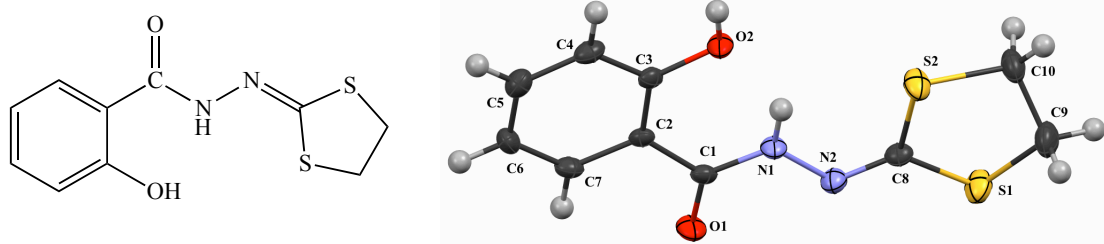
# ***CHAPITRE I : Généralités***

---

## I. L'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque : structure, chimie de coordination, propriétés et applications

Dans cette partie, nous allons aborder les travaux réalisés précédemment à base du ligand organique **acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (H<sub>2</sub>L)** [1-5] et leur dérivés et différents métaux de transition, alcalins et alcalino-terreux, ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques et donner quelques exemples d'applications. Ces travaux sont répartis, selon le métal utilisé, en cinq parties.

L'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque, qui sera nommé par la suite H<sub>2</sub>L, est une molécule constituée d'un salicylhydrazide lié à un hétérocycle 1,3-dithiols. Cette molécule est presque plane sauf les deux groupements méthylènes de l'hétérocycle. Son intérêt principal réside dans sa structure riche en sites de coordination ce qui lui permet d'adopter plusieurs modes de coordination.



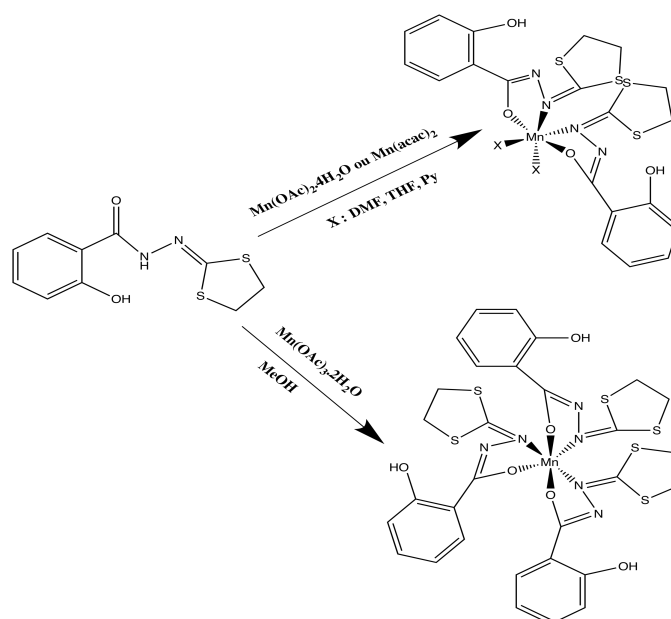
*Fig. 1. Structure du ligand H<sub>2</sub>L.*

La première partie résume les premiers complexes à base de Manganèse obtenus avec ce ligand avec l'étude de leurs propriétés magnétiques, les parties qui suivent seront consacrées à d'autres métaux de transition qui ont été utilisés par la suite à savoir : les complexes à base de Fer qui apportent de nouvelles propriétés magnétiques, électrochimiques et un phénomène de réduction spontanée. D'autres travaux ont été réalisés avec le même ligand ainsi que d'autres ligands de la même famille mais avec quelques modifications dans la structure du H<sub>2</sub>L, utilisant le Cobalt et le Nickel pour la préparation de nouveaux complexes. Dernièrement cette famille de ligand a été utilisée avec des métaux du bloc s conduisant à des complexes avec des structures poreuses très variées.

## I.1. Complexes à base de Manganèse et le ligand H<sub>2</sub>L

Les premiers essais de complexation avec le ligand H<sub>2</sub>L ont été réalisés en utilisant différents sels de manganèse dans différents solvants organiques. Ces essais ont abouti à une série de complexes mononucléaires et binucléaire à base de manganèse (II) et (III).<sup>[2-6]</sup>

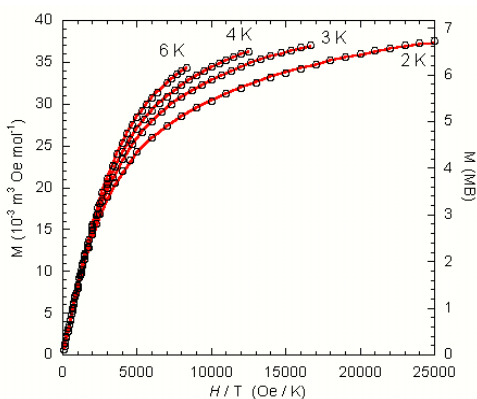
Les premiers complexes de coordination à base du ligand H<sub>2</sub>L ont été préparés à partir de l'acétate de Mn (II) ou (III) dans différents solvants organiques ces composés ont des formules générales [Mn(HL)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>] et [Mn(HL)<sub>3</sub>] respectivement. (Schéma1).



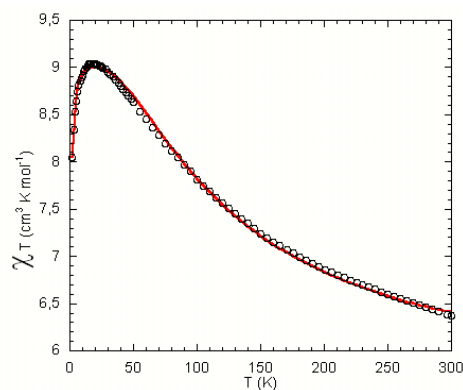
Sch. 1: Synthèses des monomères à base de Manganèse et le ligand H<sub>2</sub>L

Le changement du PH du milieu réactionnel a conduit à un complexe binucléaire de formule [Mn<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(HL)<sub>4</sub>].<sup>[2,6]</sup>

Les composés obtenus dans ces travaux ont fait l'objet d'une étude détaillée de leurs structures. Dans le cas du complexe binucléaire une étude des propriétés magnétiques a été réalisée révélant la présence d'une très forte interaction magnétique, entre les deux ions Mn(III). Cette interaction est de nature ferromagnétique avec une constante de couplage d'une valeur de  $J = +19,7 \text{ cm}^{-1}$ , cette valeur est la plus élevée observée dans des dimères à base de Mn(III) et des ponts methoxo.



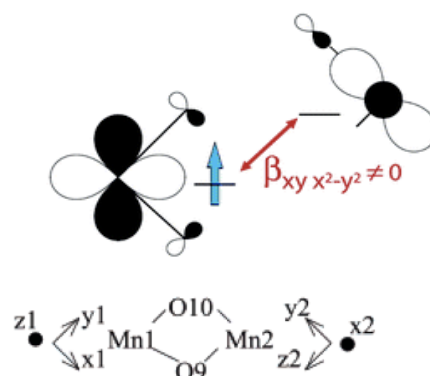
**Fig. 2.** Courbe de  $M = f(H/T)$  du complexe  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4]$ . Les cercles (O) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (–) correspond à l’ajustement de la loi théorique.



**Fig. 3.** Courbe de  $\chi T = f(T)$  du complexe  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4]$ . Les cercles (O) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (–) correspond à l’ajustement de la loi théorique.

La valeur de cette constante de couplage a été confirmée par des calculs DFT, qui ont abouti à une constante de couplage  $J = +18,2 \text{ cm}^{-1}$ , en très bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement.<sup>[6]</sup>

Cette forte interaction ferromagnétique est justifiée par l’efficacité du chemin d’échange ferromagnétique mettant en jeu une interaction croisée entre une orbitale demi-pleine sur un ion Mn(III) et une orbitale vide sur l’autre.



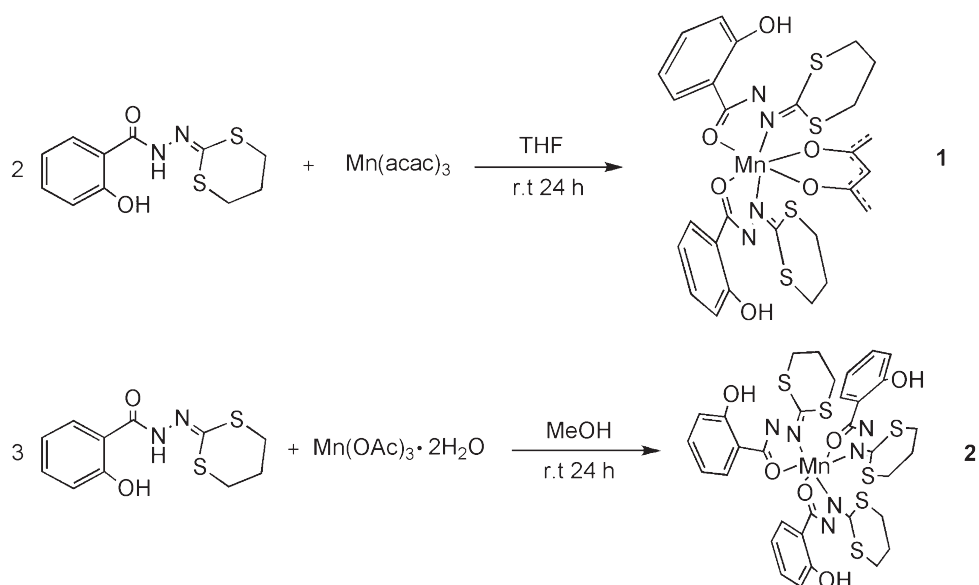
**Fig. 4.** Orbitales magnétiques du complexe  $\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$ .

Cette situation exceptionnelle provient de l’arrangement asymétrique du ligand dû à une interaction intramoléculaire de type C-H... $\pi$  entre l’hydrogène de l’hétérocycle et le centroïde du cycle aromatique.

Ces premiers résultats sont à l’origine de nombreuses recherches visant à préparer des complexes similaires avec des modifications de la structure du  $\text{H}_2\text{L}$  dans le but d’exploiter la grande variété des structures ainsi que leurs différentes propriétés.

Une série de ligands ont été préparés en changeant les substituants sur le cycle aromatique de l’hydrazide ou d’apporter des modifications sur l’hétérocycle. Nous citerons comme exemple le ligand 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiane ( $\text{H}_2\text{L}^{(2)}$ ) qui a été utilisé dans des tentatives de synthèse d’un complexe similaire au binucléaire précédant. Ces essais ont échoué

aboutissant à deux nouveaux complexes mononucléaires de formules  $\text{Mn}(\text{acac})(\text{HL}^{(2)})_2$  et  $\text{Mn}(\text{HL}^{(2)})_3$ .<sup>[10]</sup> (Schéma2)



*Sch. 2: Synthèses des complexes à base de Manganèse à partir du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{(2)}$ .*

Parallèlement à la diversification des structures des ligands utilisés, Des efforts de synthèse ont été réalisés avec différents ions métalliques.

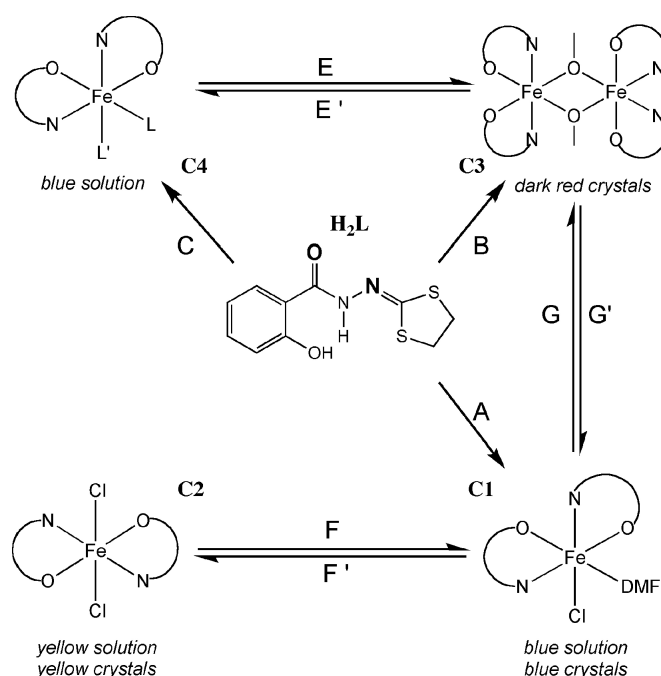
## I.2. Complexes à base de Fer

La chimie de coordination du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  n'arrête pas de nous surprendre, après les propriétés magnétiques très intéressantes du dimère  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4]$ , une nouvelle série de complexes, mono et binucléaires à base de Fe(II) et Fe(III) a été préparée avec ce ligand ainsi que leurs dérivés. Cette nouvelle famille de complexe présente des propriétés magnétiques différentes et un phénomène de réduction spontanée ouvrant la voie vers une nouvelle chimie, voire la photo-électrochimie.<sup>[10,11]</sup> Une des applications envisagée pour ce type de molécules est le domaine des cellules solaires photoélectriques.

La réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec le chlorure de fer (III) conduit à un complexe mononucléaire à base de Fe(III) de formule  $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{DMF})(\text{Cl})]$  (C1). La même réaction sous argon conduit à un deuxième complexe mononucléaire à base de Fe(II) de formule  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2]$  (C2). La dissolution de ce dernier dans la DMF à l'air donne instantanément le premier complexe C1.

Le complexe binucléaire à base de Fe(III) (**C3**) peut être préparé suivant deux méthodes de synthèse selon le sel de départ utilisé : la réaction directe du ligand **H<sub>2</sub>L** avec le chlorure de fer(III) dans le MeOH en présence d'acétate de sodium (chemin B) conduit à une poudre cristalline recristallisée par la suite dans THF/MeOH. La réaction de l'acétylacétonate de fer(III) avec le ligand **H<sub>2</sub>L** dans la DMF ou THF (chemin C) donne un complexe mononucléaire **C4** (non isolé) mais identifié par spectroscopie RPE.

Une lente diffusion du MeOH dans la solution de THF de ce composé conduit au même complexe binucléaire **Fe<sub>2</sub>(HL)<sub>4</sub>(μ-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**. Ce composé peut être obtenu par addition d'acétate de sodium à une solution de méthanol du complexe mononucléaire **Fe(HL)<sub>2</sub>(DMF)(Cl)** (chemin G). (**Schéma 3**)<sup>[11,12]</sup>

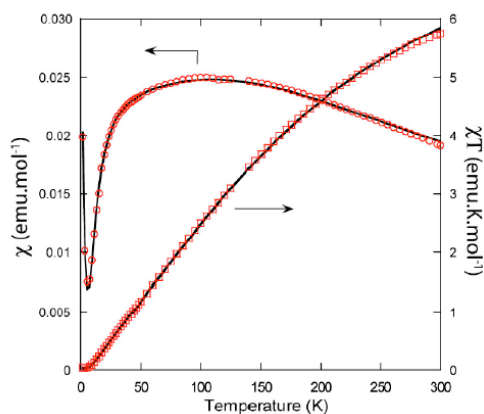


**Sch. 3:** Synthèses des complexes à base de fer à partir du ligand (**H<sub>2</sub>L**).

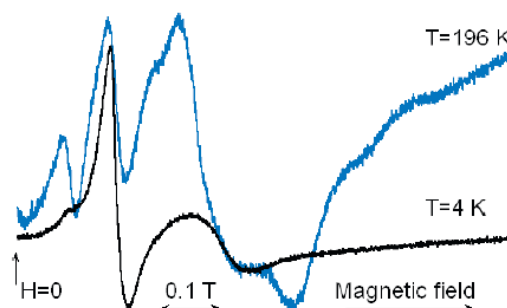
Les trois complexes obtenus ont été caractérisés par diffraction des RX sur monocristal ; le complexe binucléaire présente une structure iso-structurale avec le complexe binucléaire à base de manganèse **[Mn<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(HL)<sub>4</sub>]** mais avec des propriétés magnétiques différentes. Une étude magnétique réalisée sur ce complexe a révélé la présence d'une très forte interaction magnétique, entre les deux ions Fe(III), de nature antiferromagnétique avec une valeur de constante de couplage  $J = -27,4 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 5**). Cette interaction est en accord avec le modèle orbitalaire décrit dans le cas du complexe **Mn<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(HL)<sub>4</sub>** sauf que dans ce cas toutes les orbitales sont demi-pleines.



La spectroscopie RPE du composé à l'état solide à différentes températures montre que la forme et l'intensité du signal RPE dépend de la température (**Figure 6**). A 4 K ce spectre correspond à un ion Fe(III) à haut spin hexacoordiné.

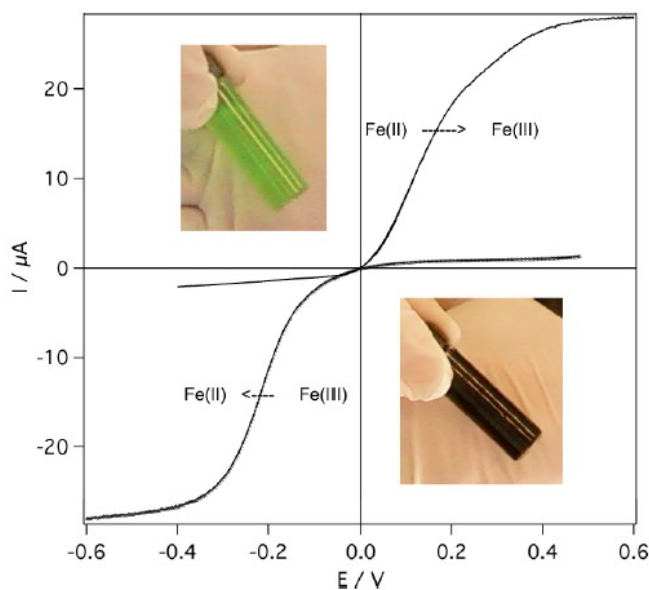


**Fig. 5.** Courbe de  $\chi=f(T)$  et du produit  $\chi T$  du  $[\text{Fe}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2]$ .  $\chi$  (cercle) et  $\chi T$  (carrée) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (–) correspond à l'ajustement de la loi théorique.



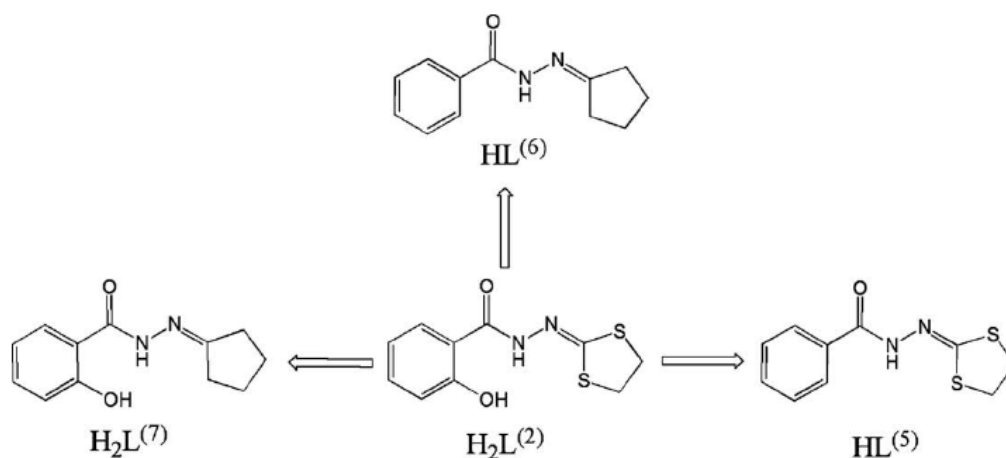
**Fig. 6.** Spectre RPE de la poudre du  $[\text{Fe}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2]$  à 4 et 196 K.

Pour expliquer le changement de couleur qui accompagne le phénomène de réduction, une étude électrochimique a été réalisée sur les deux composés mononucléaires. Cette étude confirme que le changement de couleur correspond bien à la réduction en solution du complexe  $[\text{Fe(III)(HL)}_2(\text{DMF})(\text{Cl})]$  en  $[\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}_2(\text{Cl})_2]$ .



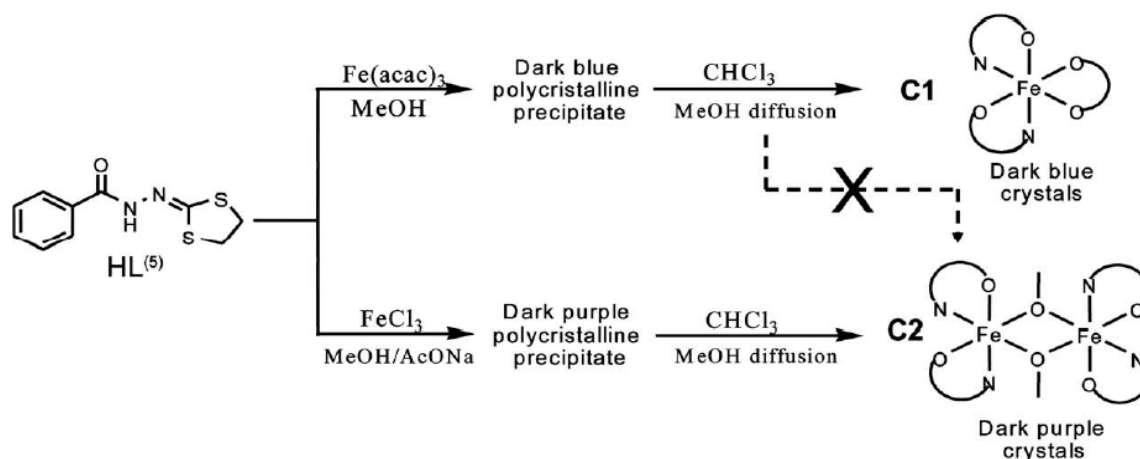
**Fig. 7.** Etats quasi-stationnaires des courbes du potentiel mesuré sur les composés  $\text{Fe(III)(HL)}_2(\text{DMF})(\text{Cl})$  et  $\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}_2(\text{Cl})_2$  dans DMF avec des électrodes de carbone vitreux

Pour mieux comprendre l'influence de la structure du ligand sur les propriétés de leurs complexes de coordination, quelques positions spécifiques du ligand original  $H_2L$  ont été modifiées.

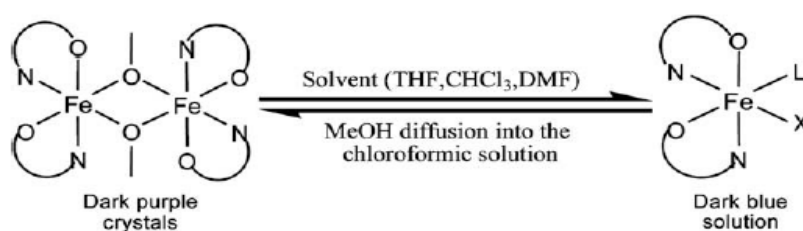


**Sch. 4.** Modifications structurales du ligand original du ligand  $H_2L$

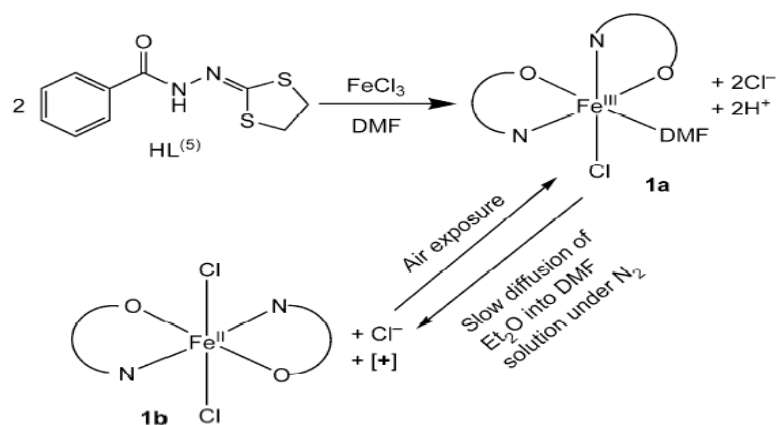
Ces nouveaux ligands ont été utilisés pour la préparation d'une nouvelle série de complexes mono et binucléaires.<sup>[13,14]</sup>



**Sch. 5.** Synthèse des complexes mono- et binucléaires à base de  $Fe^{III}$  à partir du  $HL^{(5)}$ .

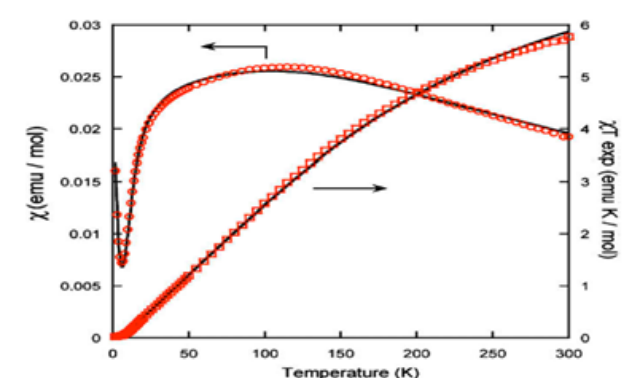


**Sch. 6.** Dissociation du complexe binucléaire à base de  $Fe^{III}$  en solution.  $L$  est une molécules de solvant et  $X$  est le groupe méthoxy.



**Sch. 7.** Les transformations observées pour les complexes obtenus Avec le ligand  $\text{HL}^{(5)}$ .

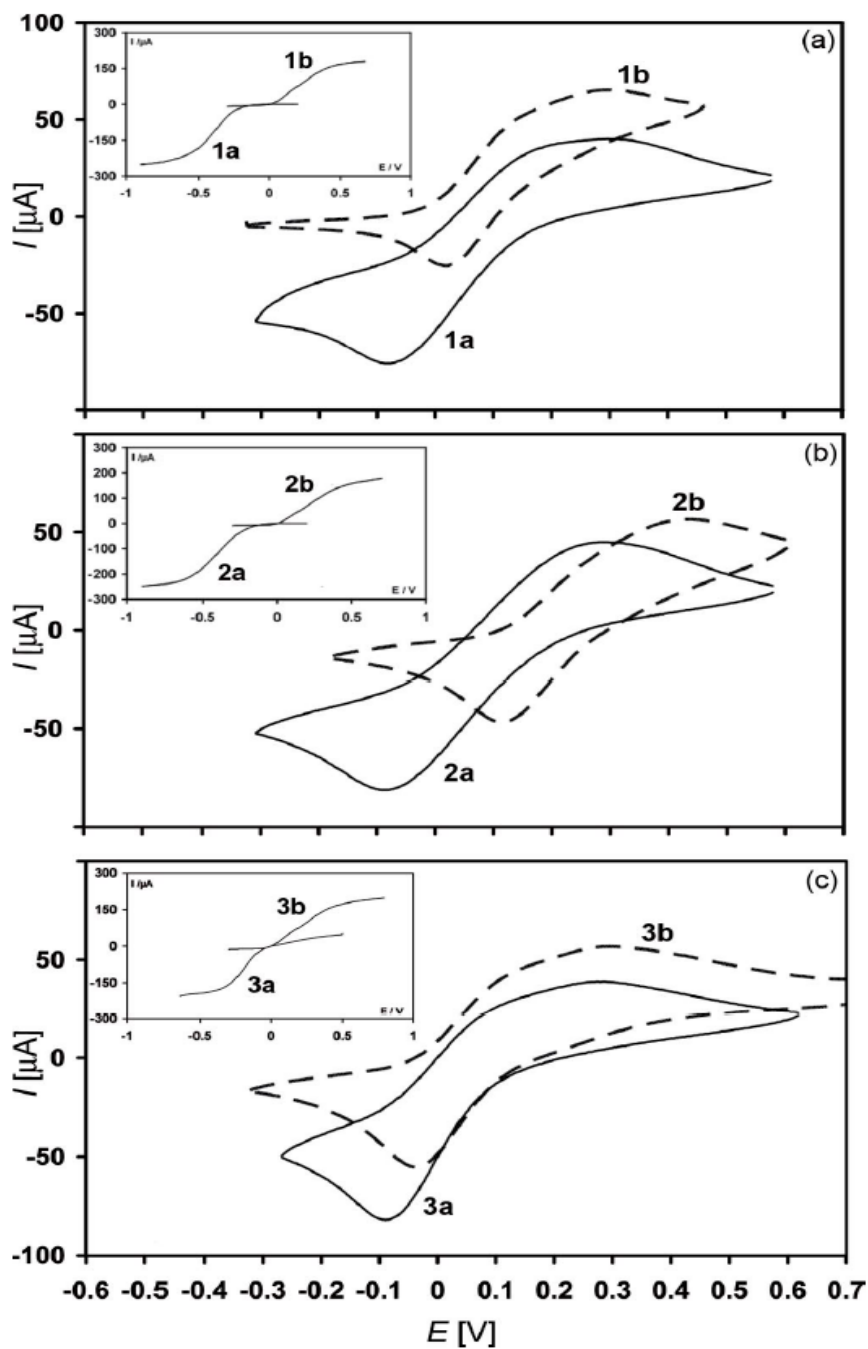
Ces différents complexes ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des RX sur monocristal qui confirme la présence de l'interaction C-H... $\pi$  dans le cas des complexes binucléaires.



**Fig. 8.** Courbe de  $\chi = f(T)$  et du produit  $\chi T$  du  $[\text{Fe}_2(\text{HL}^{(5)})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2]$ .  $\chi$  (cercle) et  $\chi T$  (carrée) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (—) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

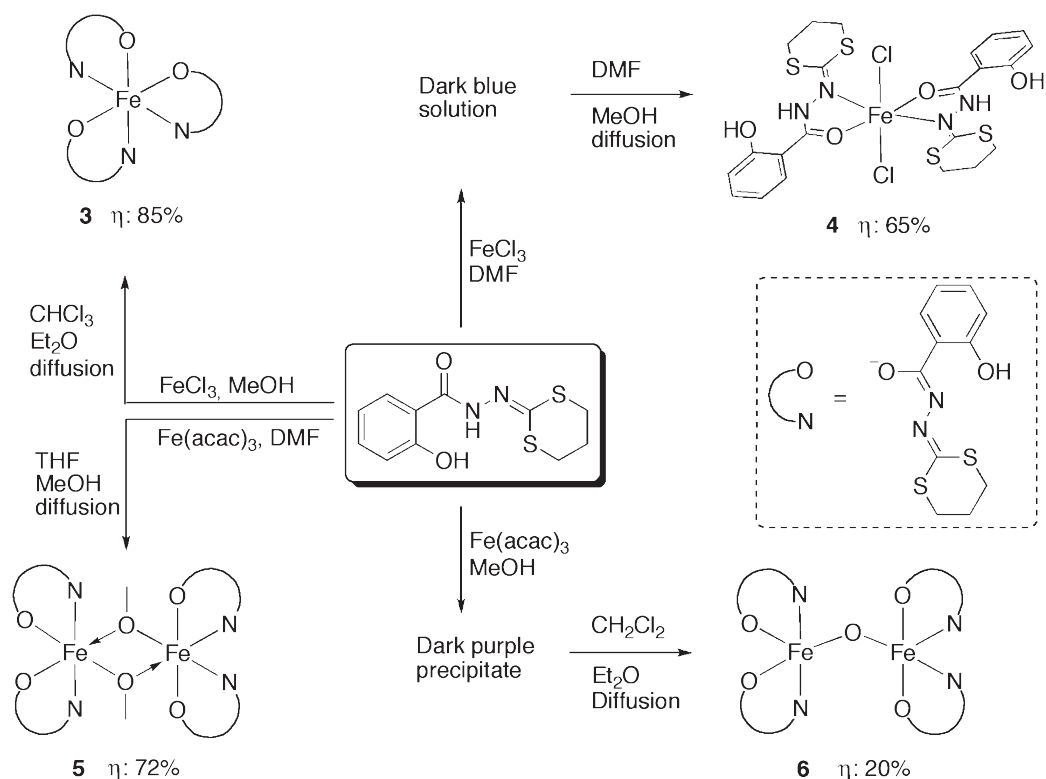
L'étude magnétique de cette nouvelle famille de complexes montre que les complexes binucléaires présentent des propriétés magnétiques, semblables à celles observées dans le cas du complexe  $[\text{Fe}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2]$ .

L'étude électrochimique réalisée sur les complexes mononucléaires confirme la réduction spontanée du complexe à base Fe(III) en complexe à base Fe(II) en solution. Cette étude est confirmée par des mesures RPE.



**Fig. 9.** Voltammogramme cyclique des complexes avec  $HL^{(5)}$  (a),  $HL^{(6)}$  (b), and  $HL^{(7)}$  (c) dans une solution de DMF. Courbe en pointillé obtenue par le complexe à base de  $FeII$  et la courbe en trait plein obtenue par le complexe à base de  $FeIII$ . Etats quasi-stationnaires des courbes du potentiel mesuré sur chaque composé dans DMF avec des électrodes de carbone vitreux, sont insérés.

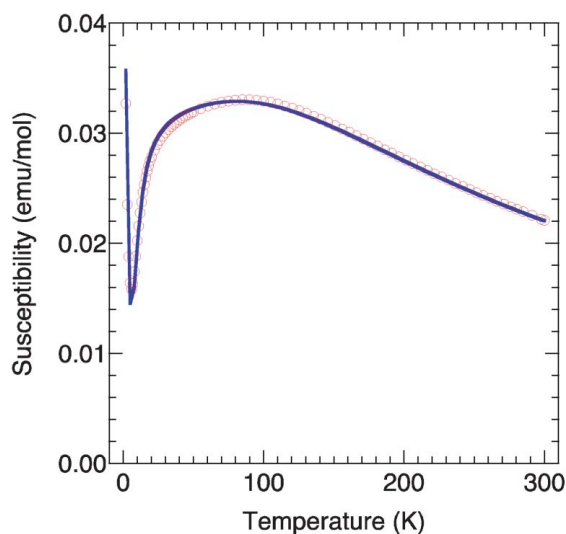
La réaction du ligand  $H_2L^{(2)}$  avec le  $Fe(III)$  (**Schéma 8**) conduit, suivant différents modes opératoires, à une nouvelle famille de complexes mono et binucléaires.<sup>[10]</sup>



**Sch. 8:** Synthèses des complexes à base de Fer à partir du ligand  $H_2L^{(2)}$ .

Ces quatre composés ont fait l'objet d'une étude structurale qui a permis de décrire la structure ainsi que les différentes interactions qui existent dans le cristal.

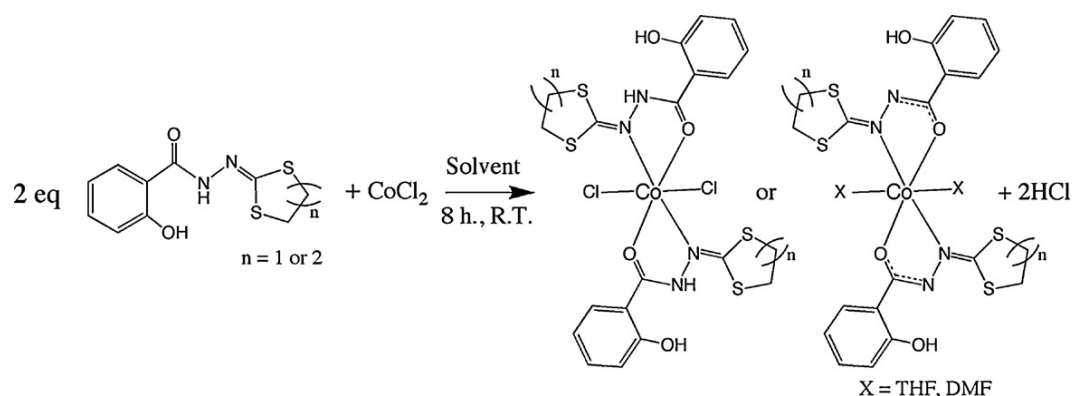
Les propriétés magnétiques du complexe  $[Fe_2(\mu-O\text{Me})_2(HL^{(2)})_4] \cdot 0.5CH_3OH$  indique la présence d'une forte interaction intramoléculaire antiferromagnétique entre les deux ions  $Fe(III)$ , avec une constante de couplage  $J = -21,1(1) \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est un peu inférieure à celle trouvée pour le dimère de Fer à base du ligand ( $H_2L$ ). (**Figure. 10.**)



**Fig. 10.** Courbe de  $\chi = f(T)$  du  $[Fe_2(\mu-O\text{Me})_2(HL^{(2)})_4] \cdot 0.5CH_3OH$

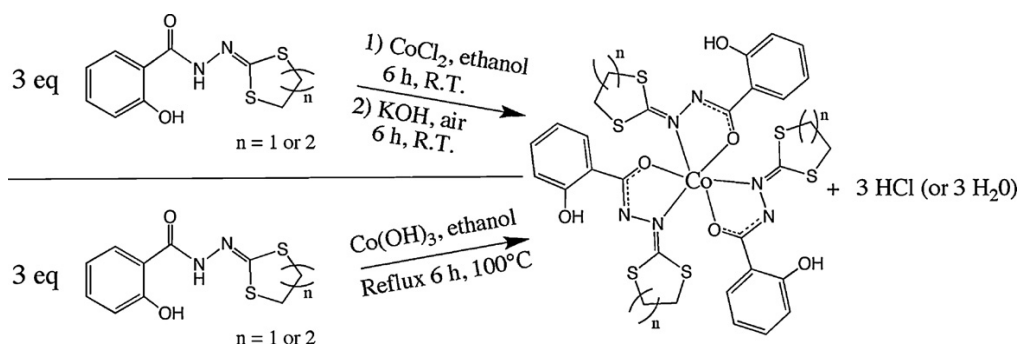
### I.3. Complexes à base de Cobalt

L'utilisation d'autres centres métalliques tels que Co(II) et Co(III) avec les ligands (**H<sub>2</sub>L**) et (**H<sub>2</sub>L**<sup>(2)</sup>) a conduit à une série de monomères (**Schéma 9**).<sup>[9]</sup>

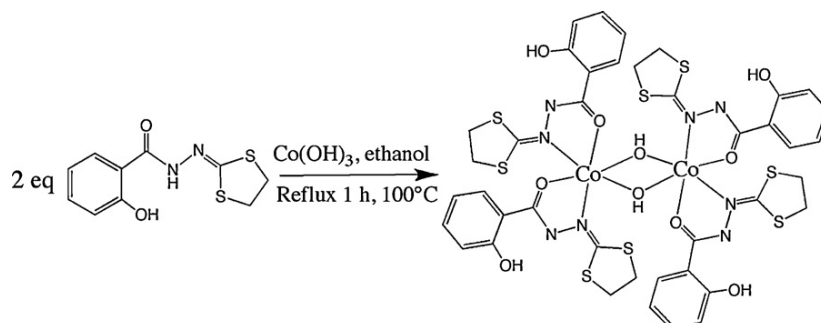


**Sch. 9:** Procédure générale pour la synthèse des complexes à base de Co(II). Les solvants sont THF, DMF ou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (n = 1 ou 2, pour (**H<sub>2</sub>L**) et (**H<sub>2</sub>L**<sup>(2)</sup>), respectivement)

La réaction directe des ligands avec Co(OH)<sub>3</sub> est une autre approche pour la préparation de nouveaux complexes mononucléaires ainsi que les composés dinucléaires [**Co**III<sub>2</sub>(**HL**)<sub>4</sub> (μ-OH)<sub>2</sub>]. 5/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (schéma 10 et 11)



**Sch. 10:** la synthèse des complexes mononucléaires à base de Co(III).



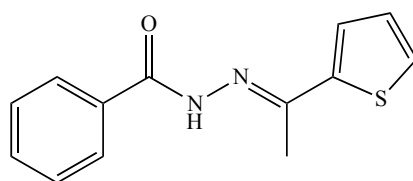
**Sch. 11 :** synthèse du complexe dinucléaire à base de Co(III) et le ligand **H<sub>2</sub>L**

Cependant, nous n'avons pas trouvé des études des propriétés physiques que peuvent présenter ces composés en bibliographie.

Dans les travaux de magister nous avons pu synthétiser un autre complexe mononucléaire, de formule  $[Co(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ , par réaction du ligand  $H_2L$  avec l'acétate de Cobalt.

#### I.4. Complexes à base de Nickel

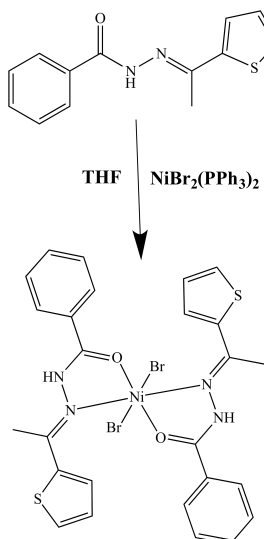
La chimie de coordination du Ni(II) avec cette famille de ligand a donné des complexes avec le dérivé (E)-N'-(1-(thiophen-2-yl) ethylidene)benzohydrazide  $HL^{(3)}$  présenté dans le schéma 12.<sup>[14,15]</sup>



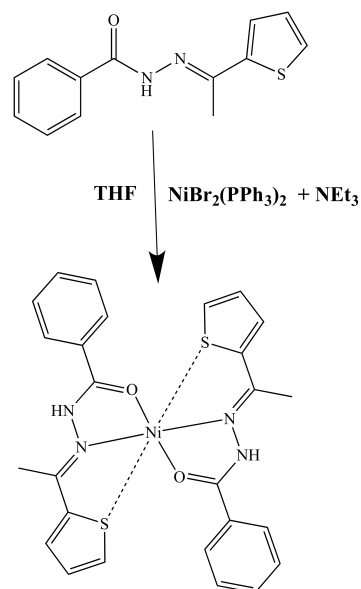
**HL<sup>(3)</sup>**

*Sch. 12. Représentation structurales du ligand  $HL^{(3)}$*

La réaction du ligand  $HL^{(3)}$  avec le  $NiBr_2(PPh_3)_2$  conduit, selon le milieu réactionnel, aux complexes  $[Ni(HL)_2(Br)_2]$  et  $Ni(L)_2$  (schéma 13 et 14)

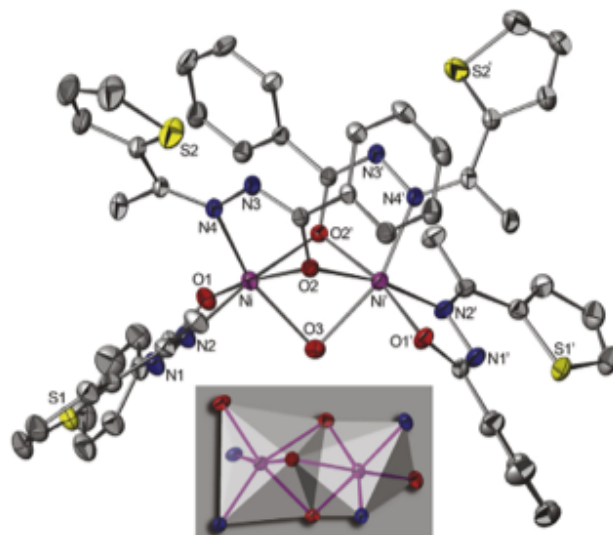


*Sch. 13: synthèse du complexe  $[Ni(HL)_2(Br)_2]$*



*Sch. 14: synthèse du complexe  $Ni(L)_2$*

Le changement du sel de départ par le chlorure de Nickel conduit à la formation d'un nouveau complexe dinucléaire  $[Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-L)_2(L)_2]$  (Figure. 25).



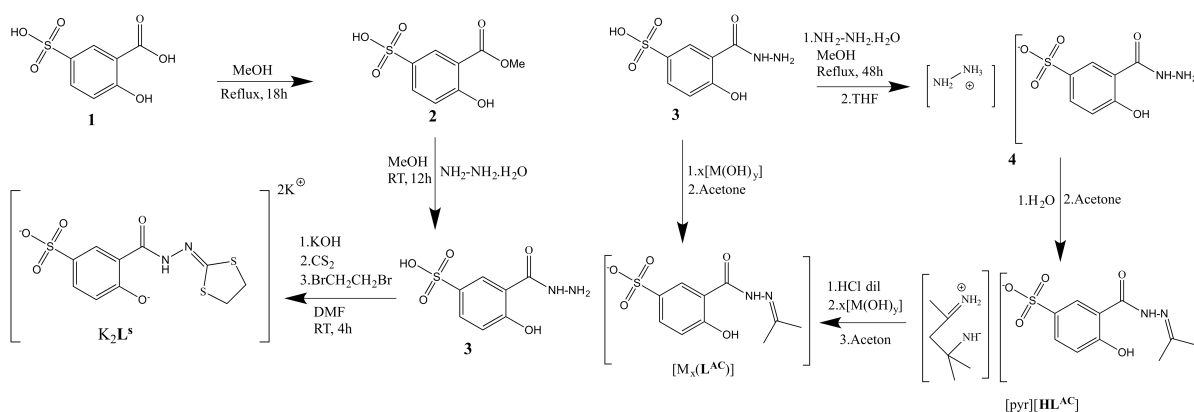
**Fig. 11.** ORTEP du complexe  $[Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-L)_2(L)_2]$ .

Les centres métalliques de ce complexe sont liés par l'intermédiaire de deux types de ponts : deux ligands anioniques ( $L^-$ ) et une molécule d'eau  $\mu-OH_2$ . (Figure. 11).

Dans les travaux de magister nous avons pu synthétiser autre complexe mononucléaire, de formule  $[Ni(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ , par réaction du ligand  $H_2L$  avec l'acétate de Nickel.

### I.5. Complexes à base des métaux alcalins

Les réactions des deux ligands 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane ( $H_2L^S$ ) (Schéma 14) et 5-sulfo-salicyloylhydrazono-2-propane ( $H_2L^{Ac}$ ) (Schéma 15) avec les ions métalliques alcalins : Li(I), Na(I), K(I) et le Ba(II), ont conduit à neuf nouveaux polymères de coordination avec différentes dimensionnalités. [16]



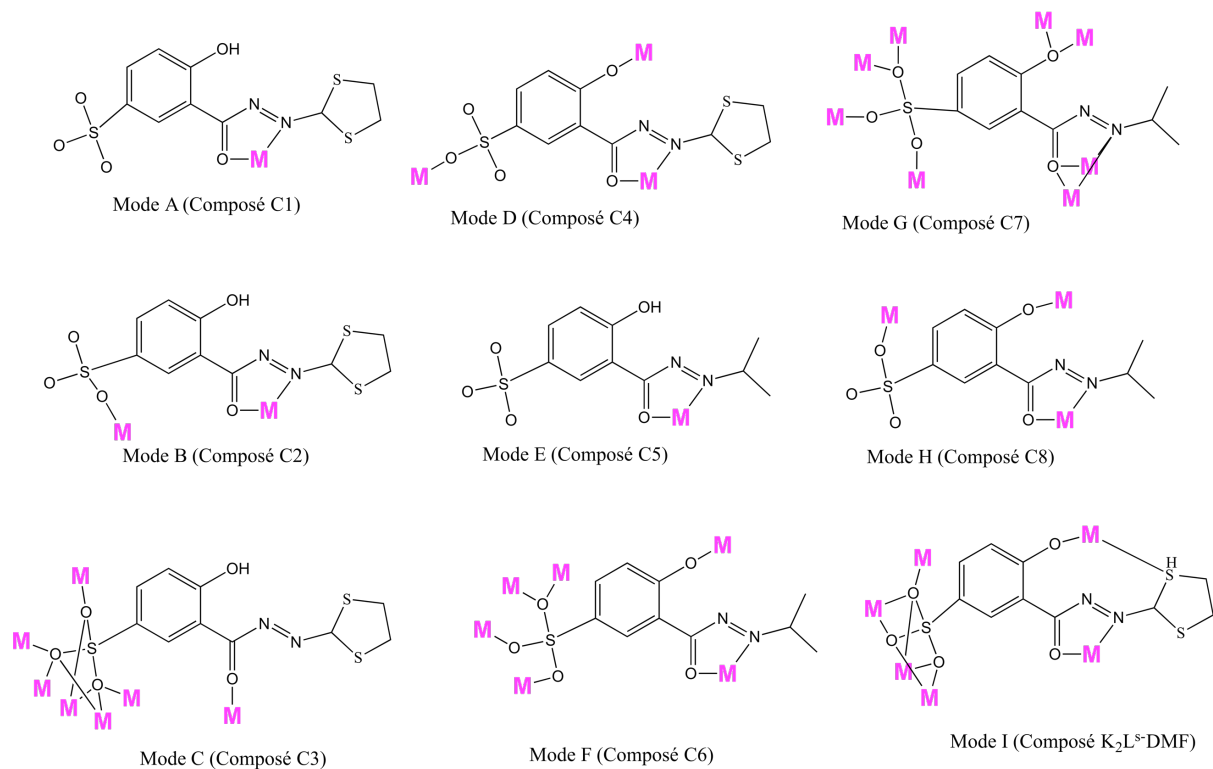
**Sch. 14:** synthèse du  $K_2L^S$

**Sch. 15:** les voies de synthèse pour  $M_xL^{AC}$ .  $M$ =métal;  $x=2$ ,  $y=1$  pour Li, Na et K;  $x=1$ ,  $y=2$  pour Ba.

La petite taille des métaux du bloc s a permis aux deux ligands d'adopter plusieurs



modes de coordination inhabituels pour les métaux de transition. Cette propriété a conduit à une très grande variété de structure uni-, bi- et tridimensionnelles. (**Schéma 17**)



**Sch. 17:** Modes de coordination des métaux aux ligands  $L^S$  (modes A-D, I) et  $L^{AC}$  (modes E-H).

## II. Généralités sur le magnétisme et la luminescence

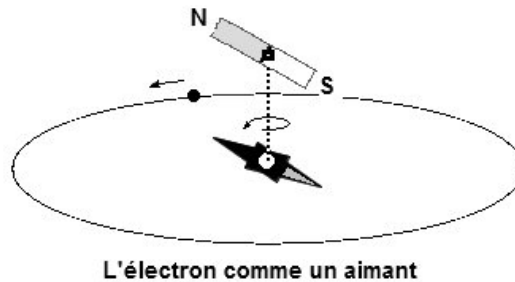
### II.1. Le magnétisme

La théorie du magnétisme doit étudier : le magnétisme des particules élémentaires, le magnétisme d'un ensemble organisé de particules (atome ou ion), le magnétisme d'un ensemble régulier d'ions (cristal), et enfin, le magnétisme d'un ensemble ordonné ou désordonné de cristaux. Cette étude est basée sur la mécanique ondulatoire et constitue une partie importante de la physique du solide.

Dans cette partie, un résumé très simplifié sera fait sur le magnétisme électronique et sur le magnétisme ionique. Puis nous présenterons les différentes classes de matériaux magnétiques.

#### II.1.1. Les origines électroniques du magnétisme

On considère, à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau



A partir de là on peut définir deux notions élémentaires qui sont : **le moment orbitalaire** et **le moment de spin**.<sup>[17,18]</sup>

L'électron décrit une orbite circulaire à raison de  $f$  rotations par seconde. Il est donc équivalent à un courant qui peut s'écrire sous la forme :  $\mathbf{i} = -e \cdot f$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, crée, d'après la loi d'Ampère, un moment magnétique :  $\vec{\mu}_L = \pi r^2 \cdot \mathbf{i} \cdot \vec{n}$

où :

$\vec{n}$  : normale orientée à la surface de la spire,

$r$  : rayon de l'orbite.

$\vec{\mu}_L$  : le moment orbital.

Ce moment est quantifié : il doit être un multiple du magnéton de Bohr défini par :

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

où :

$e$  : charge de l'électron ( $-1,607 \cdot 10^{-19}$  C).

$m$  : masse de l'électron ( $9,107 \cdot 10^{-31}$  kg).

$h$  : constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s).

De plus, nous savons que l'électron tourne aussi sur lui-même (spin) et présente donc un moment magnétique dit moment de spin ( $\vec{\mu}_s$ ). Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr défini précédemment.

Enfin, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons périphériques. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :  $\mu = J_q g \mu_B$

où

$J_q$  : nombre quantique.

$g$  : facteur de Landé.

### II.1.3. Susceptibilité magnétique d'un matériau

On place un barreau métallique dans le solénoïde parcouru par un courant. Il est donc soumis à un champ magnétique extérieur  $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ .  $\mathbf{H}$  est l'excitation magnétique en  $A \cdot m^{-1}$ . [18,19]

On mesure alors un champ magnétique résultant  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu \frac{B_0}{\mu_0} = \mu_r \mathbf{B}_0$

( $\mu_r$  : perméabilité magnétique relative. En notant,  $\mu_r = 1 + \chi$ )

( $\chi$  : la susceptibilité magnétique, on pourra écrire :  $\mathbf{B} = \mu_r \mathbf{B}_0 = (1 + \chi) \mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$ )

( $\mathbf{M}$  : vecteur aimantation en  $A \cdot m^{-1}$  avec  $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$ ).

3 cas se présentent :

$\mu_r$	$\chi$	
$\leq 1$	$\leq 0$	Diamagnétique
$\geq 1$	$\geq 0$	Paramagnétique
$\gg 1$	$\gg 0$	Ferromagnétique

Nous allons maintenant présenter de façon plus approfondie ces différents types de matériaux. [17,21]

### II.1.4. Nature des différentes formes de magnétisme

#### II.1.4. a. Le diamagnétisme

En appliquant un champ magnétique extérieur à un matériau, la loi de Lenz conduit à ce qu'un champ magnétique opposé apparaisse. Le champ résultant est donc plus petit que le champ inducteur. Le diamagnétisme est un phénomène faible qui sera masqué par les autres formes de magnétisme dont l'intensité est plus forte et qui sont liés à un nombre impair

d'électrons. Le diamagnétisme nécessite un nombre pair d'électrons, que tous les électrons soient appariés. Les gaz rares, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>... sont diamagnétiques mais pas O<sub>2</sub>. N'étant pas lié à un ordre, le diamagnétisme ne dépend pas de la température.

#### II.1.4. b. Le paramagnétisme

Hors de la présence d'un champ magnétique, les électrons célibataires s'orientent dans le désordre. En présence d'un champ magnétique, ils s'orientent tous dans le sens du champ et par conséquent le renforcent. Le paramagnétisme est donc moins fort quand la température augmente. Il suit la loi de Curie  $\chi = \frac{C}{T}$ . Les métaux alcalins, alcalino-terreux, l'aluminium, les métaux de transition ayant des électrons célibataires sont paramagnétiques.

#### II.1.4. c. Le ferromagnétisme

Quelques éléments s'aimantent fortement en présence d'un champ magnétique extérieur et même peuvent conserver de façon permanente cette aimantation. Ces éléments ont tous une sous-couche 3d ou 4d incomplète.

C'est le cas typiquement du fer de structure électronique 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup> :



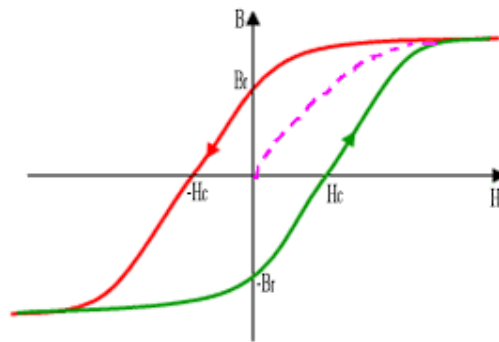
Les spins des 4 électrons célibataires se couplent, ce qui renforce le champ magnétique. L'aimantation diminue quand la température augmente. Au-dessus de la température de Curie T<sub>C</sub> = 768 °C, le fer devient paramagnétique.

Le cobalt, le nickel, les ferromanganèses, ferronickels, ferrocobalts sont aussi ferromagnétiques.

#### II.1.5. Le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques

La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont deux propriétés importantes des substances ferromagnétiques. En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique est le tracé de l'induction en fonction du champ H extérieur appliqué : Souvent on se contente de représenter B en fonction de H. Pour un matériau polycristallin non orienté, le cycle a la même forme quelle que soit la direction du champ H appliqué. Par contre, si le matériau est orienté, le cycle dépend de la direction de ce champ. La **figure 12** ci-après

un exemple de cycle d'hystérésis pour un matériau aimanté.



**Fig. 12.** Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté

**$B_r$**  : le champ rémanent lorsque le champ inducteur est nul.

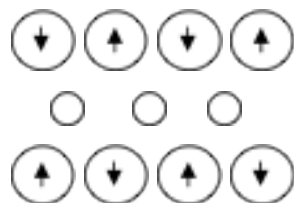
**$H_c$**  : l'excitation coercitive nécessaire afin d'annuler le champ rémanent.

Plus le cycle est large, plus le matériau ferromagnétique est dur. Ils sont utilisés pour les aimants permanents.

## II.1.6. D'autres formes de magnétisme

### II.1.6.a. L'antiferromagnétisme

Il est tel que le matériau ne présente pas de magnétisme car les spins des électrons des atomes voisins sont opposés. C'est le cas pour l'oxyde de manganèse MnO. Les ions  $O^{2-}$  ne présentent pas globalement de magnétisme par contre les ions  $Mn^{2+}$  sont représentés de la façon suivante :



### II.1.6.b. Le ferrimagnétisme

Ces matériaux ont un magnétisme permanent tel la magnétite  $Fe_3O_4$ . On peut écrire la magnétite  $FeO-Fe_2O_3$  formée d'ions  $O^{2-}$  sans magnétisme et d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dont le magnétisme est semblable à l'antiferromagnétisme. L'organisation des ions et leur nombre sont tels que les ions  $Fe^{3+}$  ont globalement un magnétisme nul alors que les ions  $Fe^{2+}$  sont tous avec un spin orienté dans le même sens. Le YIG (yttrium iron garnet) appelé aussi grenat d'yttrium de formule  $Y_3Fe_5O_{12}$  est l'un des aimants permanents les plus utilisés. Etant des céramiques peu conductrices, ils permettent de réduire les pertes par courants de Foucault.

## II.2. Luminescence

La luminescence est la propriété de certaines substances de restituer sous formes de photons d'énergie  $q=h\nu$  d'origine non thermique. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moins élevé.

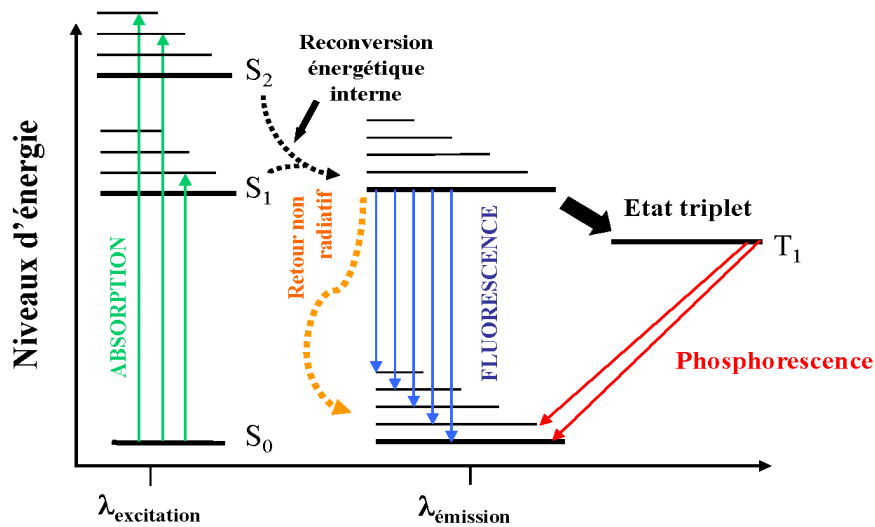
On distingue divers types de luminescence selon le mode d'excitation, c'est-à-dire le mode d'absorption de l'énergie par les atomes ou les molécules, comme le montre le tableau 1 ci-dessous. Le mode d'excitation est indiqué par le préfixe adjoint au mot luminescence : photo-, électro-, chimi-, bio-, cathodo-, sono-, etc. <sup>[22]</sup>

**Tableau 1** : Les divers types de luminescence se distinguent par le mode d'excitation

Types de luminescence	Mode d'excitation	Exemples
Photoluminescence (Fluorescence, Phosphorescence)	Lumière ou UV	Colorants fluorescents Azurants optique
Electroluminescence	Champ électrique	LED
Chimiluminescence	Réaction chimique	Bâtons lumineux
Bioluminescence	Réaction enzymatique	Ver luisants, Lucioles
Cathodoluminescence	Electron accélérés	Tube cathodique
Radioluminescence	RX, Rayonnements $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$	Ecran de radio scopie X
Triboluminescence	Frottement, Rupture, Déformation	Sucre frotté ou broyé
Sonoluminescence	Ultrasons	Crevettes claquantes
Thermoluminescence	Elévation de température	Datation archéologique d'objets

La Luminescence est classée en fonction du mode d'émission : la fluorescence et la phosphorescence.

Quand l'émission de lumière suit l'excitation avec un retour directe à l'état initial, on parle de la fluorescence. Soit indirectement par des niveaux métastables avec un délai plus long, on parle de phosphorescence. **(Figure 13).**

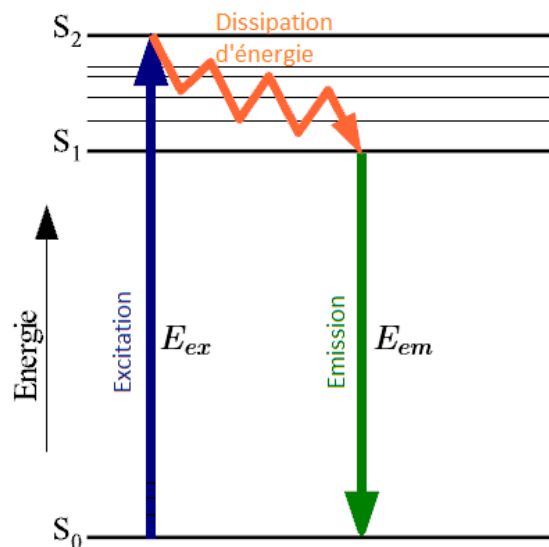


*Fig13. La différence entre la Fluorescence et la Phosphorescence.*

Dans tout ça ce que nous intéresse c'est la fluorescence par ce que on a des structures qui ont cette propriété.

### II.2.1. Phénomène de Fluorescence

La fluorescence est une faculté de luminescence dont disposent certaines substances. Elle est basée sur une variation des niveaux d'énergie des molécules. Sous l'effet d'une irradiation lumineuse appropriée, la molécule absorbe les photons et change d'état énergétique. Elle passe d'un état d'équilibre à état excité et passe à un niveau d'énergie supérieur. Pour retrouver son état fondamental, la molécule perd la même quantité d'énergie absorbée par dissipation sous la forme d'émission d'un photon. Le diagramme de Jablonski présenté dans la **figure 14** illustre cette variation de niveau d'énergie aboutissant au phénomène de fluorescence.

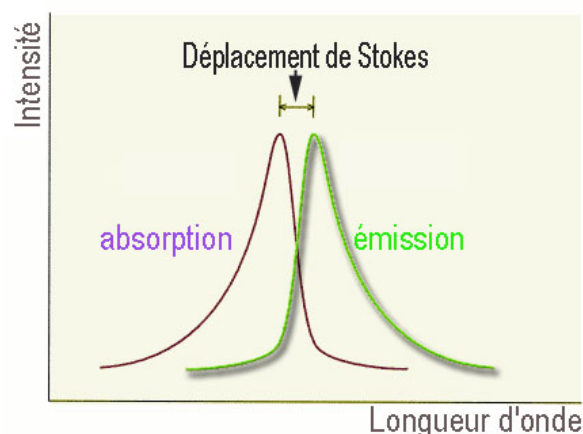


*Fig.14. Le diagramme de Jablonski*

## II.2.1.a. Caractéristiques de Fluorescence

### II.2.1.a.1. Spectres et déplacement de Stokes

Le **déplacement de Stokes** est la différence entre la position du pic du **spectre d'absorption** et le pic du spectre d'émission dû à la même transition électronique.<sup>[23]</sup> (**Figure 15**).



**Fig.15.** Diagramme de déplacement des longueurs d'onde entre lumière reçue et émise

Le déplacement de Stokes est une caractéristique importante : en effet, si ce déplacement est faible, il sera difficile de séparer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission au moyen de filtres. La détection efficace du signal de fluorescence sans bruit parasite provenant de l'excitation sera alors compromise. De plus, si le recouvrement entre les deux spectres est important, une réabsorption des photons de fluorescence émis peut se produire et provoquer des distorsions dans le spectre d'émission.

L'effet « miroir » entre spectres d'excitation et d'émission n'est pas toujours observé : des dissimilitudes entre les deux spectres peuvent révéler l'existence de plusieurs formes de la molécule considérée, caractérisées par des longueurs d'onde d'absorption et/ou d'émission différentes.

### II.2.1.a.2. Efficacité

L'efficacité de fluorescence pour une molécule donnée est déterminée par le rendement quantique  $\phi$ .

Défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule.

$\phi$  = nombre de photons émis/nombre de photons absorbés (entre 0 et 1), plus le rendement quantique est important, plus le composé est fluorescent.



### **II.2.1.a.3. Durée de vie**

Durée pendant laquelle un fluorophore demeure dans un état excité, de l'ordre de la nanoseconde pour la plupart des fluorochromes. Plus ce temps ne sera court, meilleure sera la sensibilité du fluorochrome.

### ***II.2.1.b. Quelques applications de la fluorescence***

Les applications pratiques de la fluorescence sont nombreuses et importantes.

#### **II.2.1.b.1. Électroluminescence : les Led**

Les Led, ces toutes petites lampes, ont envahi notre quotidien : feux de signalisation, feux arrière de véhicules, panneaux de signalisation, lampes de poche, etc. L'acronyme Led signifie Light Emitting Diodes (en français diodes émettrices de lumière ou diodes électroluminescentes).

#### **II.2.1.b.2. Chimiluminescence : du luminol aux bâtons lumineux**

La chimiluminescence est une émission de lumière qui se produit lors de certaines réactions chimiques. Un exemple banal de chimiluminescence dans la vie de tous les jours est la flamme bleue du brûleur (méthane ou butane) d'une gazinière. Parmi les diverses espèces excitées existant dans la flamme, le dioxyde de carbone en particulier contribue à la couleur bleue.

#### **II.2.1.b.3. Bioluminescence : les animaux qui émettent de la lumière**

Des milliers d'espèces animales émettent de la lumière : vers luisants, lucioles, crustacés, méduses, poissons, etc. En revanche, peu d'espèces végétales le font (certains champignons).

#### **II.2.1.b.4. La fluorescence dans la vie quotidienne**

La fluorescence est fréquemment utilisée dans notre vie quotidienne. Il y a les objets « fluos » : les marqueurs, le fameux « gilet jaune » que tout conducteur doit avoir dans son véhicule, le détergent ménager jaune-vert « flashy » qui contient de la fluorescéine, les objets en Plexiglas (polymère dans lequel le composé fluorescent est dissous), certaines peintures (pour plus de stabilité le fluorophore est alors souvent minéral).

Les billets de banque sont marqués à l'aide de composés dont la fluorescence peut être provoquée par une petite lampe UV.

Les lessives contiennent des « azurants optiques » : il s'agit de composés qui émettent une lumière bleue lorsqu'ils sont excités par la lumière ultraviolette, laquelle est présente dans

la lumière naturelle. Ce bleu vient compenser le jaunissement du linge pour donner cette impression de blanc « plus blanc que blanc ». Les mêmes composés sont utilisés dans le papier.

Enfin, dans les lampes fluocompactes, qui remplacent les lampes à incandescence, la paroi des tubes est tapissée de molécules fluorescentes, responsables de la lumière de l'ampoule. La fluorescence de ces molécules est provoquée par la lumière ultraviolette émise par le mercure gazeux contenu dans l'ampoule quand ce dernier est excité par une décharge électrique.

La fluorescence est un outil d'analyse très sensible, car de petites modifications de l'environnement du fluorophore induisent des modifications des caractéristiques de la fluorescence. Par ailleurs, toutes les techniques qui utilisent la lumière ont l'avantage de pouvoir être utilisées *in situ* (pas de nécessité de prélever un échantillon) et de donner une réponse immédiate.

## Références

- [1] H.C. Chen, et al, Chin. J. Org. Chem, 20, 833. (2000).
- [2] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [3] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, Inorganica Chimica Acta, 358, 3881. (2005).
- [4] C. Bouchameni, mémoire de magistère, université Constantine 1.Algerie. (2010).
- [5] C. Bouchameni, C. Beghidja, A. Beghidja, P. Rabu, R. Welter, Polyhedron. 30,1774, (2011).
- [6] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, et al, J. AM. CHEM. SOC. 128, 3140 . (2006).
- [7] M. Okimoto, T. Chiba, J. Org. Chem. 55, 1070. (1990).
- [8] D.Y. Luo, C.J. Wan, S.L. Deng, et al, Acta Academiae Medicinae Sichuan 16, 130. (1985).
- [9] C. Toussaint, C. Beghidja, R. Welter, C. R. Chimie. 13, 343. (2010).
- [10] Z. Weiwei, R. Vitor, T. Clarisse, et al, Rsc. Advances. 2, 2517. (2012).
- [11] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, Inorg. Chem. 47, 7623. (2008).
- [12] N. Bouslimani, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.(strasbourg) France. (2008).
- [13] N. Bouslimani, N. Clément, C. Toussaint, et al, Eur. J. Inorg. Chem., 3734. (2009).
- [14] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, Inorg. Chim. Acta , 363, 213. (2009).
- [15] Z. Weiwei, C. Tourbillon, R. Vitor, et al, Inorg. Chim Acta. 383, 213. (2012).
- [16] D. Specklin, S, Mameri, E, Loukopoulos, et al, Polyhedron. 100 . 359. (2015).
- [17] : D. Clausing, Massachusetts institute of technology, IEEE, 826. (1988).
- [18] : J. Alexis, Ph. Jalexis, Pratique industrielle des plans d'expériences Taguchi, Paris. (1999).
- [19] : T-Y.CHOU, Express Packaging Systems Inc, IEEE. 141. (1996).
- [20] :M. Jonathan , IEEE. 968. (1997).
- [21] : R.L. Carlin, Magnetochemistry. (1986).
- [22] : Bio-chimi-luminescence: Principes et application, coordonné par D. CHAMPIAT et J.P LARPENT.(1997).
- [23]: Stimulated Raman Spectroscopy of Small Molecules: A Physical Chemistry Laboratory Experiment Christopher A. Grant and J. L. Hardwick J. Chem. Educ., 74 (3), p 318.(1997).

---

## **CHAPITRE II**

*Complexes monomérique et dimérique à  
base du ligand  $H_2L$  :*

*Synthèse, Caractérisation Structurale et  
Propriétés Magnétiques*

---

## I. Introduction

Les résultats prometteurs obtenus avec cette famille de ligands, doivent permettre d'ouvrir la voie à une chimie très intéressante vers la synthèse d'une nouvelle famille de complexes et si possible de former des chaînes ou des réseaux supramoléculaires, en particulier.

Pour y parvenir, nous avons choisi de continuer de travailler avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}$ , mais avec quelques modifications sur la technique de synthèse. Une des principales modifications est de faire intervenir un co-ligand, pontant et favorisant le couplage ferromagnétique entre les centres métalliques, tel que l'azoture de sodium.

Les premiers essais de synthèse ont été réalisés, dans le cadre du Magister, en faisant réagir le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec des sels de métaux de transition tels que les acétates de quelques métaux de transition (M : Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II)). Cette procédure a permis d'obtenir une série de complexes mono et polynucléaires avec un nouveau mode de coordination pontant du ligand ; l'originalité des résultats obtenus pendant cette formation nous a encouragé à exploiter plus la chimie de coordination de ce ligand dans le cadre de cette thèse.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter une partie des résultats obtenus pendant magister, en faisant réagir quelques sels de manganèse avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}$ . La suite de ces réactions a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat. Ces travaux complémentaires ont conduit à une nouvelle famille de complexe à base de  $\text{H}_2\text{L}$  mononucléaires à base de manganèse et sodium et bi nucléaires à base de manganèse.

## II. Partie expérimentale

### II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques

Le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  a été préparé selon la méthode citée dans les littératures.<sup>[1-3]</sup> Tous les réactifs et les solvants ont été utilisés sans purifications additionnelles. Les complexes sont obtenus en utilisant les procédures générales citées ci-après.

L'analyse élémentaire C, H, and N, a été réalisée au service de Microanalyses de L'Institut de Chimie (Université de Strasbourg, France). L'étude FT-IR a été réalisée sur un ATI Mattson Genesis computer-driven instrument à L'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

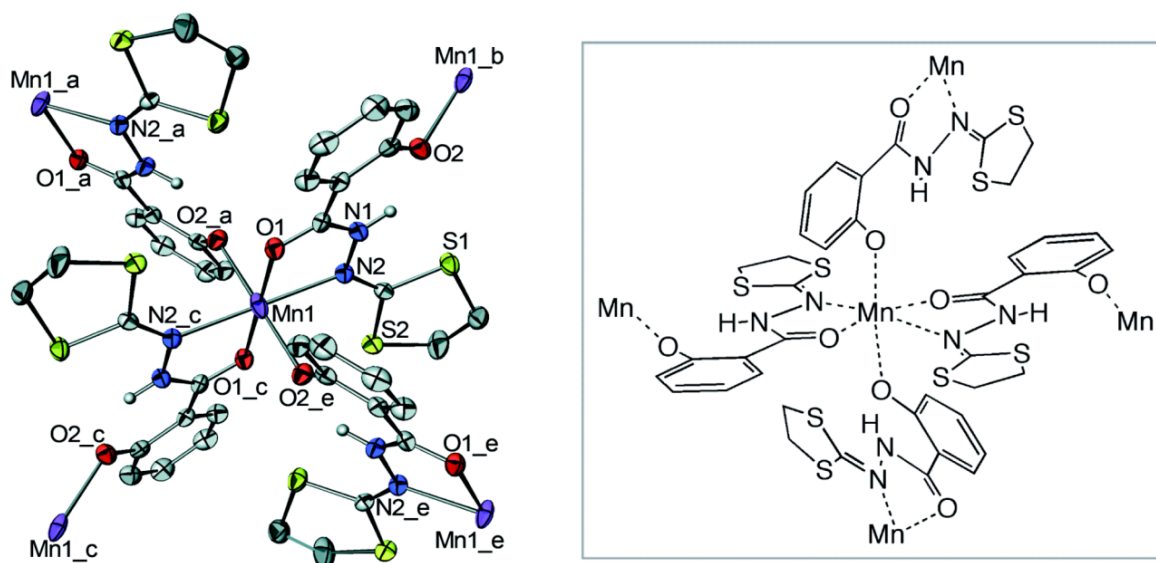
### II. 2. Complexes à base de Manganèse

La même technique a été suivie avec différents sels de manganèse et le ligand  $\text{H}_2\text{L}$ , mais qui a conduit cette fois à deux nouveaux complexes : un polymère de coordination à base de

Manganèse (II) où le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  adopte un nouveau mode de coordination et un complexe mononucléaire à base de Manganèse (III) <sup>[4]</sup>.

## II. 2. 1. Le complexe $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$

La réaction de ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec l'acétylacétonate de manganèse (III) ou le chlorure de manganèse (II) en présence d'azoture de sodium conduit à des cristaux de couleur marron clair du complexe  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$ .

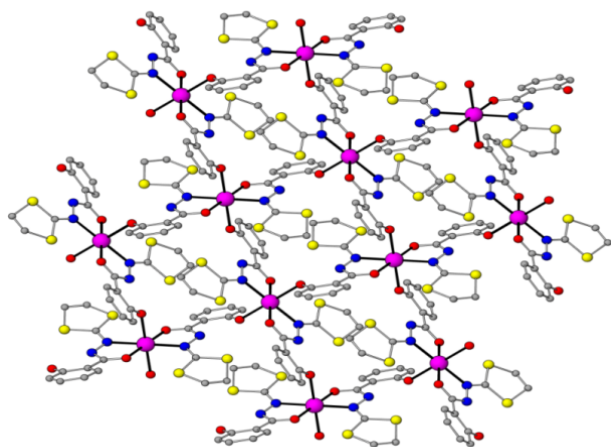


**Fig. 1.** Représentation ORTEP du composé  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

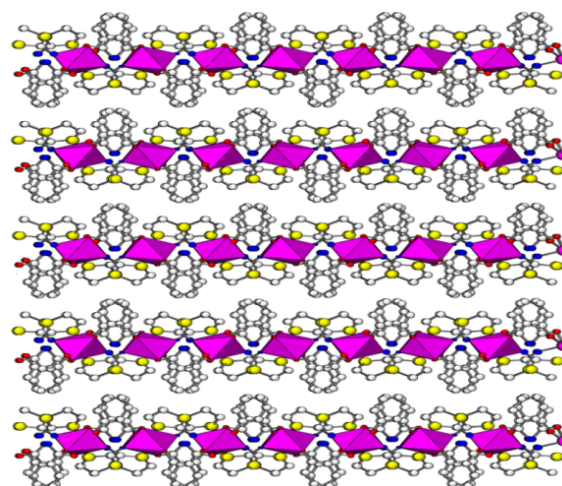
$$a = -1/2+x, 1/2-y, -z ; b = 1/2+x, 1/2-y, -z ; c = -x, 1-y, -z ; d = 1/2-x, -1/2+y, z ; e = 1/2-x, 1/2+y, z$$

Cette structure a montré que le ligand ( $\text{HL}^-$ ) joue le rôle d'un ligand pontant pour la première fois dans la chimie de coordination de ce ligand formant ainsi un polymère de coordination bidimensionnel. (**Figure 1**).

Dans le plan (a, b), Chaque ion  $\text{Mn}(\text{II})$  est ponté avec quatre voisins  $\text{Mn}(\text{II})$  via le pont ( $\text{Mn1-O1-C1-C2-C7-O2-Mn1}$ ) avec une distance ( $d_{\text{Mn-Mn}} = 7,421(3) \text{ \AA}$ ). (**Figure 2**).



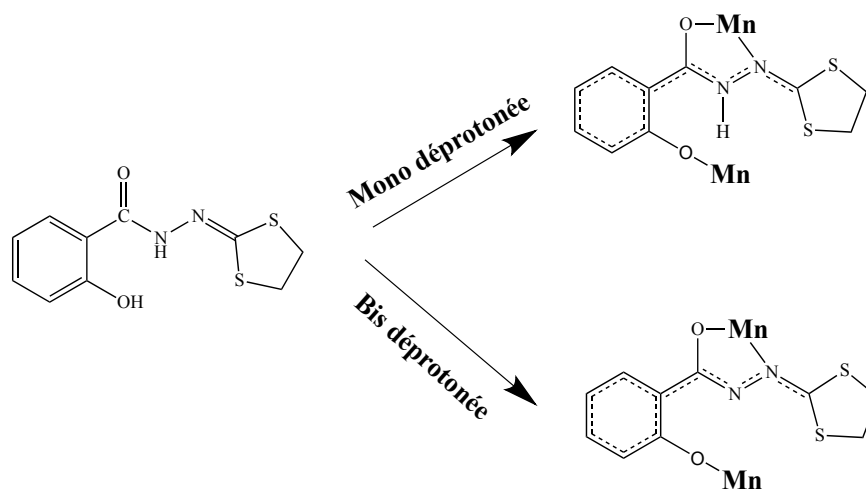
**Fig. 2.** Vue partielle de la maille suivant le plan (a,b) du composé  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$ . Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté



**Fig. 3.** Représentation ATOMS de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$  selon le plan (a, c). Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

Ce composé a une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D) avec une distance interlamellaire Mn-Mn = 10,072 Å. (**Figure 3**).

Le mode de coordination tridentate du ligand peut avoir deux formes de déprotonation : la forme mono déprotonée, dans le cas où le ligand ne perd que le proton de la fonction hydrazide ou phénol et la forme bis déprotonée, dans le cas où le ligand perd les deux protons de la fonction hydrazide et du phénol. (**Schéma 1**).



**Sch. 1.** Formes de déprotonation du ligand  $\text{H}_2\text{L}$

Pour l'équilibre de charge dans le complexe, l'ion manganèse aura un degré d'oxydation (+II) dans le premier cas et (+IV) dans le deuxième cas.

Pour confirmer le degré d'oxydation de l'ion manganèse, une mesure RPE a été réalisée sur ce composé.

### II. 2. 1. a. Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de mesure physique locale, permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques, ainsi que des informations sur leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles.

Son principe est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

La RPE est utile pour l'étude de la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter un élément paramagnétique.

L'exploitation des spectres RPE passe souvent par une étape de simulation afin de pouvoir en déduire les différentes informations concernant les éléments magnétiques présents et de suivre leur évolution en fonction des conditions expérimentales et de mesure.

La mesure RPE sur le composé  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$  conduit à un facteur de Landé  $g \approx 2,07$  (Figure 4), ce qui correspond à un ion manganèse (II) octaédrique à haut spin, et qui est en accord avec un mode de coordination tridentate-monodeprotoné du ligand (HL).

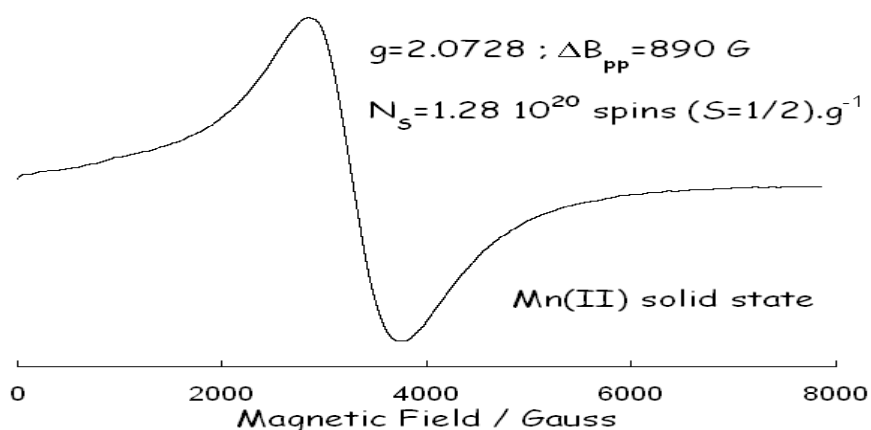
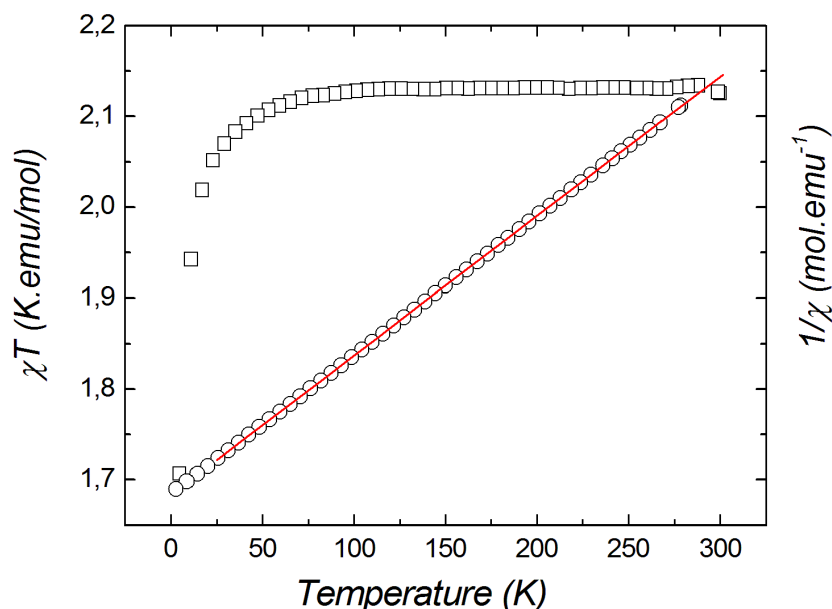


Fig.4. Spectres de la variation d'absorption en fonction du champ magnétique statique.



### II. 2. 1. b. Etude magnétique

Les propriétés magnétiques de ce composé ont été étudiées sur un échantillon polycristallin dans la gamme de température 500-300K. (**Figure 5**).



**Fig.5.**  $1/\chi(T)$  et  $\chi T(T)$  du composé  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$  (o : expérimentale, — : fit)

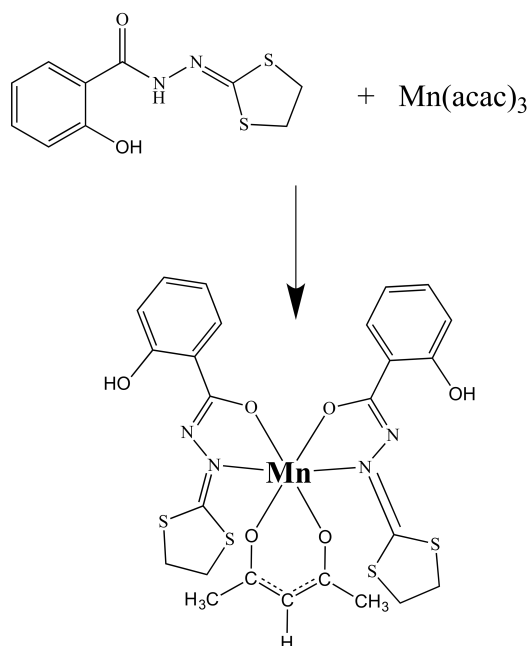
Un comportement Paramagnétique du composé  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_n$  correspondant à des centres Métalliques quasi-isolées. La susceptibilité magnétique a été mesurée dans un champ de 0,1T. L'inverse susceptibilité rapport au courbe T est linéaire au-dessus de 200 K et est équipée utilisant la loi de Curie-Weiss.

Les valeurs correspondantes de la constante de Curie et la température de Weiss :  $C = 4,28 \text{ Kemu /mole}$ ,  $h = -0,32 \text{ K}$  sont en bon accord avec ceux attendus pour deux ions Mn (II). L'interaction magnétique entre les Mn (II) ions pourrait être très petites, parce que le chemin d'échange entre les deux ions métalliques est long ( $d_{\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}} : 7,421\text{\AA}$ ).

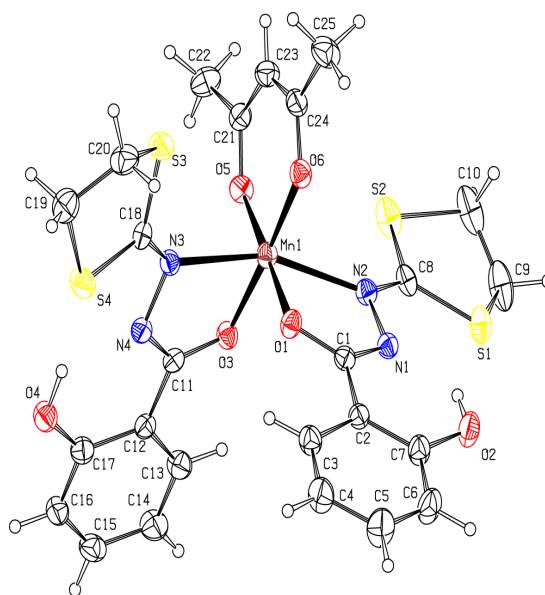
### II. 2. 2. Le complexe $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})$

L'absence de l'azoture de sodium dans les deux réactions de l'acétylacétonate de Manganèse (III) ou le chlorure de manganèse avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  conduit à un résultat différent de celui obtenu en présence d'azoture de sodium. Dans le cas de l'acétylacétonate de manganèse (III) on obtient des cristaux de couleur foncée et dans le cas du chlorure de manganèse (II) on

obtient des cristaux jaunes. Seuls les cristaux (foncés) obtenus par la première réaction ont fait l'objet d'une étude structurale. (*Schéma 2*).



**Sch. 2.** Synthèse du complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})$ .

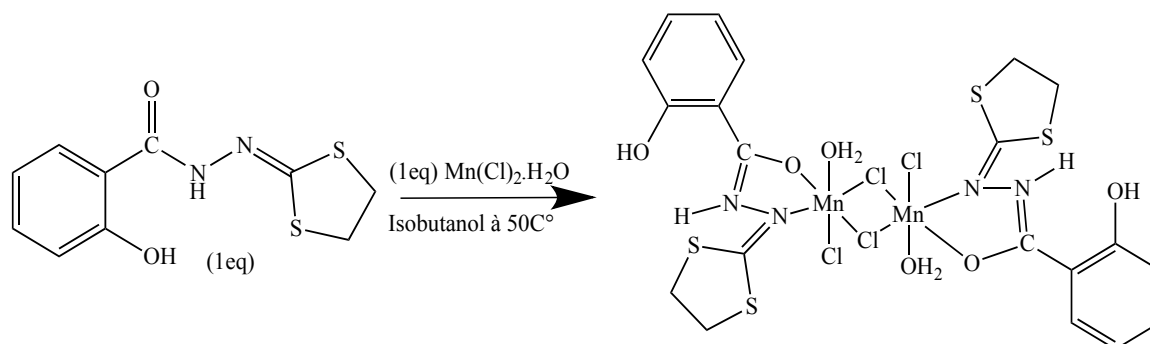


**Fig. 6.** Représentation Ortep du  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})\}$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique

Nous avons choisi d'apporter des modifications dans les sels de départ et le milieu réactionnel, ce qui nous a conduit à une série de composés avec de nouvelles structures et des modes de coordinations différents du ligand  $\text{H}_2\text{L}$ .

### II. 2. 3. Synthèse du complexe $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$ (1)

Ce composé a été obtenu par réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  ( $0,0254 \text{ g}$ ,  $10^{-4}$  mole) avec le chlorure de manganèse (II) mono hydraté ( $0,0180 \text{ g}$ ,  $10^{-4}$  mole) dans une solution d'isobutanol à  $50 \text{ C}^\circ$ . Après quelques jours, des cristaux jaunes ont été obtenus par évaporation lente. La caractérisation de ces cristaux a conduit à la formule  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_2(\text{HL})_2]$  avec un rendement de ( $47 \text{ mg}$ ,  $60\%$ ). (*Schéma 3*).



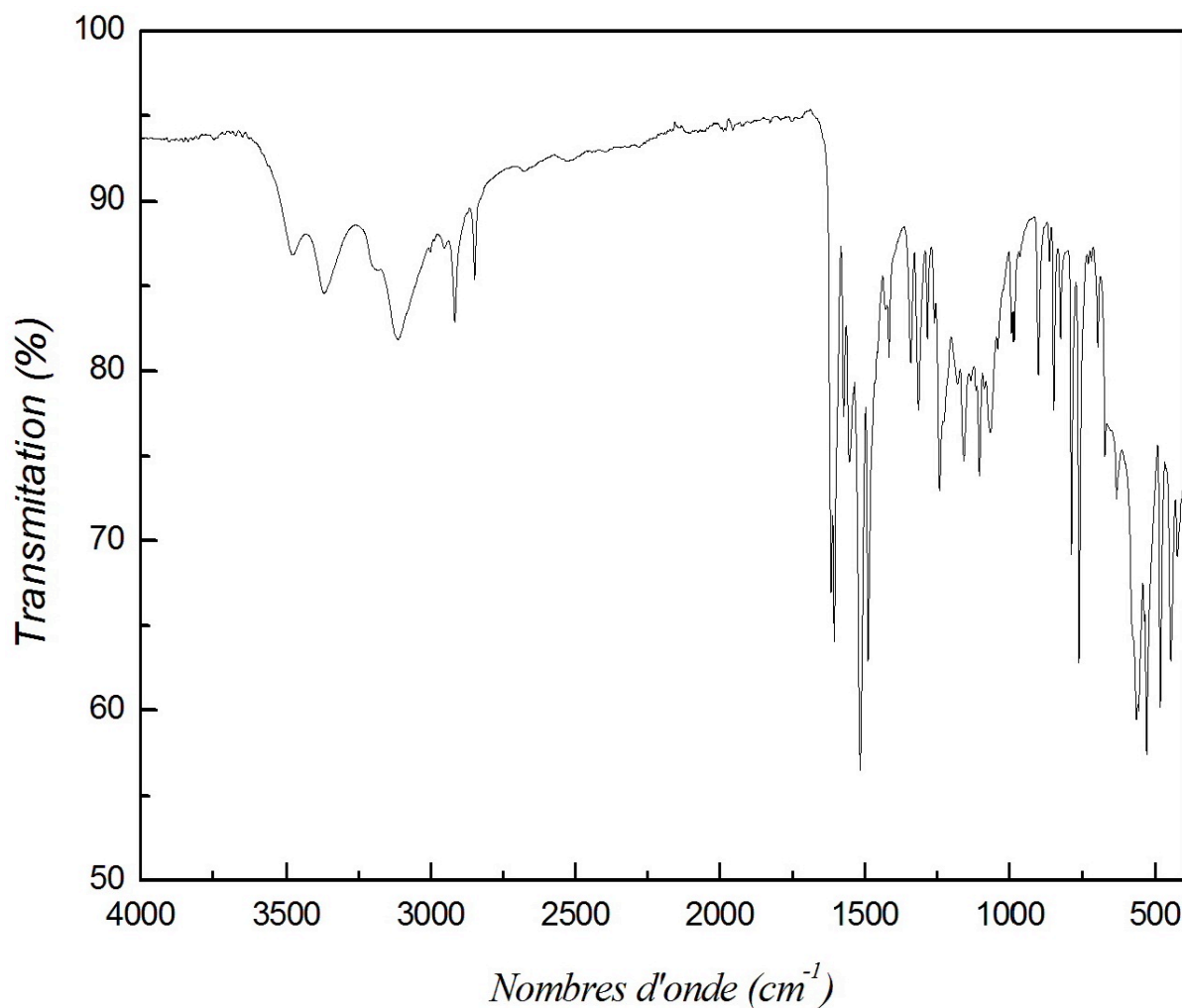
**Sch. 3.** Synthèse du complexe binucléaire  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$ .

L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme que le produit est pur et conduit à la formule suivante :  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$  pour :  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_3\text{S}_2$

Calc : C : 30,24 ; H : 2,79 ; N : 7,05%.

Exp : C : 30,45 ; H : 2,81 ; N : 7,4%.

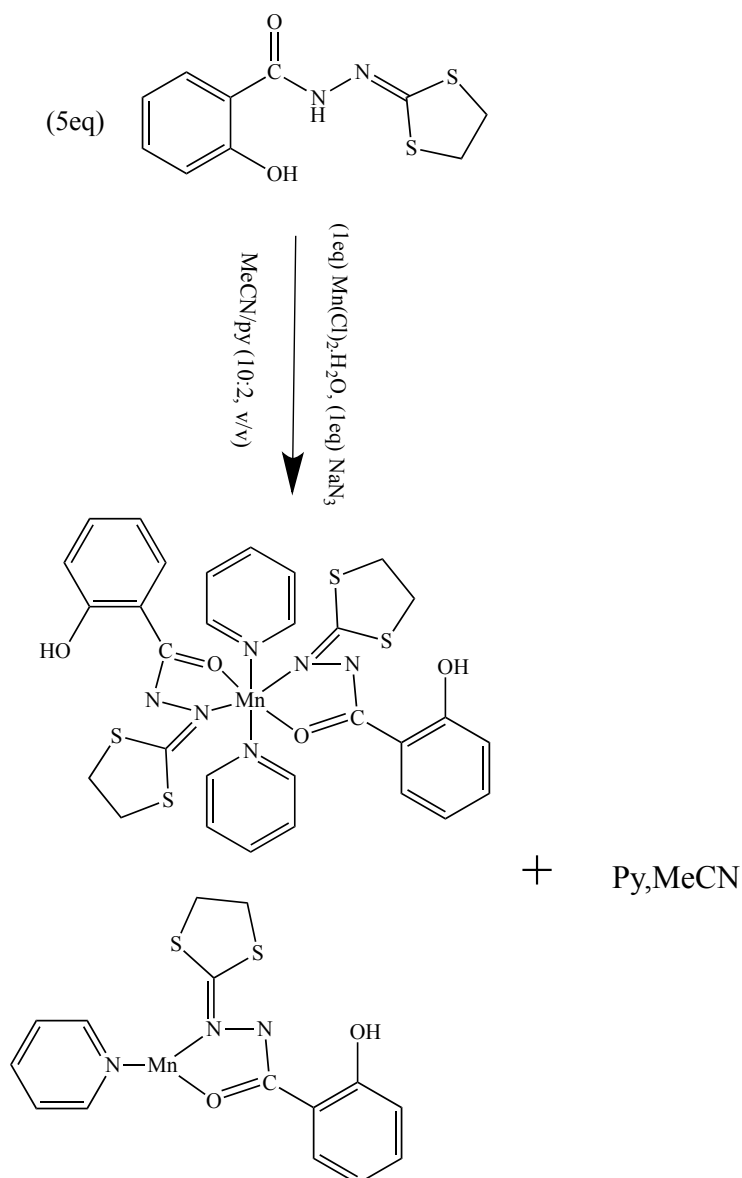
Le spectre infra rouge du complexe  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$ , représenté sur la **figure 7**, caractérise une bande large à  $3368,92\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $3130,57\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $2916,69\text{ cm}^{-1}$  (NH hydrazide),  $2848,72\text{ cm}^{-1}$  (C-H valence : Aromatique),  $1605$  et  $1488,63\text{ cm}^{-1}$  (C=C valence aromatique),  $1515,49\text{ cm}^{-1}$  (C=N valence),  $1340,96\text{ cm}^{-1}$  (C=C-O valence),  $1241,86\text{ cm}^{-1}$  (C-O valence alcool),  $1156,84\text{ cm}^{-1}$  (C-N valence),  $761,74\text{ cm}^{-1}$  (C-H déformation aromatique ortho).



*Fig. 7. Spectre infra rouge du complexe  $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(HL)_2]$*

#### II. 2. 4. Synthèse du complexe $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$ (2)

La réaction de chlorure de manganèse (II) mono hydraté (0.0189 g,  $10^{-4}$  mole) avec le ligand  $H_2L$  (0.127 g,  $5 \cdot 10^{-4}$  mole) et  $NaN_3$  (0.0065 g,  $10^{-4}$  mole), dans une solution de MeCN/py (10:2, v/v), conduit à une solution jaune qui a été laissée à température ambiante et à l'abri des vibrations. Après quelques jours des cristaux jaunes ont été obtenus par évaporation lente. Ces cristaux ont été filtrés et caractérisés conduisant à la formule  $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$  avec un rendement de (42 mg, 54%). (*Schéma 4*).



*Sch. 4. Synthèse du complexe  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$ .*

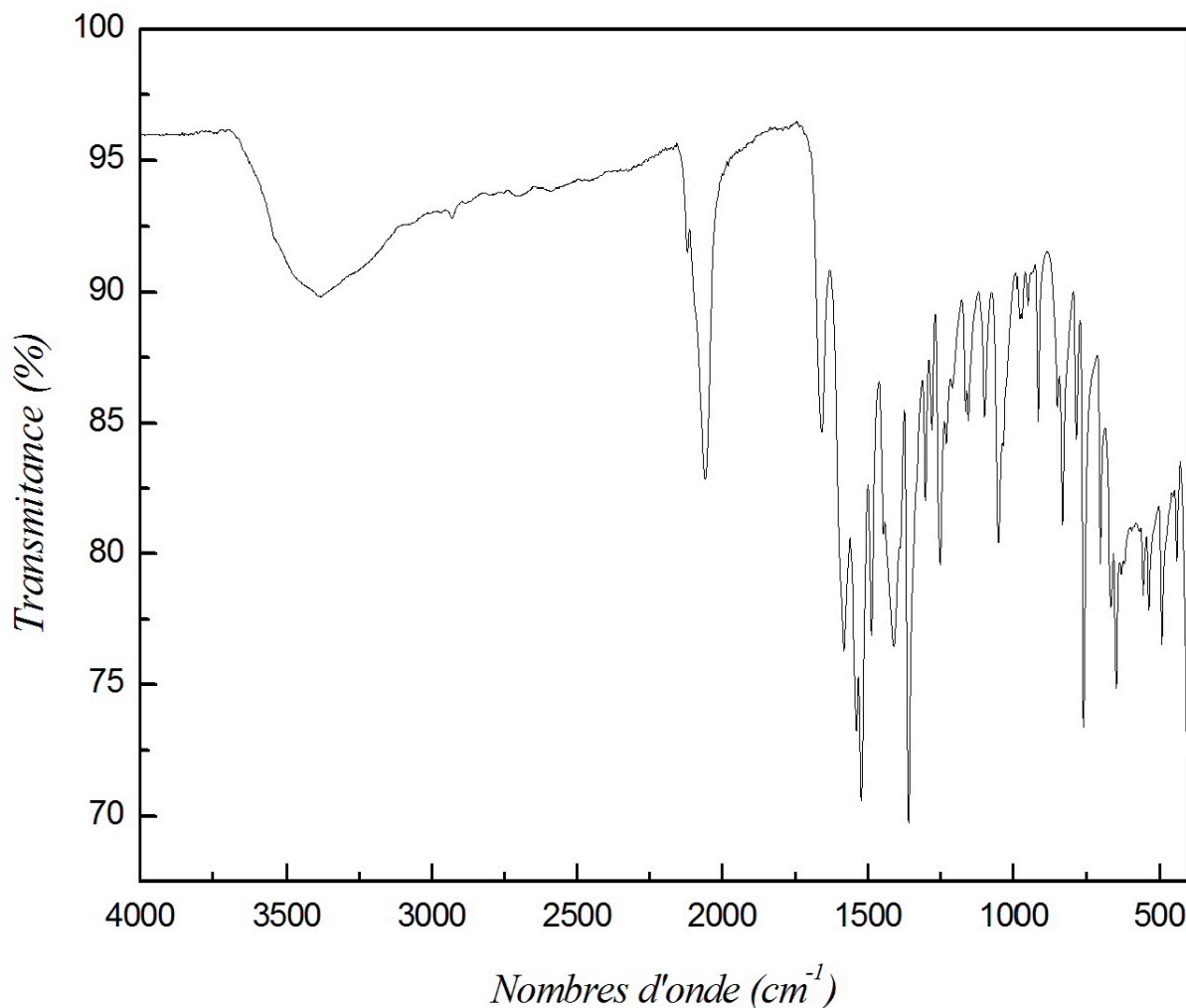
L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme que le produit est pur et conduit à la formule suivante :  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$  pour:  $\text{C}_{102}\text{H}_{94}\text{Mn}_3\text{N}_{21}\text{O}_{12}\text{S}_{12}$

Calc : C : 52,01; H : 4,02; N : 12,49%.

Exp : C : 52,43 ; H : 4,14; N : 12,62%.

Le spectre infra rouge du complexe  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$ , représenté sur la **figure 8**, caractérise une bande large à  $3382,68 \text{ cm}^{-1}$  (OH), des pics fins à  $2058,70 \text{ cm}^{-1}$  (C-N),  $1581,89$  et  $1487,49 \text{ cm}^{-1}$  (C=C valence Aromatique),  $1522,57$  (C=N valence),  $1359,97 \text{ cm}^{-1}$

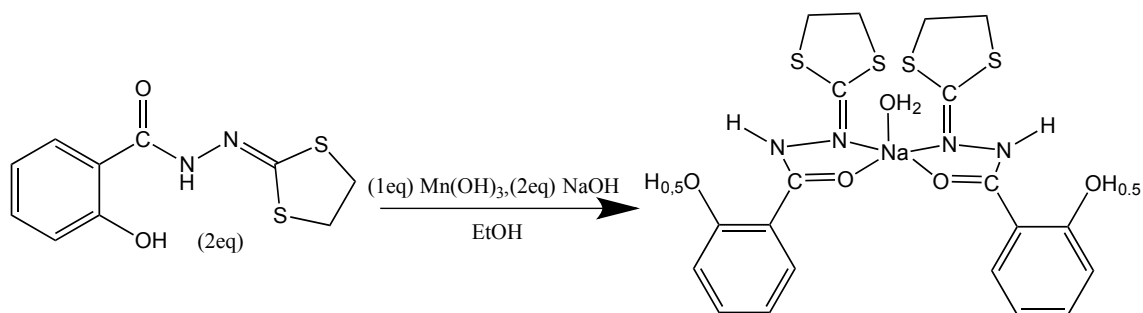
(C=C-O valence),  $1250,64\text{ cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool),  $1049,55\text{ cm}^{-1}$  (C-N valence),  $760,49$  (C-H déformation aromatique Ortho).



**Fig. 8.** Spectre infra rouge du complexe  $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot H_2O$

### II. 2. 5. Synthèse du complexe $[Na(H_{1,5}L)_2(H_2O)]$ (3)

La réaction de l'hydroxyde de manganèse (III) ( $0,0106\text{ g}$ ,  $10^{-4}$  mole) avec le ligand  $H_2L$  ( $0,05\text{ g}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  mole) en présence d'hydroxyde de sodium ( $0,01\text{ g}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  mole) dans l'éthanol conduit à une solution jaune. Le mélange réactionnel a été laissé à l'abri des vibrations et à température ambiante ; après quelques jours des cristaux jaune clair ont été obtenus par évaporation lente. Les cristaux obtenus ont été filtrés et caractérisés conduisant au complexe  $[Na(H_{1,5}L)_2(H_2O)]$  <sup>[5]</sup> avec un rendement de ( $5\text{ mg}$ ,  $10\%$ ). (*Schéma 5*).



*Sch. 5. Synthèse du complexe  $[Na(H_{1.5}L)_2(H_2O)]$ .*

### III. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les monocristaux de ce composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo  $K\alpha$   $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.<sup>[6]</sup> Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de  $F^2$  à l'aide de logiciel SHELXL97,<sup>[7]</sup> et CRYSTALBUILDER,<sup>[8]</sup> l'absorption a été corrigé de façon empirique au moyen du programme SORTAV,<sup>[9]</sup> tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Les calculs cristallographiques ont été réalisés avec le logiciel PLATON,<sup>[10]</sup> les figures ont été réalisées à l'aide des logiciels : ATOMS,<sup>[11]</sup> et MERCURY<sup>[12]</sup>.

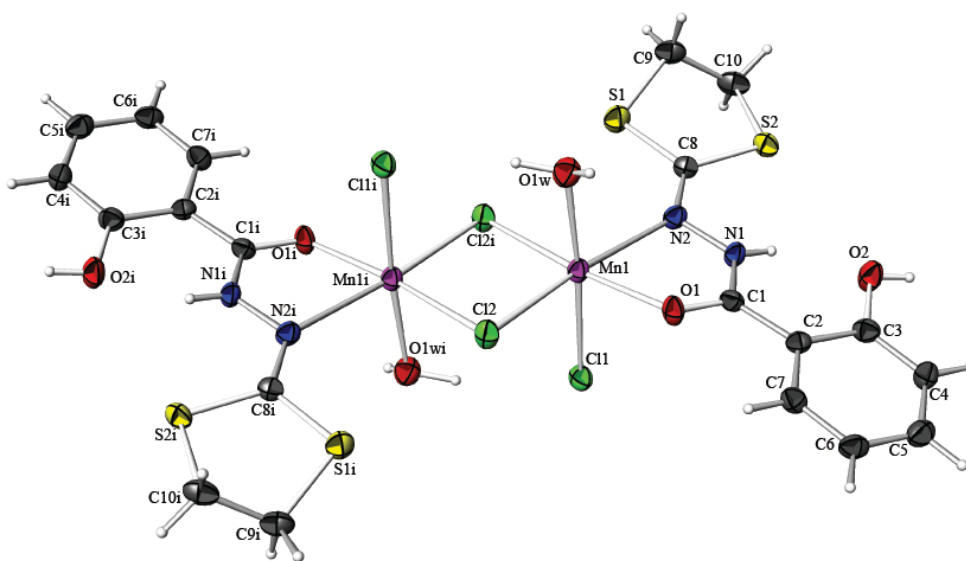
#### III. 1. Etude structurale du complexe $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$ (1)

Le complexe cristallise dans le système cristallin Triclinique avec le groupe d'espace P-1 avec les paramètres de maille :  $a = 7,1267(3) \text{ \AA}$  ;  $b = 9,7395(6) \text{ \AA}$  ;  $c = 12,3855(9) \text{ \AA}$  ;  $V=758,79(8) \text{ \AA}^3$ . Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographique.

**Tab.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement  
du complexe  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_3\text{S}_2$
Masse moléculaire	397,17g/mole
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace ( $N^\circ$ )	$P-1$ (1514)
Paramètres de maille	$a = 7,1267$ (3) $\text{Å}$ $b = 9,7395$ (6) $\text{Å}$ $c = 12,3855$ (9) $\text{Å}$ $\alpha = 67,210$ (3) $^\circ$ $\beta = 88,136$ (4) $^\circ$ $\gamma = 73,908$ (4) $^\circ$
Volume	758,79 (8) $\text{Å}^3$
Z	2
$d_c$	1,738 $\text{Mg m}^{-3}$
$F(000)$	400
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Température (K)	293
Réflexions mesurées	5424
Réflexions indépendantes	2167
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	1891 ; 0,052
$\theta_{min} - \theta_{max}$	3,2; 23,3 $^\circ$
$h ; k ; l$	-7/7 ; -9/10 ; -8/13
<b>Affinement</b>	
$R_1(\text{all data}) ; wR_2(\text{all data})$	0,044 ; 0,096
$R_1(\text{obs data}) ; wR_2(\text{obs})$	0,037; 0,092
$S$ (GooF)	1,06
Réflexions	2167
Paramètres	194
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0,47; 1,25



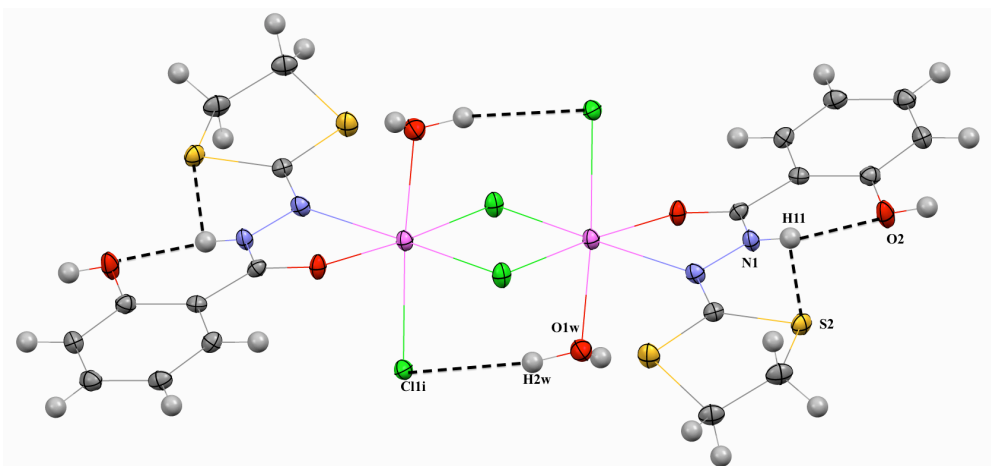


**Fig.9.** Représentation ORTEP du composé  $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$ .

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique

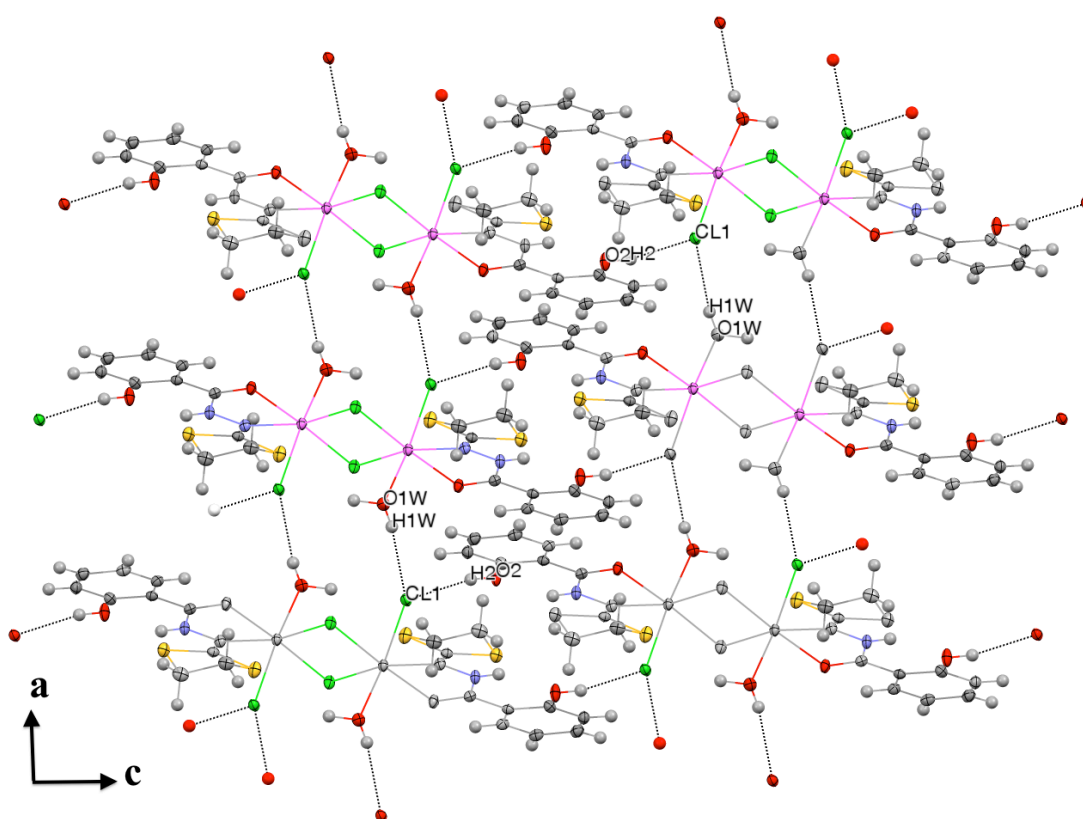
La structure du complexe **1**, montrée sur la **figure 9**, est sous forme d'un complexe binucléaire symétrique où chaque ion manganèse(II) est chélaté par un ligand neutres  $H_2L$  via les atomes N et O du groupement hydrazide. Chaque ion Mn(II) est ponté avec le deuxième *via* deux ponts chlorure (Cl). La sphère de coordination est complétée par un ion chloro et une molécule d'eau en position apicale, la structure de ce complexe  $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$  montre que l'ion Mn(II) est dans un environnement octaédrique légèrement déformée.

Une forte liaison intramoléculaire à trois centres est observée entre l'hydrogène H11 porté par l'atome d'azote N1 du groupement hydrazide avec l'oxygène de groupement phénol O2 et l'atome de soufre S2 de l'hétérocycle. Une autre interaction intramoléculaire est observée entre la molécule d'eau et le chlore terminal, O1w-H2w...Cl1 (**Figure 10**).



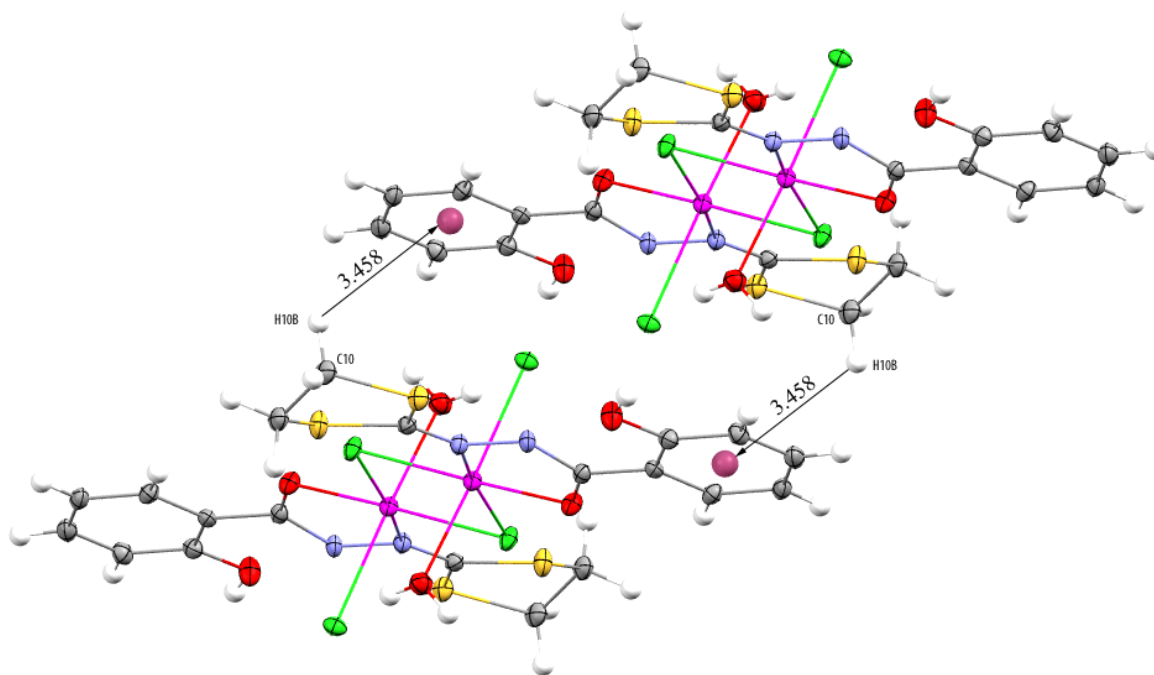
**Fig. 10.** Représentation Mercury qui montre les liaisons hydrogène intramoléculaire présente dans la structure du composé  $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(HL)_2]$ .

La structure cristalline peut être décrite comme un réseau bidimensionnel (**Figure 11**) où les molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène de type O-H...Cl entre les molécules d'eau de coordination et les ions chloro des molécules adjacentes O1w-H1w...Cl1, et entre les oxygènes des groupement phénols et les même ions chloro des molécules adjacentes O2-H2...Cl1. (Voir tableau 2)



**Fig. 11.** Représentation Mercury qui montre l'ensemble des chaînes bidimensionnelles du composé  $[Mn_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2(H_2O)_2(H_2L)_2]$  suivant le plan (ac).

Un autre type d'interaction est présent dans cette structure de type C-H... $\pi$ . Cette interaction est observée entre l'atomes de carbone le C10-H10B et le centroïde des cycles benzéniques (C2...C7) de la molécule adjacente, avec une distance de 3,458(2) Å (**Figure 12**).



**Fig. 12.** Représentation Mercury qui montrant les faibles interactions (C-H... $\pi$  stacking) entre molécules du composé  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$ .

Le tableau 2 résume les différents types d'interactions intra- et intermoléculaires avec les valeurs des distances et angles entre ces interactions.

**Tab. 2.** Les liaisons hydrogène présentes dans la structure

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A[Å]	D-H...A[°]
<i>N1—H11...O2</i>	0,9400	1,8100	2,587 (4)	138,00
<i>N1—H11...S2</i>	0,9400	2,4600	2,865 (4)	106,00
<i>O1W—H2W...Cl<sup>i</sup></i>	0,899 (16)	2,477 (19)	3,359 (3)	167 (3)
<i>O1W—H1W...Cl<sup>ii</sup></i>	0,89 (3)	2,30 (3)	3,182 (4)	169 (3)
<i>O2—H2...Cl<sup>iii</sup></i>	0,9600	2,0900	3,039 (3)	173,00
<i>C-H...<math>\pi</math></i>	0,970	3,458(5)	4,424	122,36

(i) =  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii) =  $x+1, y, z$ ; (iii) =  $-x, -y, -z+2$ .

### III. 2. Etude structurale du complexe $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$

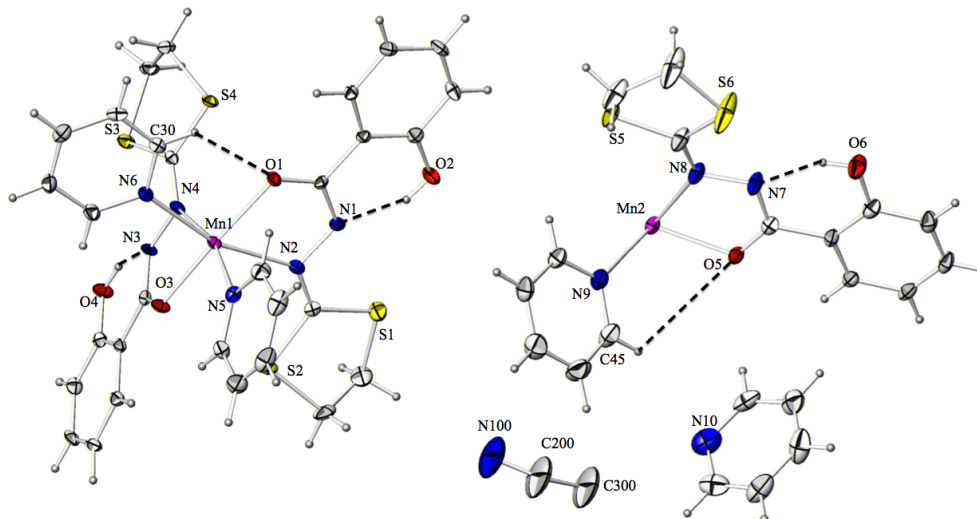
La structure de ce complexe est de symétrie monoclinique avec le groupe d'espace C2/c avec les paramètres de maille :

$a = 52,334(13)\text{Å}$  ;  $b = 11,7674(3)\text{Å}$  ;  $c = 17,1984(5)\text{Å}$  ;  $\beta = 90 ; 450(2)$  ;  $V = 10550,5(5)\text{Å}^3$ . Le tableau 3 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

**Tab.3.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

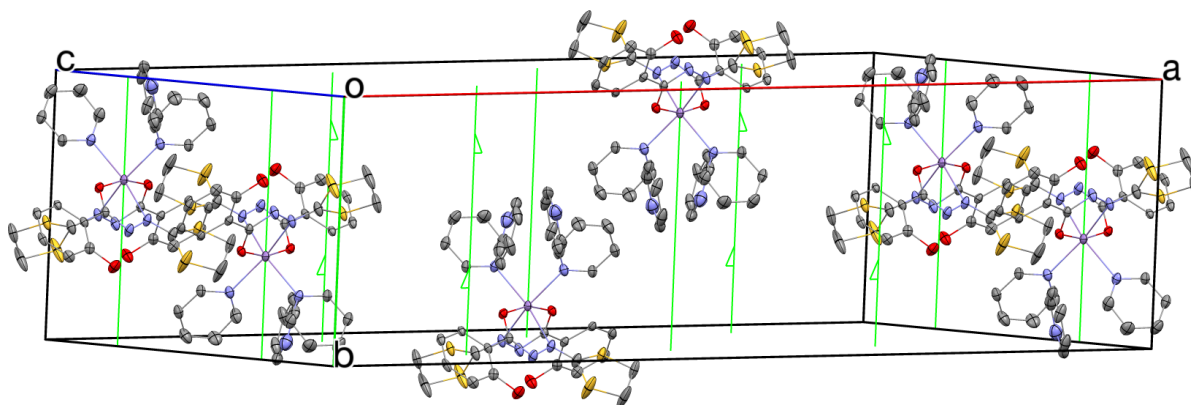
<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$C_{102}H_{94}Mn_3N_{21}O_{12}S_{12}$
Masse moléculaire	2355,52 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C2/C (1308)
Paramètres de maille	$a = 52,1334 (13) \text{ \AA}$ $b = 11,7674 (3) \text{ \AA}$ $c = 17,1984 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 90,450 (2)^\circ$
Volume	$10550,5 (5) \text{ \AA}^3$
Z	4
$d_c$	$1,483 \text{ Mg m}^{-3}$
F(000)	4864
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Température (K)	293
Réflexions mesurées	33674
Réflexions indépendantes	10785
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	8810 ; 0,032
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2,3 ; 26,4°
$h$ ; $k$ ; $l$	-65/65 ; -14/14 ; -20/21
<b>Affinement</b>	
$R_1(\text{all data})$ ; $wR_2(\text{all data})$	0,048 ; 0,115
$R_1(\text{obs data})$ ; $wR_2(\text{obs})$	0,034 ; 0,082
S (GooF), Réflexions, Paramètres	1,02, 10785, 678
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{\AA}^3$ ]	-0,58 ; 0,97

Dans la structure du complexe montrée sur la **figure 13**, nous observons deux molécules du complexe mononucléaire  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]$  où chaque ion manganèse est dans un environnement octaédrique *cis*-coordonné avec deux molécules de Pyridine et chélaté par deux anions ( $\text{HL}^-$ ) via les atomes N et O du groupement hydrazide.



**Fig. 13.** Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$ .  
Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

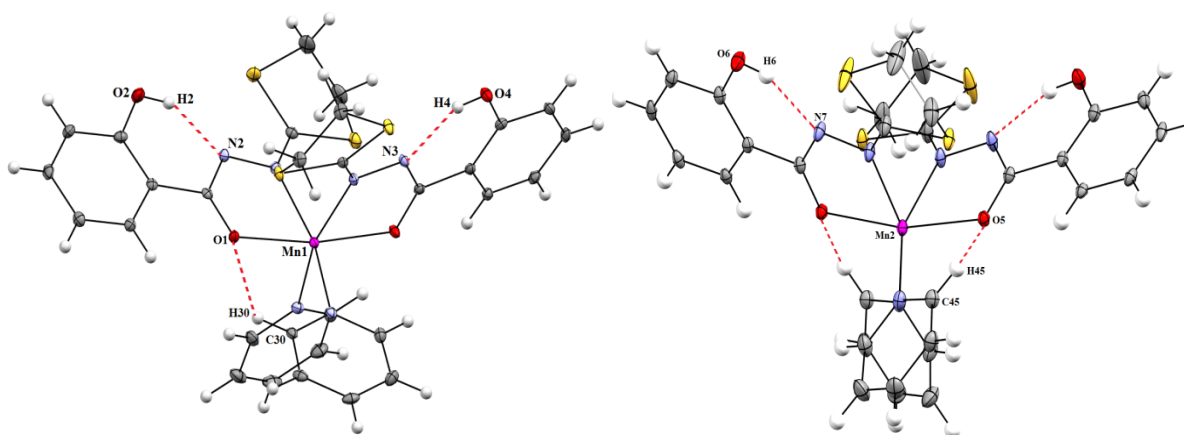
L'analyse de la symétrie locale a montré que le Mn(2) réside sur un axe 2. (**Figure 14**).



**Fig. 14.** Représentation Mercury qui présente la molécule Mn(2) sur un axe 2,  
Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

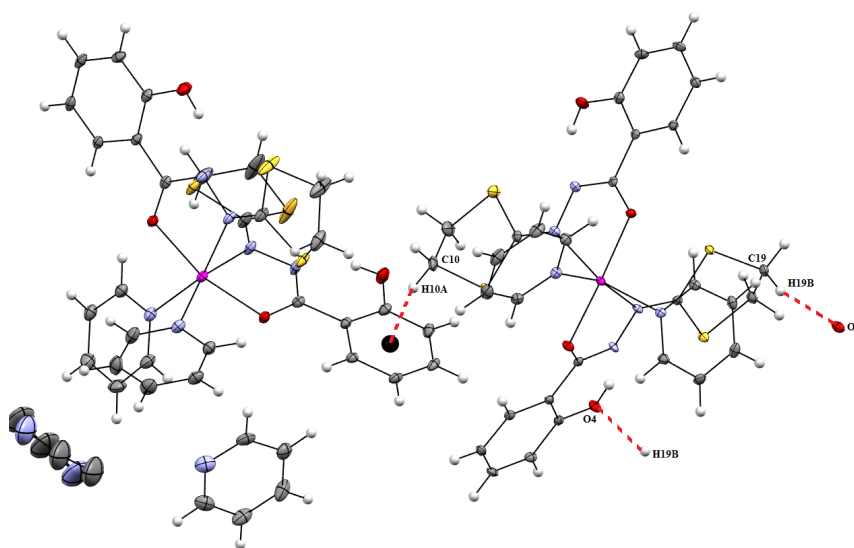
Des fortes liaisons intramoléculaires de type  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  sont observées entre les atomes d'hydrogène des groupements phénol  $\text{O}2-\text{H}2$  et  $\text{O}4-\text{H}4$  et les atomes d'azote  $\text{N}2$  et  $\text{N}3$  respectivement dans la molécule **A**. le même type d'interaction est présent dans la molécule **B**.

Une autre liaison hydrogène intramoléculaire est observée de type C-H...O entre un C-H aromatique appartenant à la molécule de pyridine de coordination et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle dans les deux molécules **A** et **B** (**Figure 15**). Les valeurs des distances et angles de ces interactions sont résumées dans le tableau 4.



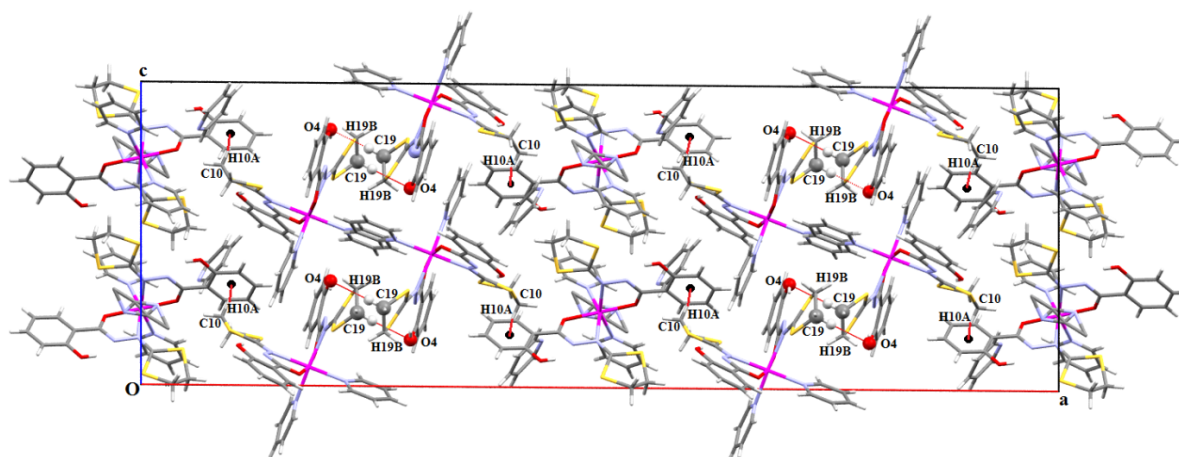
**Fig.15.** La molécule **A** et **B** dans le complexe  $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$

Les deux molécules **A** et **B** sont connectées *via* une interaction de type C-H... $\pi$  entre les atomes de carbone le C10-H10A et le centroïde des cycles benzéniques (C32-C37) avec une distance de 2,589 Å (**Figure 16**).



**Fig.16.** Les interactions intermoléculaires dans la structure  $[Mn(HL)_2(Py)_2]_{1,5} \cdot Py \cdot MeCN$

La stabilité dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène de type C-H...O entre les C-H des hétérocycles et l'oxygène du phénol de la molécule adjacente (C19-H19B ...O4<sup>i</sup> avec  $i = \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ) formant un réseau bidimensionnel. (**Figure 16 et 17**).



**Fig.17.** Représentation Mercury qui montre le réseau bidimensionnel de la structure du  $[Mn(HL)_2(Py)_2] \cdot 2 \text{ MeCN}$  suivant le plan  $ac$ .

Le tableau 4 résume le type, la distance et l'angle des différentes interactions présentes dans la structure.

**Tab. 4.** Les liaisons hydrogène

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
$O2-H2 \cdots N1$	0,82	1,84	2,566 (2)	146
$O4-H4 \cdots N3$	0,82	1,85	2,567 (2)	146
$O6-H6 \cdots N7$	0,82	1,85	2,575 (3)	146
$C30-H30 \cdots O1$	0,93	2,51	3,134(3)	124
$C45-H45 \cdots O5$	0,93	2,56	3,380 (3)	156
$C19-H19B \cdots O4^i$	0,97	2,43	3,383 (3)	165
$C-H \cdots \pi$	0,970	2,589	3,479	152,48

$$i = \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z.$$

### III. 3. Etude structurale du complexe $[Na(H_{1.5}L)_2(H_2O)]$

L'essai de complexation du ligand  $H_2L$  avec le Mn en utilisant l'hydroxyde de manganèse en présence d'hydroxyde de sodium a conduit un complexe à base de sodium qui cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace  $C2$  avec les

paramètres de maille :  $a = 16,6960 (16) \text{ \AA}$  ;  $b = 5,9330 (3) \text{ \AA}$  ;  $c = 13,5240 (12) \text{ \AA}$  ;  $\beta = 117,804 (3)$  et un volume de  $1184,99 (17) \text{ \AA}^3$ . Le tableau 5 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

**Tab. 5.** *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement*

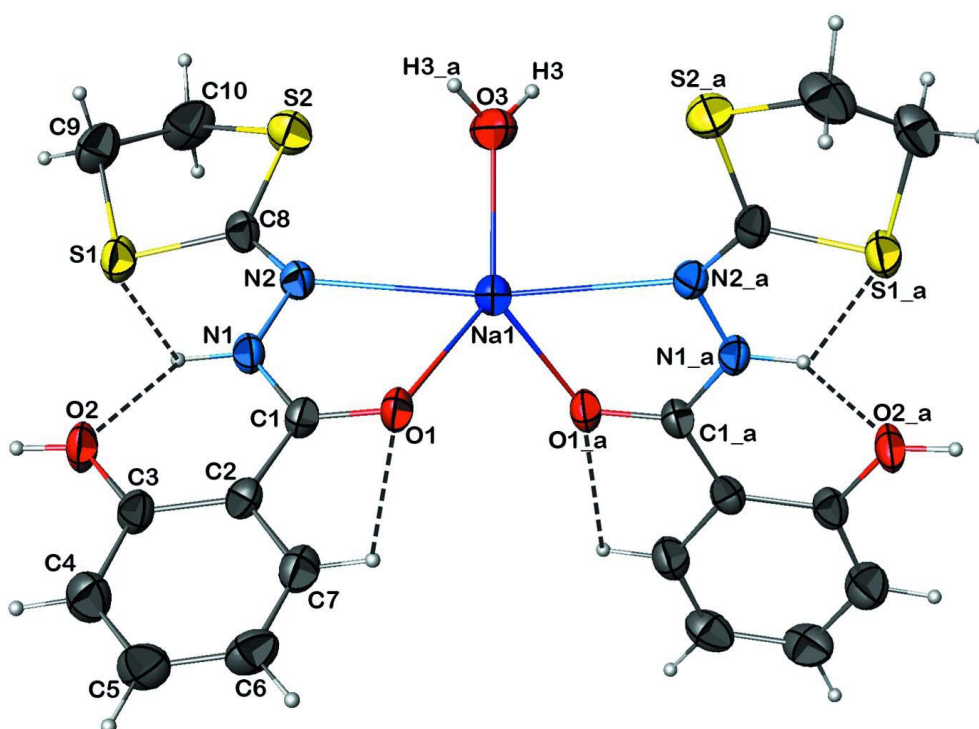
<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{NaO}_5\text{S}_4$
Masse moléculaire	548,68 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C2 (116)
Paramètres de maille	$a = 16,6960 (16) \text{ \AA}$ $b = 5,9330 (3) \text{ \AA}$ $c = 13,5240 (12) \text{ \AA}$ $\beta = 117,804 (3)^\circ$
Volume	$1184,99 \text{ \AA}^3$
Z	2
$d_c$	$1,538 \text{ mg m}^{-3}$
F(000)	568
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexions mesurées	3660
Réflexions indépendantes	2463
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{\text{int}}$	2083 ; 0,050
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	1,7 ; $27,5^\circ$



h ; k ; l	-21/21; -6/7 ; -13/17
<b>Affinement</b>	
R <sub>1</sub> (all data) ; wR <sub>2</sub> (all data)	0,0605; 0,1093
R <sub>1</sub> (obs data) ; wR <sub>2</sub> (obs)	0,0464 ; 0,1008
S (GooF)	1,02
Réflexions	2463
Paramètres	161
Min, max. resd. dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0,43; 0,33

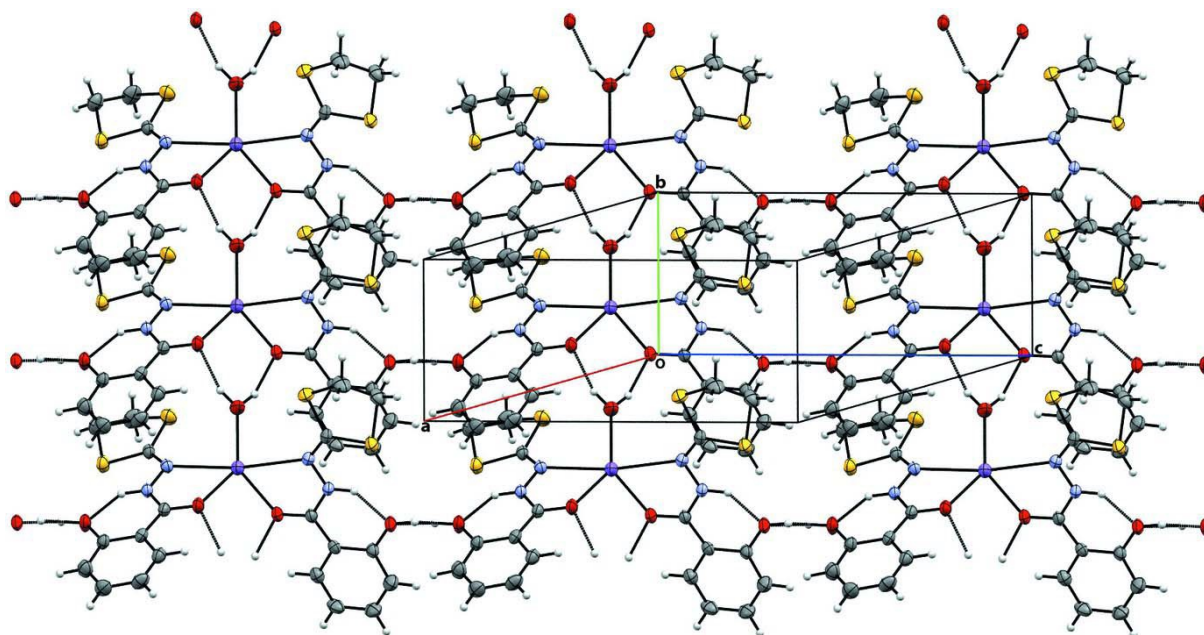
La structure de ce complexe  $[\text{Na}(\text{H}_{1,5}\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$  montre que l'ion  $\text{Na}(\text{I})$  est chélaté par deux anions  $\text{H}_{1,5}\text{L}^{-1/2}$  via les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances ( $\text{Na}-\text{O1}= 2,316(3)\text{\AA}$ ), ( $\text{Na}-\text{N2}= 2,664(3)\text{\AA}$ ). Le ligand adopte un mode de coordination chélate classique mais avec une déprotonation exceptionnelle ( $\text{H}_{1,5}\text{L}^{-1/2}$ ) les deux molécules symétriques du ligand coordonnées partagent un atome d'hydrogène positionné à mi-chemin entre les deux atomes d'oxygène des deux groupement phénols. Cette déprotonation explique la charge  $\frac{1}{2}(-)$  sur chaque ligand et donc la neutralité du complexe.

La géométrie autour du métal est bipyramidale trigonale déformée avec une molécule d'eau en position axiale lié par l'atome d'oxygène O3 ( $\text{Na}-\text{O3}=2,213(5)\text{\AA}$ ) (**Figure 18**).



**Fig.18.** Représentation ORTEP du composé  $[\text{Na}(\text{H}_{1,5}\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique

La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble bidimensionnel de chaînes, reliées entre elles par de fortes liaisons hydrogène de type,  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  le long de l'axe b. la connexion entre les molécules au sein des chaînes est assurée par des liaisons hydrogène entre  $\text{O3}-\text{H3}\dots\text{O1}$ . Ces chaînes sont reliées entre elles le long de l'axe c par une forte liaison hydrogène entre les deux atomes d'oxygène  $\text{O2}$  et  $\text{O2}^i$  qui partage l'hydrogène H2 entre eux. (**Figure 19**).



*Fig.19. Représentation mercurielle de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du  $[Na(H_{1.5}L)_2(H_2O)]$  en perspective.*

Le tableau 6 résume le type, la distance et l'angle de ces interactions.

**Tab. 6.** *Les liaisons hydrogène*

<b>D-H...A</b>	<b>D-H [Å]</b>	<b>H...A [Å]</b>	<b>D...A[Å]</b>	<b>D-H...A[°]</b>
<i>N1-H1...O2</i>	<i>0,88</i>	<i>1,88</i>	<i>2,596 (4)</i>	<i>137</i>
<i>O2-H2...O2<sup>i</sup></i>	<i>0,89 (5)</i>	<i>1,61 (9)</i>	<i>2,467 (4)</i>	<i>160 (14)</i>
<i>O3-H3...O1<sup>ii</sup></i>	<i>0,95 (4)</i>	<i>1,90 (4)</i>	<i>2,788 (5)</i>	<i>155(4)</i>

$$i = -x+1, y, z ; ii = -x+1, y+1, -z+1$$

#### IV. Propriétés magnétiques du complexe $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$

Les propriétés magnétiques du complexe  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$  ont été mesurées sur un échantillon polycristallin orienté aléatoirement. La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 300 à 2 K et sous un champ appliqué de 1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. La variation de la susceptibilité magnétique molaire ( $\chi$ ) et le produit de la susceptibilité par la température ( $\chi T$ ) du complexe sont présentées sur la **figure 20**.

La valeur de  $\chi T$  à 300 K est égale à 8,06 emu K mol<sup>-1</sup> au lieu de 8,75 emu K mol<sup>-1</sup>, ce qui est conforme à la valeur attendue pour deux Mn(II) non couplé à haut spin avec  $S=5/2$  chacun.<sup>[13]</sup> Le produit  $\chi T$  décroît en refroidissant jusqu'à 0,06 emu.K/mole à 2 K ce qui indique clairement la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les deux ions Mn(II). La courbe de  $\chi$  en fonction de la température (**Figure. 20**) présente une augmentation progressive de la susceptibilité jusqu'à un maximum à  $T= 5$  K, après on observe une chute du  $\chi$ , ce comportement est cohérent avec un couplage d'échange de spin antiferromagnétique intramoléculaire entre les deux ions qui sont présents à une distance de 3,50(2) Å de chacun d'eux. Les données magnétiques ont été analysées en utilisant l'équation de Van Vleck, basé sur l'Hamiltonien d'échange de Heisenberg décrivant ce type de dimère est donné par la formule suivante :

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -J\hat{S}_{\text{Mn1}}\hat{S}_{\text{Mn1A}}$$

Où ( $S_{\text{Mn1}}=S_{\text{Mn2}}=5/2$ ), et  $J$  est la constante d'échange entre les deux ions Mn(II). L'ajustement des données expérimentales a été réalisé en utilisant l'expression théorique de la susceptibilité magnétique donnée par l'équation ci-dessous :

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x}}$$

Avec  $x = J/kT$  et  $g$  est le facteur de Landé. Les données expérimentales sont bien reproduites par la loi théorique en utilisant les paramètres suivants :

- La constante de couplage  $J = -8,425(4) \text{ cm}^{-1}$
- Le facteur de Landé  $g = 2,02(3)$

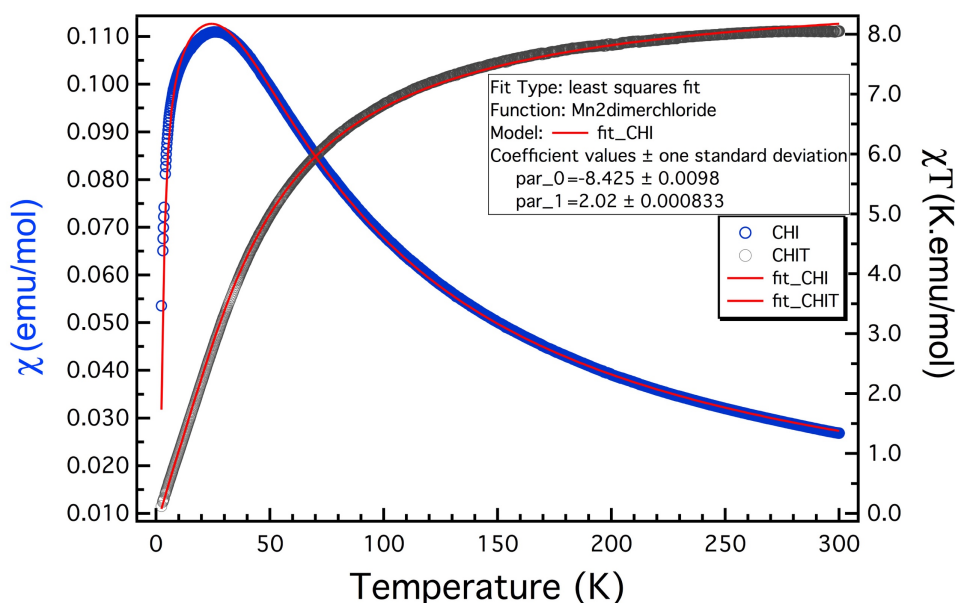
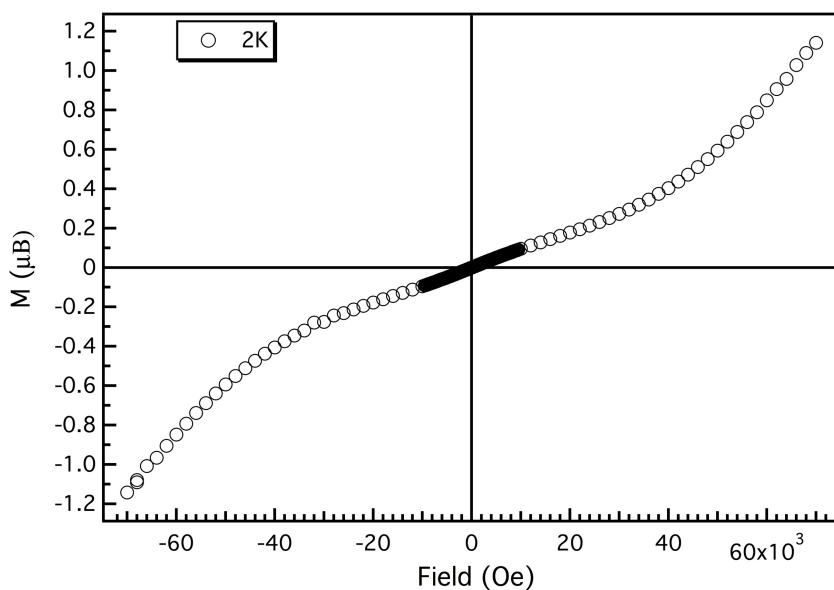


Fig. 20. La susceptibilité magnétique (cercles bleus) et son produit par la température (cercles noirs) en fonction de la température mesurée dans un champ magnétique de 10000 Oe. En trait plain (rouge) l'ajustement de la susceptibilité selon le modèle d'un dimère à  $S=5/2$  pour le composé  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$

Sur la **figure 21** est montrée la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à température = 2 K, l'allure de la courbe d'aimantation est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique, où  $M(\mu_0H)$  est faible par rapport à celui attendu pour  $S$  saturé = 5/2 ions ( $5 \mu_B$ ) et augmente lentement avec  $\mu_0H$ , montrant une légère courbure typique d'un spin-flop mécanisme.<sup>[14]</sup>



**Figure 21.** Variation du moment en fonction du champ à des température différentes  $T= 2 \text{ K}$  pour le composé  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$

**IV.1. Comparaison des paramètres structurales avec l'interaction d'échange dans les dimères de manganèse ayant la même voie d'échange  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$**

**Tableau 7.** Paramètres structuraux et magnitude du couplage magnétique observé pour le composé  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$  et les dimères ayant la même voie d'échange  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$

<i>Composé</i>	$\alpha_{\text{Mn-Cl-Mn}} (^\circ)$	$d_{\text{Mn}\dots\text{Mn}} (\text{Å})$	$d_{\text{Mn-(}\mu\text{-Cl)}} (\text{Å})$	$J (\text{cm}^{-1})$	<i>Référence</i>
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L})_2]$	88,9	3,500	2,49-2,51	-8,43	<b>Ce travail</b>
$[\text{Mn}_2(\text{tpa})(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$	88,6	3,521	2,41-2,63	-8,8	<b>15</b>
$[\text{Mn}_2(\text{tacud})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$	90,2	3,655	2,56-2,60	-1,81	<b>16</b>
$[\text{Mn}_2(\text{L})_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^b$	91,8	3,647	2,51-2,57	-1,94	<b>17</b>
$[\text{Mn}_2(\text{L})_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^c$	92,6	3,636	2,50-2,53	-0,36	<b>18</b>
$[\text{Mn}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^c$	94,3	3,752	2,59-2,52	-0,14	<b>18</b>
$[\text{Mn}_2(\text{biz})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+} e$	93,5	3,740	2,56-2,58	+0,33	<b>19</b>
$[\text{Mn}(\text{HL})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^h$	93,8	3,694	2,61-2,45	+0,94	<b>20</b>
$[\text{Mn}_2(\text{dpp})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^d$	95,6	3,805	2,61-2,52	+0,11	<b>21</b>
$[\text{Mn}_2(\text{bpea})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^f$	95,7	3,786	2,57-2,54	+0,34	<b>22</b>
$[\text{Mn}_2(\text{mpbpa})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]^g$	96,4	3,850	2,57-2,60	+0,55	<b>23</b>

Nous donnons :

- a** tpa = tris (2-pyridylmethyl) amine, **b** L = pyridine-2-carbaldoxime,  
**c** L = 2-pyridinemethanol, **d** dpp = 2,3-bis(2-*ϕ*-pyridyl)pyrazine,  
**e** biz = 2,2-*ϕ*-bi-imidazoline, **f** bpea = N,N-bis(2-pyridyl-methyl)ethylamine,  
**g** mpbpa = N-(3-methoxypropyl)-N,N-bis(pyridine-2-ylmethyl)amine,  
**h** HL = 2-methyl-6-[(pyridine-2-yl- methylene)amino]phenol.

Les données structurales et les paramètres des couplages magnétiques pour les composés trouvés en littérature contenant l'unité  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$  sont reportés dans le tableau 7. À partir de cette liste, il apparaît que la magnitude et le signe du couplage dépend essentiellement de la distance Mn...Mn, bien que la nature du ligand et les distances autour du métal ainsi que la géométrie peuvent avoir une influence supplémentaire. Nous constatons que les composés avec les plus courtes distances Mn...Mn ont tendance à coupler antiferromagnétiquement, tandis que ceux avec des distances plus longues sont soit couplés faiblement ferromagnétique.

Le peu de structures qui existent déjà nous empêche de déterminer l'influence de l'angle  $\alpha$  (Mn-Cl-Mn) sur la magnitude et la nature du couplage magnétique dans les systèmes  $\text{Mn}(\mu\text{-Cl})_2\text{Mn}$ . D'autres systèmes pourront sans doute lever cette ambiguïté et corrélérer entre les structures obtenues et la nature de l'échange du couplage magnétique.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réaction de complexations du ligand  $\mathbf{H_2L}$  avec différents sels de manganèse conduit, selon les conditions opératoires à différents complexes de coordination mononucléaires, binucléaire et un polymère de coordination.

Les composés obtenus ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique détaillée qui a été complétée par une analyse élémentaire et spectroscopique par IR.

Les travaux antérieurs, réalisés pendant le magister, ont montré que la réaction directe de l'acétylacétonate de manganèse (III) avec le ligand  $\mathbf{H_2L}$  dans le méthanol conduit à un complexe mononucléaire de formule  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})]$ . La même réaction, en présence d'azotate de sodium, donne un complexe polymérique de formule  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$ .

Le même composé polymérique est obtenu en faisant réagir le chlorure de manganèse(II) avec le ligand  $\mathbf{H_2L}$  dans le méthanol.

Les travaux actuels ont montré que la même réaction du chlorure de manganèse(II) avec le ligand  $\mathbf{H_2L}$  dans l'isobutanol, conduit cette fois à un complexe bimétallique de formule  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$ . L'étude structurale réalisée sur ce composé, a montré qu'il cristallise dans le système cristallin Triclinique avec le groupe d'espace P-1. Ce complexe est symétrique avec des ions manganèse chélatés par des ligands neutre  $\text{H}_2\text{L}$  et pontés entre eux *via* deux anions chloro (Cl). La sphère de coordination de chaque Mn(II) est complétée par un anion Cl<sup>-</sup> et une molécule d'eau en position apicale. Le réseau cristallin est stabilisé par des liaisons hydrogène modérées de type O-H...Cl et C-H... $\pi$ .

Le changement du solvant en un mélange d'acétonitrile et pyridine, a conduit au monomère  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5}$ . **Py. MeCN**. Ce composé cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. L'unité asymétrique dans cette structure est formée par un complexe est demi, où chaque manganèse est dans un environnement octaédrique *cis*-coordonné avec deux molécules de pyridine et chélaté par deux anions HL<sup>-</sup>. Les deux molécules sont connectées entre elles *via* des interactions de type C-H... $\pi$ . D'autres interaction de type C-H...O sont également observées entre les différentes molécules viennent compléter la stabilité du réseau cristallin.

Le dernier composé a été obtenu sous forme de produit secondaire à partir de la réaction de l'hydroxyde de manganèse (III) avec le ligand  $\mathbf{H_2L}$  en présence d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. Ce monomère à base de sodium  $[\text{Na}(\text{H}_{1,5}\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$  cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace C2. Dans ce complexe, l'ion Na(I) est chélaté par deux anions  $\text{H}_{1,5}\text{L}^{-1/2}$  avec une déprotonation exceptionnelle où les deux groupements



phénols de deux ligands symétriques partage le même atome d'hydrogène. La géométrie autour du métal est une bipyramide trigonale déformée avec une molécule d'eau en position axiale. La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble bidimensionnel de chaînes reliées entre elles par de fortes liaisons hydrogène de type O-H...O.

Le complexe binucléaire  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$  a fait l'objet d'une étude des propriétés magnétiques. Cette étude a révélé la présence d'une interaction de nature antiferromagnétique entre les deux centres métalliques. L'ajustement des données expérimentales conduit à une valeur de constante de couplage de  $8.43 \text{ cm}^{-1}$ .

## Références

- [1] H.C. Chen et al, *Chin. J. Org. Chem*, 20, 833. (2000).
- [2] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [3] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3881. (2005).
- [4] C. Bouchameni, C. Beghidja, A. Beghidja, P. Rabu, R. Welter, *Polyhedron*. 30,1774, (2011).
- [5] C. Bouchameni, C. Beghidja, M. Boutebdja, A. Beghidja, *Acta Cryst. E*68, m827, m828. (2012).
- [6] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands. (1997).
- [7] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.(1997).
- [8] R. Welter, The Crystalbuilder Project, *Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr*, 62, s252. (2006).
- [9] SORTAV, R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr*, 22, 396. (1989).
- [10] A. L. Spek, PLATON software, *J. Appl. Crystallogr*, 7, 36. (2003).
- [11] E.L.Torres, M.A.Mendiola, C.J.Pastor, B.Spérez, *Inorg Chem*. 43, 5222. (2004).
- [12] C. F.Macrae, P. R.Edgington, P.McCabe, et al, *J. Appl. Cryst.* 39, 457. (2006).
- [13] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1. Aufl., VCH, Weinheim. (1993).
- [14] R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin. (1986).
- [15] B.K. Shin, Y. Kim, M. Kim and J. Han, *Polyhedron*. 26, 4566. (2007).
- [16] P. L. Pawlak, M. Panda, R. Loloee, et al, *Dalton Transactions*. 40, 2931. (2011).
- [17] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson,et al, *Chem. Soc. Ethiop.* 14, 129. (2000).
- [18] S. Onaka, L. Hong, M. Ito, et al, *Journal of Coordination Chemistry*. 58, 1530. (2005).
- [19] G. A. van Albada, A. Mohamadou, W. L. Driessen, et al, *Polyhedron*. 23, 2391. (2004).
- [20] C.-M. Qi, X.-X. Sun, S. Gao, et al, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 3668. (2007).
- [21] D. Armentano, G. de Munno, F. Guerra, et al, *Dalton Transactions*. 4634. (2003).
- [22] I. Romero, M.-N. Collomb, A. Deronzier, et al, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 72. (2001)
- [23] J.-Z. Wu, E. Bouwman, A. M. Mills, et al, *Inorganica Chimica Acta*,.357, 2702. (2004).

---

## ***CHAPITRE III***

***Complexes monomérique, dimérique et  
polymérique à base de Cd(II) et le ligand  
H<sub>2</sub>L : Synthèse, Caractérisation Structurale  
et Propriétés Fluorescentes***

---

## I. Introduction :

Les travaux de recherche réalisés sur la chimie de coordination du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  ont utilisés jusqu'à maintenant des métaux de transition tels que le Mn, Fe, Co et Ni. Parmi les différents ions de transition utilisée dans la chimie de coordination, le cadmium est un élément très toxique qui est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, quelques travaux ont démontré que l'ion Cd(II) peut être utilisé dans la catalyse de l'anhydride carbonique.<sup>[1]</sup>

L'ion Cd(II) adopte une grande variété de géométries et de nombres de coordination permis par sa configuration  $d^{10}$ .<sup>[2]</sup> La plupart des complexes à base de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  adoptent une géométrie octaédrique, tandis que la coordinence quatre et cinq sont limités dans quelques cas<sup>[3-6]</sup> De plus, les centres  $d^{10}$  comme le cadmium(II) et le zinc(II) peuvent être d'excellents candidats pour des matériaux fluorescents.<sup>[7]</sup>

Dans ce chapitre nous allons présenter les premiers complexes à base de Cadmium(II) obtenus avec ce ligand  $\text{H}_2\text{L}$ . Trois nouveaux complexes monomérique, dimérique et polymérique avec les formules  $[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2]$  (**1**),  $[\text{MeOH}_2][\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]$  (**2**) and  $[\text{Cd}(\text{HL})_2]_n$  (**3**), ont été préparés et caractérisés par spectroscopie IR, analyse élémentaire et diffraction des rayons X sur monocristal. Les propriétés fluorescentes du ligand et ses complexes **1**, **2** et **3** seront également présentés.

## II. Partie expérimentale

### II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques

Le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  a été préparé selon la méthode citée dans la littérature.<sup>[8-10]</sup> Tous les réactifs et les solvants ont été utilisés sans purification additionnelle. Les complexes sont obtenus à température ambiante en utilisant les procédures générales citées ci-après.

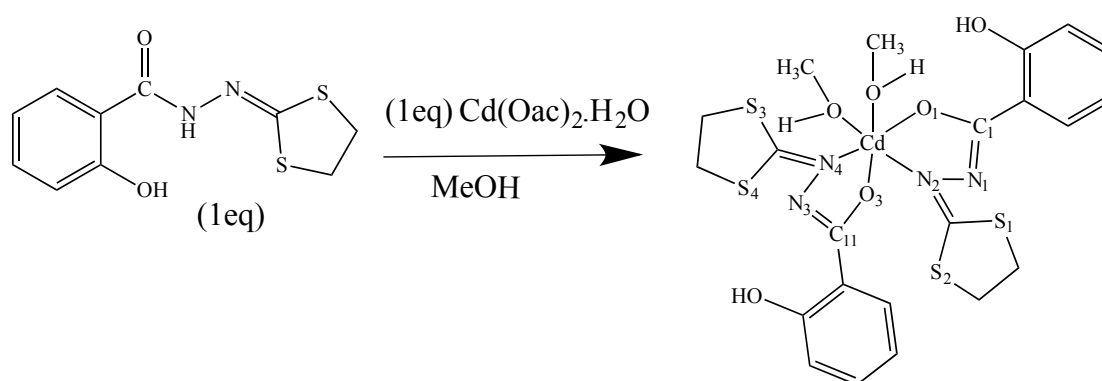
L'analyse élémentaire C, H, and N, a été réalisée au service de Microanalyses de L'Institut de Chimie (Université de Strasbourg, France). L'étude FT-IR a été réalisée sur un ATI Mattson Genesis computer-driven instrument à L'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Les spectres UV-vis (200-800 nm) ont été réalisés à l'aide d'un JASCO-650 UV-visible spectrophotomètre. Les spectres de fluorescence sur un HORIBA JOVIN-IBON Spectramax 4 à PROTEOMASS-BIOSCOPE (Portugal). Tous les études spectrophotométriques ont été faites dans des solutions de THF à température ambiante utilisant des cellules de quartz de 1cm Hellma (111-10-40). Les spectres de luminescence des produits solides ont été faits sur un spectrofluoromètre Horiba J-Y Fluoromax-4 utilisant des fibres-

optiques connectées au spectrofluoromètre, excitant les composés solides à leurs  $\lambda$ (nm) appropriées.

## II. 2. Synthèse des complexes

### II. 2. 1. Synthèse du complexe $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$

On fait réagir le ligand  $H_2L$  (0,0254 g,  $10^{-4}$  mole) avec l'acétate de cadmium (II) dihydrate (0,0265 g,  $10^{-4}$  mole) dans le minimum de méthanol. Après une heure d'agitation, cette réaction conduit à une solution jaune clair qui a été laissée à l'abri des vibrations. Après une environ semaine, des cristaux jaunes ont été obtenus par une lente évaporation de la solution mère, avec un rendement de (18 mg, 54%). La caractérisation de ces cristaux a conduit à un complexe mononucléaire de formule  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$ . (*Schéma 1*).



*Sch. 1. Synthèse du complexe  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$*

L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme que le produit est pur et conduit à la formule suivante :  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$  pour :  $CdC_{22}H_{26}N_4O_6S_4$

Calc : C : 44,59; H : 3,741; N : 8,60%.

Exp : C : 45,45 ; H : 3,814; N : 8,48%.

Le spectre infra rouge du complexe  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$  caractérise une bande large vers  $3380\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1600$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$  (C=C valence Aromatique),  $1515$  (C=N valence),  $1350\text{ cm}^{-1}$  (C=C-O valence),  $1249\text{ cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool) et  $1110\text{ cm}^{-1}$  (C-N valence). (*Figure 1*).

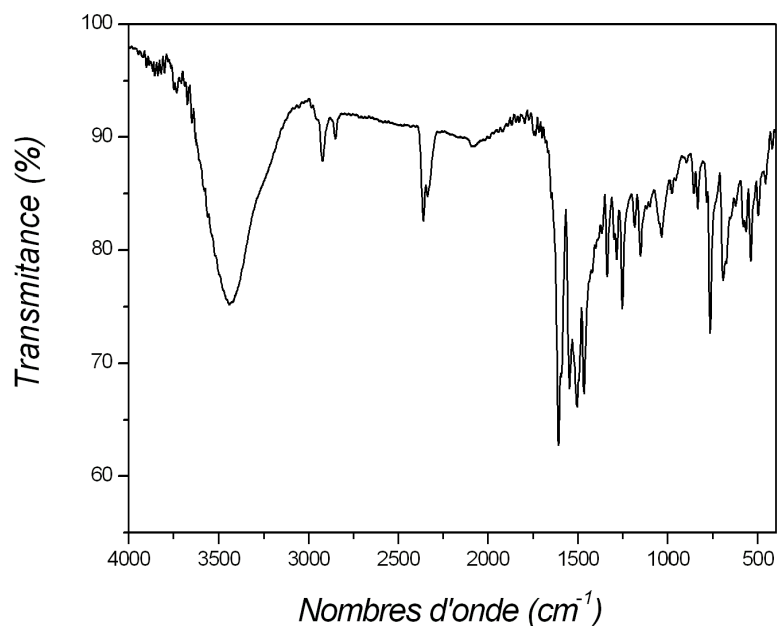
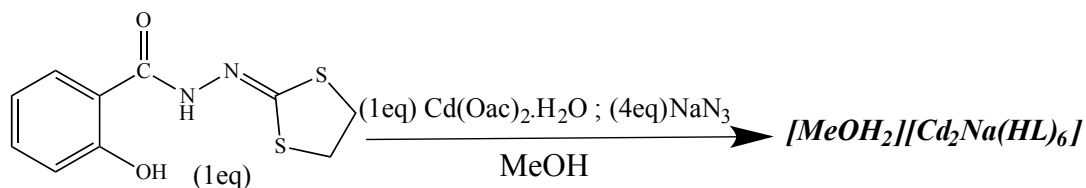


Fig. 1. Spectre infra rouge du complexe  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$

## II. 2. 2. Synthèse du complexe $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$

A une solution du ligand  $H_2L$  (0,0254 g,  $10^{-4}$  mol) avec l'acétate de cadmium (II) dihydrate (0,0265 g,  $10^{-4}$  mol) dans le MeOH, est ajouté l'azoture de sodium (0,026 g,  $4 \cdot 10^{-4}$  mol). Après une heure d'agitation, ce mélange conduit à une solution jaune clair qui a été laissée par la suite à l'abri des vibrations. Après environ un mois, des cristaux jaunes ont été obtenus par une lente évaporation de la solution mère, avec un rendement de (17mg, 28%). La caractérisation des cristaux obtenus a conduit à la formule  $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$ . (Schéma 2).



Sch. 2. Synthèse du complexe  $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$

L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme la pureté et la formule du composé  $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$  pour :  $C_{61}H_{58}Cd_2N_{12}NaO_{13}S_{12}$

Calc : C : 41,50 ; H : 3,47 ; N : 9,61 %.

Exp : C : 41,70 ; H : 3,26 ; N : 9,83 %.

Le spectre infra rouge du complexe  $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$ , représenté sur la figure 2, caractérise une bande à  $2919,61\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1597,52$  et  $1484,42\text{ cm}^{-1}$  ( C=C valence

Aromatique), 1522,02 (C=N valence), 1365,21  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-O valence), 1256,37  $\text{cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool), 1034,77  $\text{cm}^{-1}$  (C-N valence).

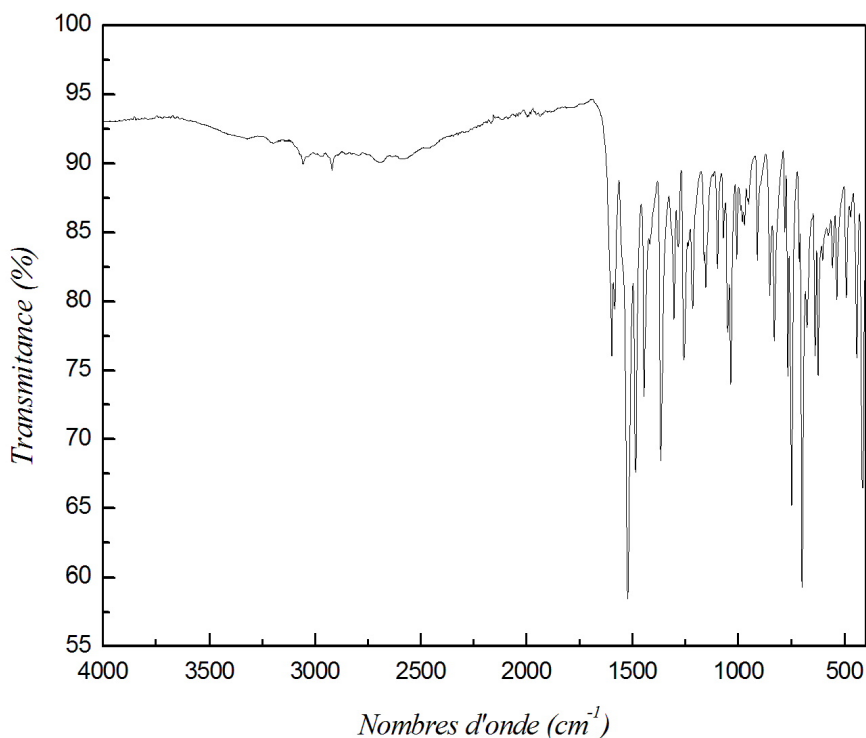
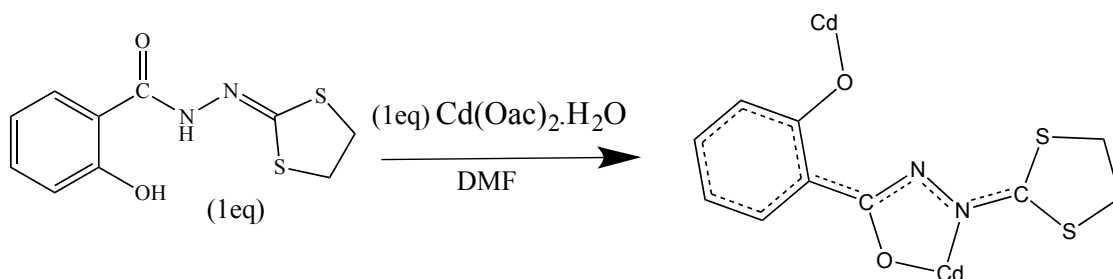


Fig. 2. Spectre infra rouge du complexe  $[\text{CdII}_2(\text{HL})_6(\text{Na})].3\text{MeOH}$

### II. 2. 3. Synthèse du complexe $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$

La réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  (0,0508 g,  $2.10^{-4}$  mole) avec l'acétate de cadmium (II) dihydrate (0,0532 g,  $2.10^{-4}$  mole) dans le DMF, conduit à une solution jaune clair. Quelques jours plus tard, des cristaux jaunes clairs ont été obtenus par évaporation lente de la solution, avec un rendement de (13 mg, 42%). Les cristaux ont été filtrés et caractérisés conduisant à la formule  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$  (Schéma 3).



Sch. 3. Synthèse du complexe  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$

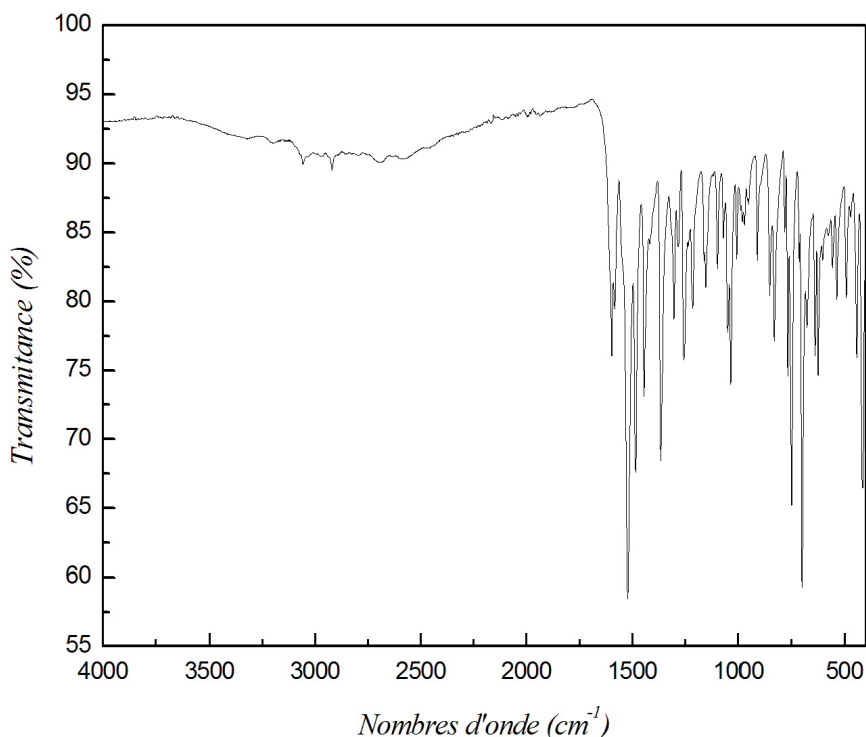
L'analyse élémentaire du produit obtenu pur conduit à la formule suivante

$\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$  pour :  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{CdN}_4\text{O}_6\text{S}_4$

Calc : C : 36,28 ; H : 3,053 ; N : 8,887 %.

Exp : C : 36,28 ; H : 3,173 ; N : 9,182 %.

Le spectre infra rouge du complexe  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$ , représenté sur la **figure 3**, caractérise une bande à  $1600$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$  (C=C valence Aromatique),  $1515$  (C=N valence),  $1350\text{ cm}^{-1}$  (C=C-O valence),  $1249\text{ cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool),  $1110\text{ cm}^{-1}$  (C-N valence).



*Fig. 3. Spectre infra rouge du complexe  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$*

### II. 3. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les monocristaux de cette famille de composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo  $K\alpha$   $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ ). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.<sup>[11]</sup> Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de  $F^2$  à l'aide de logiciel SHELXL97,<sup>[12]</sup> et CRYSTALBUILDER,<sup>[13]</sup> l'absorption a été corrigé de façon empirique au moyen du programme SORTAV,<sup>[14]</sup> tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Les calculs cristallographiques ont été réalisées avec le logiciel PLATON,<sup>[15]</sup> les figures ont été réalisés à l'aide des logiciels : ATOMS,<sup>[16]</sup> et MERCURY<sup>[17]</sup>.



### II. 3. 1. Etude structurale du complexe $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$

L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux de ce complexe identifie deux structures polymorphes. La première forme (A) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ , la deuxième forme (B) cristallise dans le groupe d'espace triclinique  $P-1$ , avec les paramètres des mailles suivants :

(A) :  $a = 8,830(2)\text{Å}$  ;  $b = 25,280(7)\text{Å}$  ;  $c = 14,6750(3)\text{Å}$  ;  $V=2705,87(11)\text{Å}^3$ .

(B) :  $a = 8,2957(9)\text{Å}$  ;  $b = 12,1503(16)\text{Å}$  ;  $c = 14,5116(16)\text{Å}$  ;  $V=1323,1(3)\text{Å}^3$ .

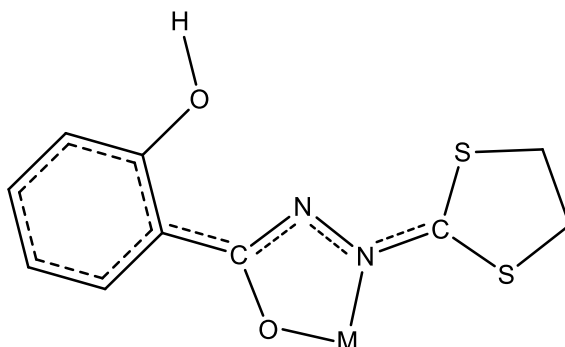
Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio-cristallographiques des deux structures A et B.

**Tab.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des deux structures A et B du complexe  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$

<b>Données cristallographiques</b>		
<i>Complexe</i>	<b>A</b>	<b>B</b>
<i>Formule chimique</i>	$CdC_{22}H_{26}N_4O_6S_4$	$CdC_{22}H_{26}N_4O_6S_4$
<i>Masse moléculaire</i>	683,11 g/mole	683,16 g/mole
<i>Système cristallin</i>	Monoclinique	Triclinique
<i>Groupe d'espace (N°)</i>	$P 2_1/c (14)$	$P-1 (02)$
<i>Paramètres de maille</i>	$a = 8,830(2)(\text{Å})$ $b = 25,280(7)(\text{Å})$ $c = 14,675(3)(\text{Å})$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 124,308(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 8,2957(9)(\text{Å})$ $b = 12,1503(14)(\text{Å})$ $c = 14,5116(16)(\text{Å})$ $\alpha = 110,142(16)^\circ$ $\beta = 103,409(6)^\circ$ $\gamma = 92,630(6)^\circ$
$V (\text{Å}^3)$	2705,87(11) ( $\text{Å}^3$ )	1323,1(3) ( $\text{Å}^3$ )
$Z$	4	2
$d_c (\text{g.cm}^{-3})$	1,677	1,715
<i>Coefficient d'absorption</i>	1,16	1,19
$F(000)$	1384	692
<b>Condition d'enregistrement</b>		
<i>Diffractomètre</i>	Nonius Kappa-CCD	Nonius Kappa-CCD

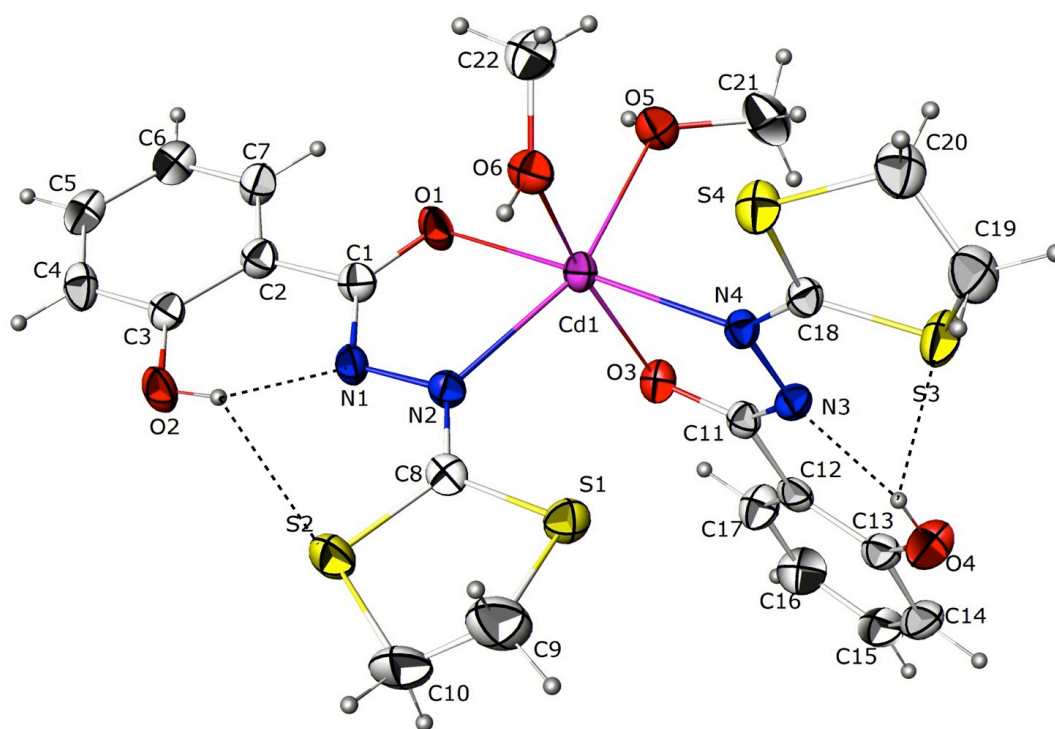
Température (K)	173	173
Réflexions mesurées	20305	11326
Réflexions indépendantes	4779	4680
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	3856 ; 0,145	4397 ; 0,025
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2,8 ; 25°	2,6 ; 25,1°
$h ; k ; l$	-10/10 ; -30/26 ; -17/17	-9/9 ; -14/14 ; -17/17
<b>Affinement</b>		
$R_1(all\ data) ; wR_2(all\ data)$	0,046 ; 0,129	0,033 ; 0,113
$R_1(obs\ data) ; wR_2(obs)$	0,0346 ; 0,128	0,030 ; 0,114
$S$ (GooF)	1,02	1,15
Réflexions	4779	4683
Paramètres	340	342
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{Å}^{-3}$ ]	-1,62 ; 1,29	-1,44 ; 1,39

La structure du complexe  $[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2]$  montre que c'est un monomère à base de Cd(II) dans un environnement octaédrique déformé, cis-coordiné avec deux molécules de méthanol et deux anions  $\text{HL}^-$ .



**Sch. 4.** Le mode de coordination de  $\text{H}_2\text{L}$  dans le composé  $[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2]$

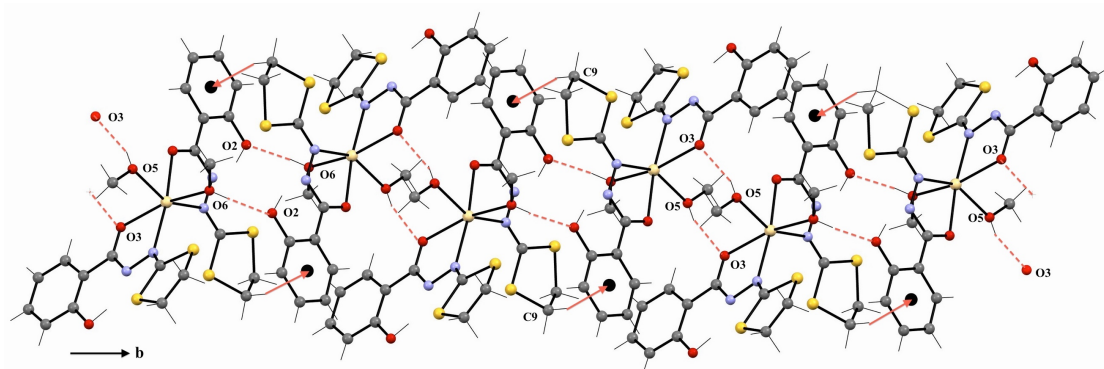
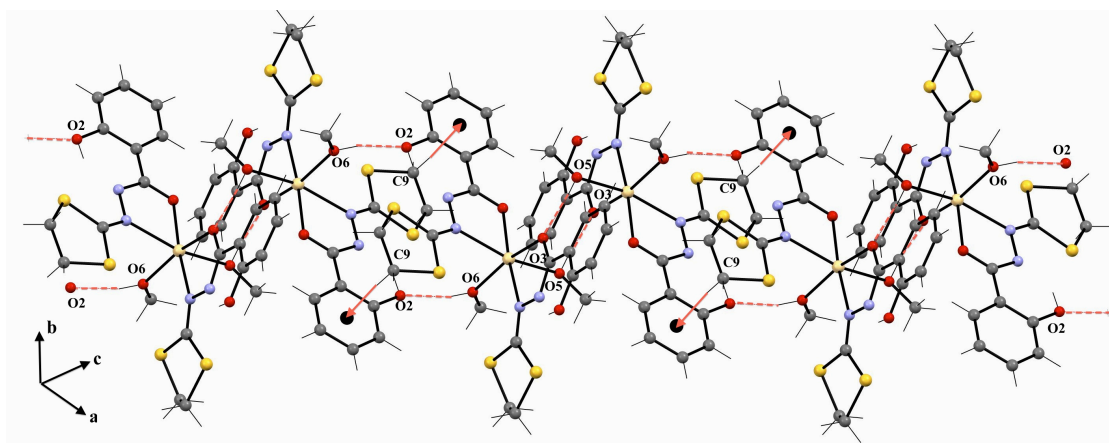
L'anion  $\text{HL}^-$  adopte un mode de coordination **bidentate chélate** décrit dans le schéma 4, avec le groupement hydrazide *via* les atomes O1 et N2 pour le premier ligand et O3 et N4 pour le deuxième, avec des distances : (Cd1-O1 = 2,244 (3)Å), (Cd1-O3 = 2,292 (3)Å), (Cd1-N2 = 2,309 (4)Å), (Cd -N4 = 2,323 (4)Å). La sphère de coordination est complétée par les deux atomes d'oxygène O5 et O6 des deux molécules de méthanol avec des distances (Cd1-O5 = 2,289 (3)Å) et (Cd1-O6 = 2,303 (3)Å) (**Figure 4**).



**Fig.4.** Représentation ORTEP du composé  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Deux liaisons hydrogène intramoléculaires à trois centres sont observées au sein des deux anions coordonnées  $HL^-$ . Ces interactions sont observées entre l'oxygène O2 (O4) des groupements phénol interagissent avec les atomes d'azote N1 (N3) des groupements hydrazide et les atomes de soufre S2 (S3) des hétérocycliques. Les liaisons hydrogène formées ont des valeurs de distances et angles suivants : (O2-H2...N1: 2,487 (5) Å; 127°) et (O2-H2...S2: 3,389 (4) Å ; 139°) pour le premier ligand et (O4-H4A...N3: 2,558 (5) Å; 144°) et (O4-H4A...S4: 3,506 (4) Å ; 146°) pour le deuxième ligand. (**Figure 5**)

La structure cristalline des deux phases (**1a** et **1b**) est stabilisée par le même type de liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H...O et peuvent être décrites comme un enchaînement unidimensionnel le long de l'axe [101] pour (**1a**) et l'axe [010] pour (**1b**). Ces interactions sont observées entre (O6-H6A...O2: 2,689(5) Å; 159°) et (O5-H5A...O3: 2,672(5) Å; 167°) pour (**1a**) et O6-H6A...O2: 2,701 (4) Å; 161°) et (O5-H5A...O3: 2,680(4) Å; 152°) Å pour (**1b**). D'autres interactions faibles de type C-H... $\pi$  sont également observées entre C9-H9B... centroïde de (C2-C7) avec une distance de : 3,458(5)Å pour (**1a**) et 2,604Å pour (**1b**). (**Figure 5**)



**Fig. 5.** Des chaînes unidimensionnelles de molécules de **1a** (haut) et **1b** (bas). Les interactions intermoléculaires O-H...O et C-H... $\pi$  sont montrées en pointillé.

Les tableaux 2 et 3 résume le type, les distances et les angles de ces interactions.

**Tab. 2.** Les liaisons hydrogène présentes dans la structure *A*

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
O2—H2...S2	0,9900	2,8400	3,552 (3)	129,00
O2—H2...N1	0,9900	1,7700	2,487 (5)	127,00
O4—H4A...S4	0,8400	2,7800	3,506 (4)	146,00
O4—H4A...N3	0,8400	1,8300	2,558 (5)	144,00
O6—H6A...O2 <sup>i</sup>	0,9500	1,7800	2,689 (4)	159,00
O5—H5A...O3 <sup>ii</sup>	0,9300	1,7400	2,672 (4)	176,00
C-H... $\pi$	0,970	3,458(5)	4,424	122,36

(i) :  $-x+1, -y$  ; (ii) :  $-x, -y, -z$ .

**Tab. 5.** Les liaisons hydrogène présentes dans la structure **B**

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
O2—H2...S1	0,99	2,59	3,389 (4)	139
O2—H2...N1	0,99	1,69	2,550 (4)	143
O4—H4A...S4	0,91(6)	2,83(7)	3,488 (3)	130 (5)
O4—H4A...N3	0,91(6)	1,64(7)	2,484 (4)	155 (6)
O6—H6A...O2 <sup>i</sup>	0,83	1,91	2,701 (4)	161
O5—H5A...O3 <sup>ii</sup>	0,87	1,88	2,680 (4)	152
C-H... $\pi$	0,970	2,604	3,536	161,48

(i) :  $-x+1, -y+2, -z+2$ ; (ii) :  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

### II. 3. 2. Etude structurale du complexe [MeOH<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]

Le complexe cristallise dans le système cristallin Cubique avec le groupe d'espace Ia-3 avec les paramètres de maille :

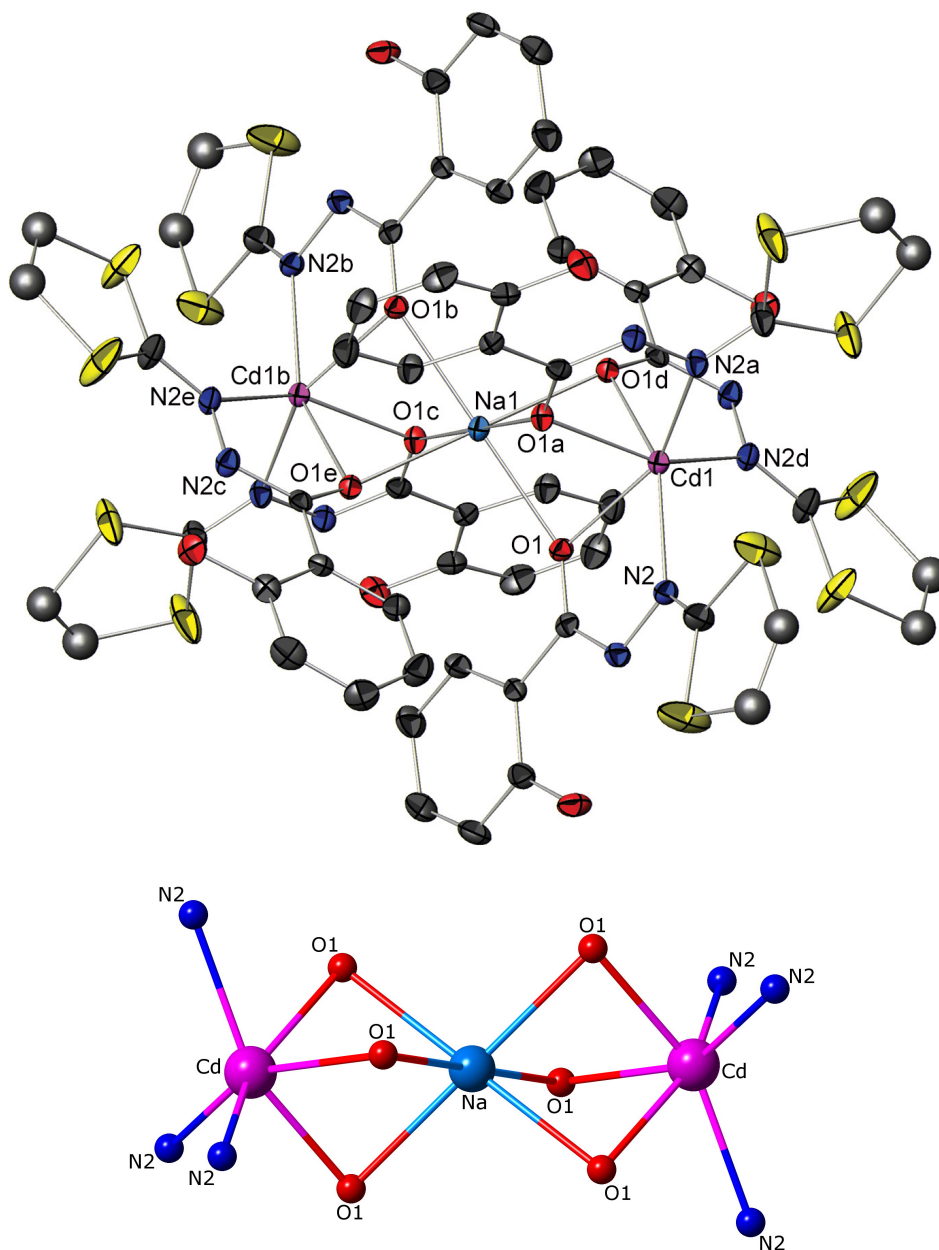
$a = 26,264 (5)\text{Å}$  ;  $V=18117 (6)\text{Å}^3$ . Le tableau 2 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

**Tab.4.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe [MeOH<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	Cd <sub>2</sub> NaC <sub>61</sub> H <sub>58</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> S <sub>12</sub>
Masse moléculaire	1869,83g/mole
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace (N°)	Ia-3(57)
Paramètres de maille	$a = 26,264 (5)\text{Å}$
Volume	$18117 (6)\text{Å}^3$
Z	8
$d_c$	$1,371\text{g.cm}^{-1}$
Coefficient d'absorption	$0,81(\text{mm}^{-1})$
F(000)	7624

<b>Condition d'enregistrement</b>	
<i>Diffractomètre</i>	<i>Nonius Kappa-CCD</i>
<i>Température (K)</i>	<i>173</i>
<i>Réflexions mesurées</i>	<i>2646</i>
<i>Réflexions indépendantes</i>	<i>2646</i>
<i>réflexions <math>I &gt; 2\sigma(I)</math> ; <math>R_{int}</math></i>	<i>1620 ; 0,075</i>
$\theta_{min} - \theta_{max}$	<i>2,7 ; 25°</i>
<i>h ; k ; l</i>	<i>1/36 ; 0/31 ; 0/18</i>
<b>Affinement</b>	
<i>R<sub>1</sub>(all data) ; wR<sub>2</sub>(all data)</i>	<i>0,0820 ; 0,1414</i>
<i>R<sub>1</sub>(obs data) ; wR<sub>2</sub>(obs)</i>	<i>0,0512 ; 0,1332</i>
<i>S (GooF)</i>	<i>1,013</i>
<i>Réflexions</i>	<i>2642</i>
<i>Paramètres</i>	<i>161</i>
<i>Min, max. resd. dens. [e/Å<sup>3</sup>]</i>	<i>-0,527 ; 1,347</i>

Dans la structure du complexe  $[\text{MeOH}_2][\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]$  montrée sur la **figure 6**, on observe un complexe tri-hétérométallique, constitué d'une unité anionique  $[\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]^-$  neutralisée par une entité cationique sous forme d'une molécule de méthanol protonée  $[\text{MeOH}_2]^+$ . L'unité trinuécléaire hétérométallique  $[\text{Cd}_2\text{NaO}_6\text{N}_6]^-$  contient un ion central Na(I) entouré par deux ions Cd(II) de géométries octaédriques déformées (**Figure 6**).



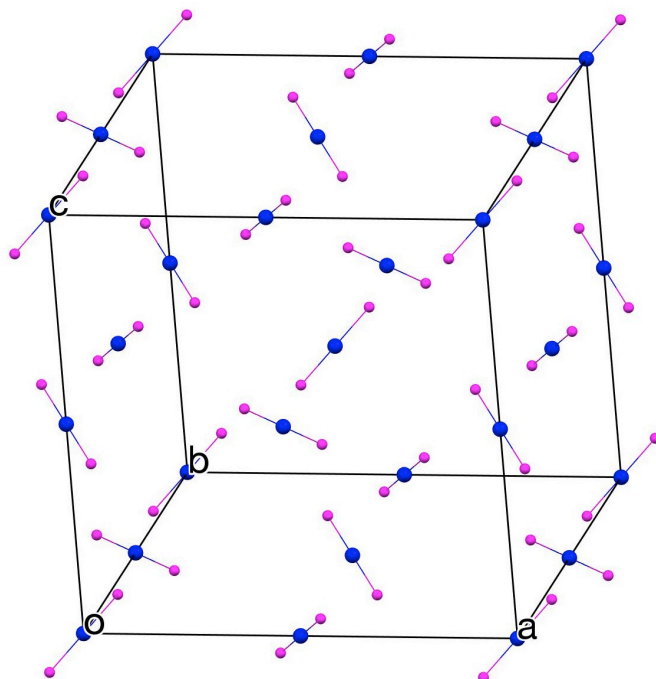
**Fig.6.** Représentation ORTEP du composé  $[\text{MeOH}_2][\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]$  avec une labelation partielle (haut). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté. Le cluster linéaire  $[\text{Cd}_2\text{NaO}_6\text{N}_6]$  (bas). Les codes de symétries des positions équivalentes:

(a)  $-z, x+1/2, -y+1/2$ ; (b)  $y-1/2, -z+1/2, -x$ ; (c)  $-x, -y+1, -z$ ;

(d)  $z, -x+1/2, y-1/2$ ; (e)  $1+z, 1/2-x, -1/2+y$

Cette unité est similaire à celle trouvée dans la littérature mais avec un environnement totalement oxygéné  $[\text{Cd}_2\text{NaO}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ , décrit par Chun-Sen et al.<sup>[18]</sup> Les molécules de ce complexe sont disposées dans un arrangement cubique à faces centrées et tous les sites interstitiels octaédriques (**Figure 7**).

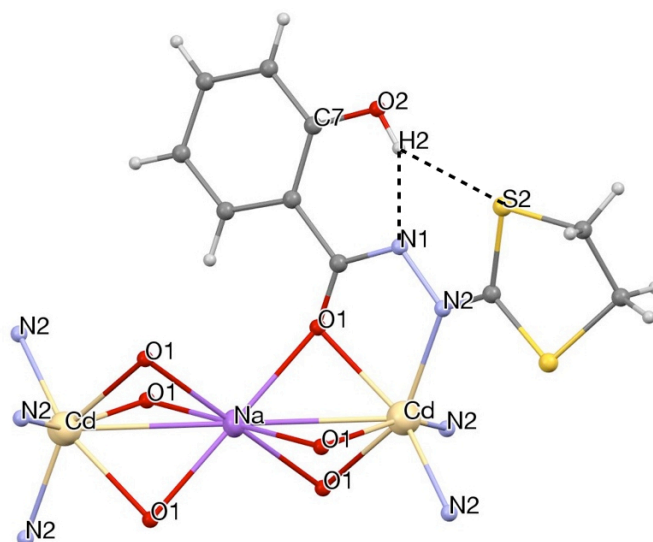
L'analyse de la symétrie locale des cations métalliques a montré que le centre Na(I) réside sur une position spéciale contenant un centre de symétrie (SOF = 0,5) et les trois ions linéaires Cd-Na-Cd réside sur une autre position spéciale, un axe 3 (SOF = 1/3).



**Fig.7.** L'unité hétérométallique **Cd-Na-Cd** dans la maille.

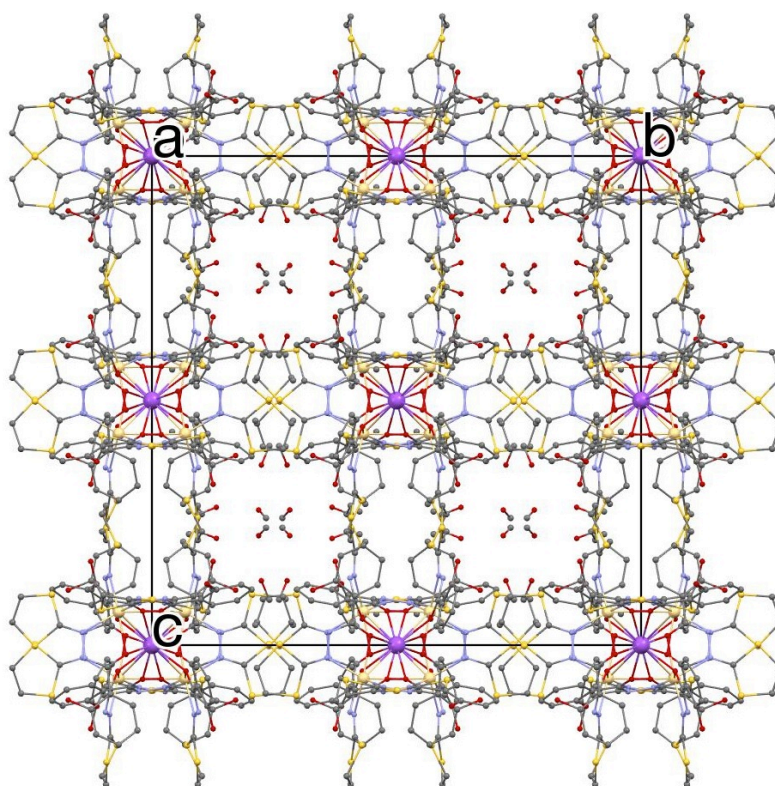
La déformation de la géométrie de l'octaèdre régulier est probablement due à la formation de ponts entre les ions Cd(II) et Na(I) à travers le ligand organique **HL**<sup>-</sup>. Les trois ions linéaires sont reliés par six ligands **HL**<sup>-</sup>, les ions Cd(II) sont triplement pontés avec l'ion Na(I) par  $\mu_2$ -oxygène du carbonyle (O1) conduisant à une distance Cd<sup>II</sup>...Na de 3,085 Å et un angle (Cd-O1-Na) de 82,79°. Chaque ligand forme une chélation avec Cd(II) par les atomes O1 et N2 du groupement hydrazide avec les distances suivantes (Cd-O1 = 2,313 (3)Å), et (Cd-N2 = 2,297 (4)Å), et un pont avec l'ion Na(I) par O1 de groupe carbonyle avec une distance (Na-O1 = 2,353 (3)Å) ces résultats sont en accord avec la littérature <sup>[19-21]</sup>, donnant un mode de coordination **Bidentate chélate-pontant** pour ce ligand. (**Figure 8**).





**Fig. 8.** Le mode de coordination du ligand  
(*Bidentate chélate-pontant*)

Au sein de la molécule, L'hydrogène porté par l'oxygène O2 du groupement phénol interagit avec l'atome d'azote N1 du groupement hydrazide et S2 de l'hétérocyclique de  $\text{HL}^-$ , formant une liaisons hydrogène à trois centre avec les distances et angles suivants ( $\text{O2-H2}\dots\text{N1}$  : 2,528 (5) Å;  $148^\circ$ ) et ( $\text{O2-H2}\dots\text{S2}$ : 3,523 (4) Å ;  $142^\circ$ ).



**Fig. 9.** Représentation d'une feuille en trois dimensions grille carrée. Notez que les ions de méthanol protonés dans les cavités carrées. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.

Cette structure peut être décrite comme une grille carrée tridimensionnelle où les molécules sont liées par des faibles liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O entre (C10A-H10D...O2: 3,464 (14) Å; 139°). L'empilement des grilles forme des canaux sous forme de cavités carrés qui sont occupés par des cations de méthanol protonés [MeOH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> comme le montre clairement la **figure 9**

Le tableau 5 résume le type, la distance et l'angle des interactions.

**Tab. 5.** Les liaisons hydrogène du complexe [MeOH<sub>2</sub>]/[Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A[Å]	D-H...A[°]
O2—H2...S1	0,9900	2,8400	3,552 (3)	129,00
O2—H2...N1	0,9900	1,7700	2,487 (5)	127,00
O4—H4A...S4	0,8400	2,7800	3,506 (4)	146,00
O4—H4A...N3	0,8400	1,8300	2,558 (5)	144,00
O6—H6A...O2 <sup>i</sup>	0,9500	1,7800	2,689 (4)	159,00
O5—H5A...O3 <sup>ii</sup>	0,9300	1,7400	2,672 (4)	176,00
C-H...π	0,970	3,458(5)	4,424	122,36

### II. 3. 2. Etude structurale du complexe {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>

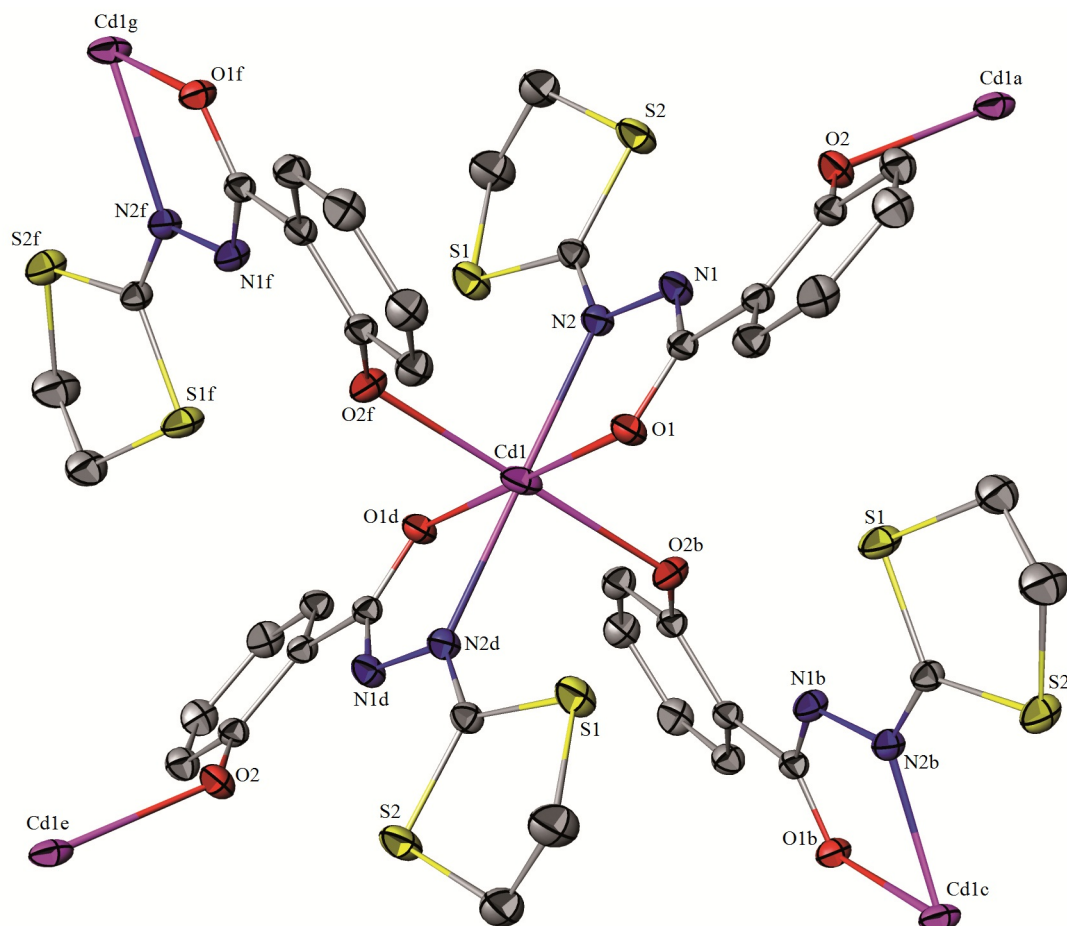
Le complexe cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec les paramètres de maille :

a = 10,034 (5) Å ; b = 10,183 (5) Å ; c = 11,215 (5) Å ; V=1123,7(9) Å<sup>3</sup>. Le tableau 2 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

**Tab.4.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement  
du complexe  $\{Cd(HL)_2\}_n$

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$Cd C_{20}H_{18}N_4O_4S_4$
Masse moléculaire	619,02g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace ( $N^\circ$ )	$P2_1/c(14)$
Paramètres de maille	$a = 10,034 (5)\text{Å}$ $b = 10,183 (5)\text{Å}$ $c = 11,215 (5)\text{Å}$ $\beta = 101,295(5)^\circ$
Volume	$1123,7(9)\text{Å}^3$
Z	2
$d_c$	$1,829\text{g.cm}^{-1}$
Coefficient d'absorption	$1,381(\text{mm}^{-1})$
$F(000)$	620
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	173
Réflexions mesurées	5733
Réflexions indépendantes	3227
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	2297 ; 0,0872
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2,88 ; 29,96°
$h ; k ; l$	-13/14 ; -14/12 ; -11/15
<b>Affinement</b>	
$R_1(\text{all data})$ ; $wR_2(\text{all data})$	0,0706; 0,1108
$R_1(\text{obs data})$ ; $wR_2(\text{obs})$	0,0434; 0,0986
S (GooF)	1,03
Réflexions	3227
Paramètres	156
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{Å}^3$ ]	-0,497 ; 0,497

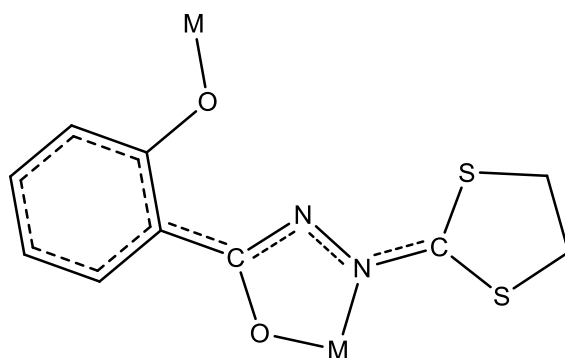
Une vue Ortep (**Figure 10**) de la structure moléculaire du complexe  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$  montre clairement que c'est un composé polymérique.



**Fig. 10.** Représentation du composé  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$  Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.

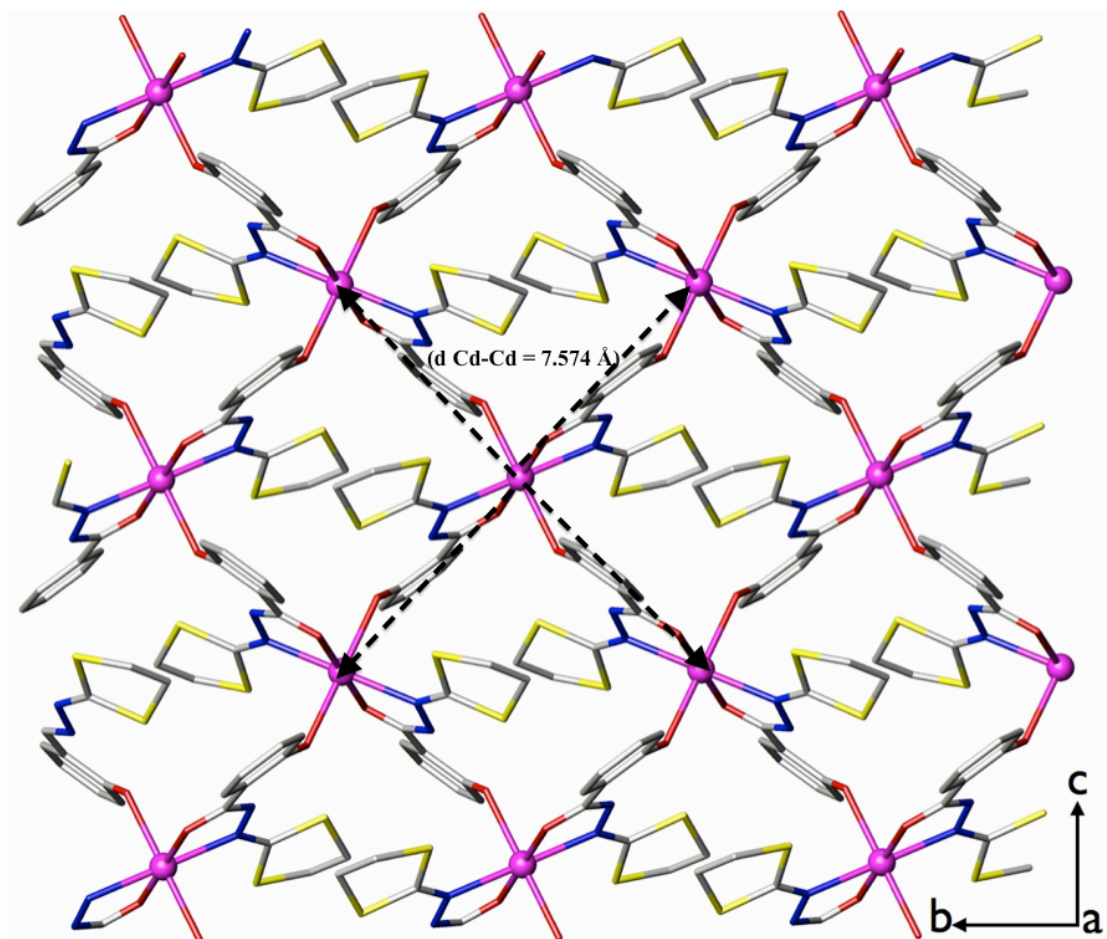
L'ion Cadmium(II) est dans un environnement octaédrique, chélaté par deux anions  $\text{HL}^-$ , *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances (Cd-O1 = 2,224 (2) Å, Cd-N2 = 2,322 (2) Å). La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O2 des groupements phénols de deux autres ligands  $\text{HL}^-$ , en positions apicales, avec une distance (Cd-O2 = 2,400 (2) Å), (**Figure 10**).

Dans cette structure le ligand  $\text{HL}^-$  adopte un mode de coordination tridentate pontant décrit dans le schéma 5, formant ainsi un polymère de coordination bidimensionnel.



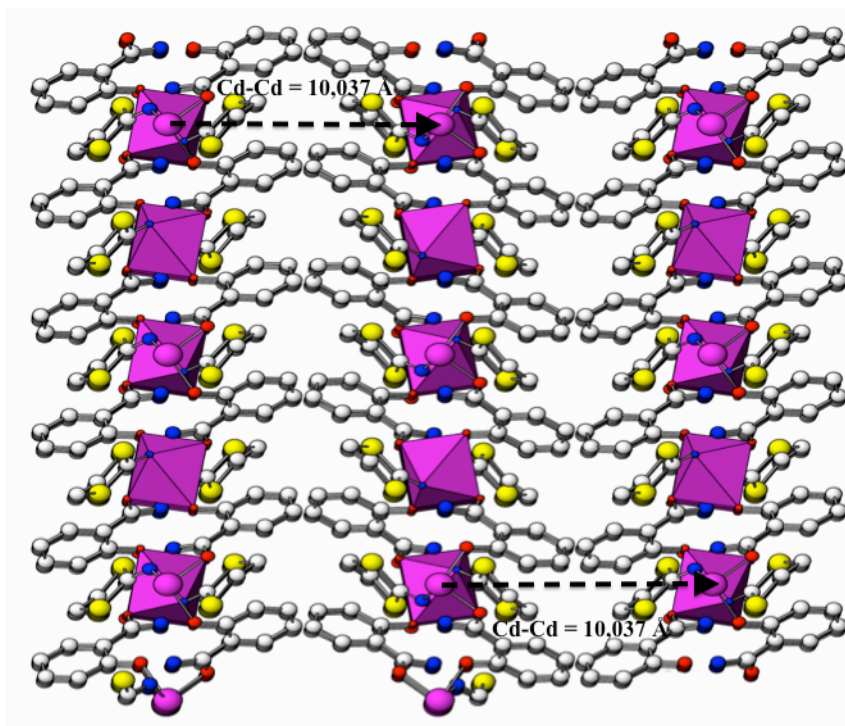
*Sch. 5. Le mode de coordination de  $H_2L$  dans le composé  $\{Cd(HL)\}_n$*

Dans le plan (b, c), chaque ion Cd(II) est ponté avec quatre ions Cd(II) voisins via le ligand HL<sup>-</sup>. La distance Cd-Cd via le pont (Cd1-O1-C1-C2-C7-O2-Cd1) est de 7,574 Å. (Figure 11).



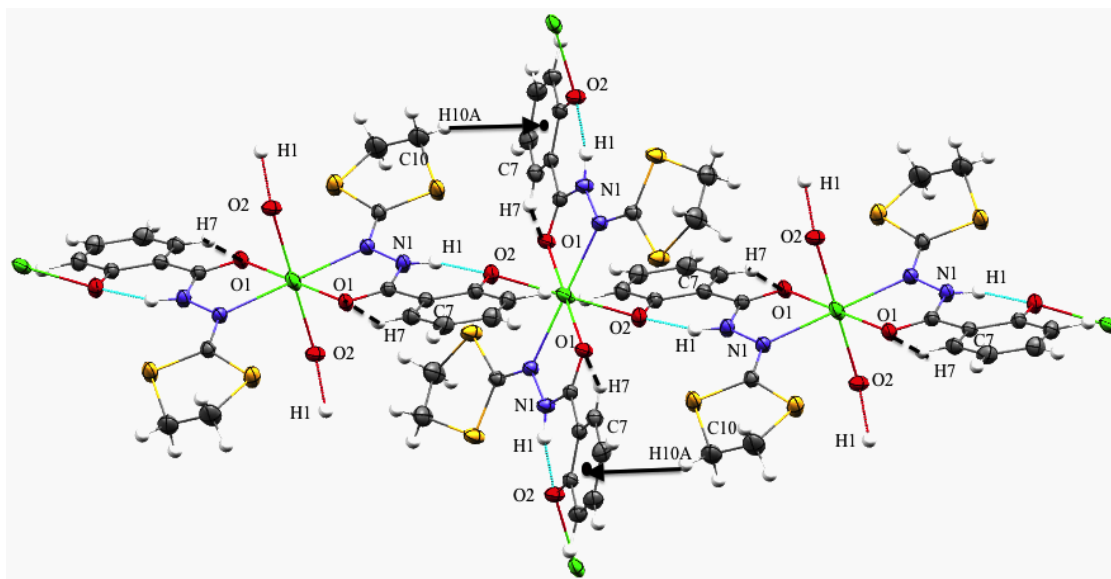
*Fig. 11. Une vue supramoléculaire du composé  $\{Cd(HL)\}_n$  suivant le plan (b,c). Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.*

Ce composé présente une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D) avec une distance interlamellaire d'une valeur de 10,037 Å. (*Figure 12*).



*Fig. 12.* Une vue supramoléculaire du composé  $\{Cd(HL)\}_n$  suivant le plan (a,b). Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.

Dans cette structure, nous observons trois types d'interactions au sein des couches bidimensionnelles (*figure 13*). La liaison hydrogène classique O-H...N est observé entre N1–H1...O2 avec des valeurs de distance et angle (N1–H1...O2 : 2,555 (4) Å ; 146°), une liaison hydrogène non classiques de type C-H...O est observée entre un hydrogène du cycle phénylique et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle avec des valeurs de distance et angle (C7–H7...O1: 3,082 (4) Å ; 117°). La dernière interaction observée est de type C-H... $\pi$  entre les atomes de carbone le C10–H10A de l'hétérocycle et le centroïde des cycles aromatiques (C2–C7) avec une distance de 2,789 Å et un angle de 145,7°.



**Fig. 13.** Représentation du composé  $\{Cd(HL)_2\}_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Le tableau suivant résume le type, les distances et les angles de ces interactions.

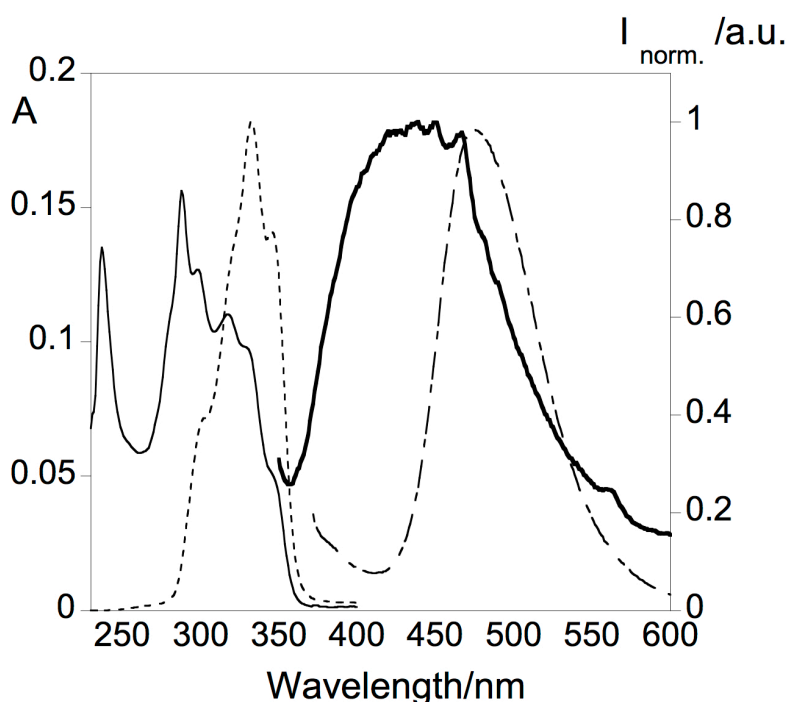
**Tab. 4.** Les liaisons hydrogène

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1—H1...O2	0,90 (4)	1,75 (5)	2,555 (4)	146 (5)
C7—H7...O1	0,95	2,53	3,082 (4)	117
C-H... $\pi$	0,970	2,789	3,632	145,7

### II. 3. Propriétés Fluorescentes

Les propriétés fluorescentes du ligand  $H_2L$  et ses complexes à bas de Cadmium **1**, **2** et **3** ont été réalisées à température ambiante à l'état solide et en solution dans le tétrahydrofurane (THF) pour  $H_2L$ , **1** et **3**.

Le ligand présente une faible bande d'émission à 475 nm avec une longueur d'onde à 331 nm (**Figure 14**).

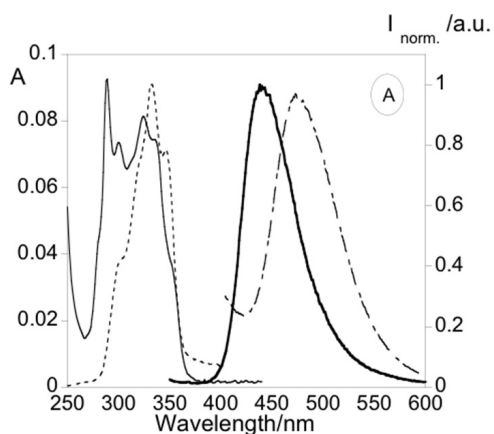


**Fig. 14.** Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du ligand  $H_2L$  dans le THF . La ligne noire indique l'émission Spectral à l'état solide.

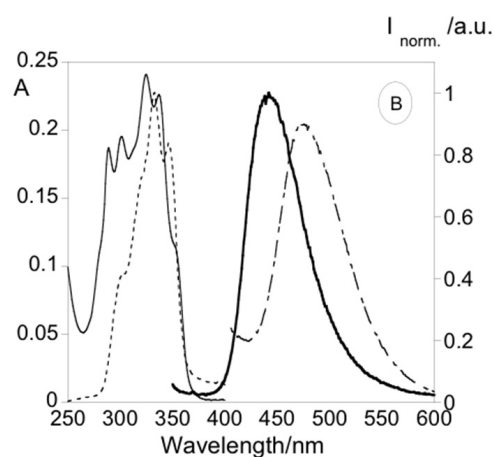
L'émission de ce ligand est très faible, mais bien définie avec une bande centrée à 475 nm. Le spectre d'excitation ne correspond pas au spectre d'absorption ce qui nous laisse suggérer la présence de photo-réaction à l'état excité. <sup>[22,23]</sup> le spectre présenté en gras (le composé en solution) montre une bande d'émission bleu très large un peu décalée.

Malheureusement, la faible émission observée empêche la quantification du rendement quantique de fluorescence. Le spectre de l'état solide était bleu décalé en comparaison avec l'émission observée en solution. Le maximum apparaît centré à 450 nm. D'autre part, les deux complexes de cadmium (II) **1** et **3**, sont affaiblies à comparer avec le ligand libre. Cependant, la bande d'émission résiduelle observée apparaît dans la région du ligand libre, 475 nm, à l'état solide. L'émission observée dans les deux cas a été centrée à 450 nm. <sup>[24-29]</sup>



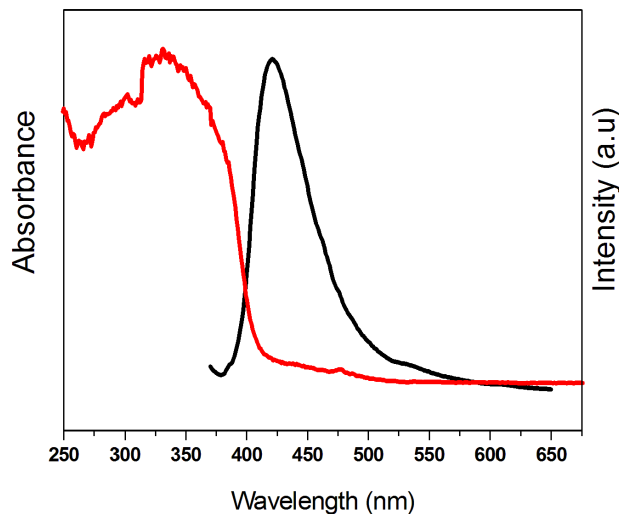


**Fig. 15.** Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du complexe  $[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2]$  dans le THF.



**Fig. 16.** Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du complexe  $\{\text{Cd}(\text{HL})_2\}_n$  dans le THF.

En raison de la faible solubilité observée pour le complexe **2**, le spectre a été obtenu uniquement dans l'état solide. Ce composé présente le même comportement fluorescent très faible, la bande d'émission a été également observée à 450 nm. <sup>[18]</sup>



**Fig. 17.** Les spectres d'absorption, d'émission du complexe  $[\text{MeOH}_2][\text{Cd}_2\text{Na}(\text{HL})_6]$ .

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que la réaction du ligand  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$  avec l'acétate de cadmium (II) dihydraté dans différentes conditions a conduit à l'obtention de trois nouveaux complexes de coordination à base de cadmium :

- Un monomère  $[\mathbf{Cd}(\mathbf{HL})_2(\mathbf{MeOH})_2]$ .
- Un trimer hétérométallique à base de cadmium et sodium  $[\mathbf{MeOH}_2][\mathbf{Cd}_2\mathbf{Na}(\mathbf{HL})_6]$ .
- Un polymère  $\{\mathbf{Cd}(\mathbf{HL})_2\}_n$ .

Ces composés ont fait l'objet d'une étude radio-cristallographique détaillée qui a été complétée par des analyses élémentaires et spectroscopiques par IR.

L'analyse par diffraction des rayons X du premier composé monomérique identifie deux polymorphes. La première forme (**A**) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  et la deuxième forme (**B**) cristallise dans le groupe d'espace triclinique  $P-1$ . Dans les deux cas, l'ion  $\mathbf{Cd}(\text{II})$  est cis-coordiné avec deux molécules de méthanol et chélaté par deux anions  $\mathbf{HL}^-$  terminaux.

Dans les deux structures, deux liaisons hydrogène intramoléculaires de type  $\text{O-H}\dots\text{N}$  et  $\text{O-H}\dots\text{S}$  ont été observées. D'autres interactions intermoléculaire de type  $\text{O-H}\dots\text{O}$  et  $\text{C-H}\dots\pi$  viennent stabilisées la structure.

Le trimer hétérométallique cristallise dans le groupe d'espace cubique  $Ia-3$ . Ce composé est formé d'une unité anionique  $[\mathbf{Cd}_2\mathbf{Na}(\mathbf{HL})_6]^-$  et d'une entité cationique, sous forme d'une molécule de méthanol protonée, qui vient neutraliser la charge.

Cependant, un nouveau mode de coordination *bidentate chélate-pontant* est observé dans le deuxième composé. Dans ce complexe chaque ligand forme une chélation avec l'ion  $\mathbf{Cd}(\text{II})$  par les atomes d'oxygène du carbonyle et d'azote du groupement hydrazide et un pont avec l'ion  $\text{Na}(\text{I})$  par le même atome d'oxygène. Ce mode de coordination a conduit à la formation de l'unité trimérique  $[\mathbf{Cd}_2\mathbf{Na}(\mathbf{HL})_6]^-$  où chaque ion  $\mathbf{Cd}(\text{II})$  périphérique est ponté *via* trois ligands  $\mathbf{HL}^-$  avec l'ion  $\text{Na}(\text{I})$  central.

Cette structure peut être décrite comme une grille carrée tridimensionnelle où les molécules sont liées par des faibles liaisons hydrogène intermoléculaires de type  $\text{C-H}\dots\text{O}$ . L'empilement des grilles forme des canaux sous forme de cavités carrés occupées par des cations de méthanol protonés  $[\mathbf{MeOH}_2]^+$ .

Le troisième composé cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  sous forme d'un polymère de coordination  $\{\mathbf{Cd}(\mathbf{HL})_2\}_n$ . Dans ce cas, chaque ligand  $\mathbf{HL}^-$  adopte un mode de coordination monodéprotoné tridentate pontant conduisant à une

structure bidimensionnelle sous forme de grills carrés. Chaque ion Cd(II) est ponté avec quatre voisins Cd(II) via le pont Cd1-O1-C1-C2-C7-O2-Cd1 avec une distance ( $d_{\text{Cd-Cd}} = 7,574 \text{ \AA}$ ). La distance interlamellaire Cd-Cd = 10,037 Å.

Trois types d'interactions sont observés dans le cristal de type O-H...N, C-H...O et C-H... $\pi$ .

L'étude des propriétés fluorescentes du ligand et ses complexes montre que l'émission du ligand **H<sub>2</sub>L** est faible mais bien défini dans une bande parfaite centrée à 475 nm. Les trois complexes montrent un comportement similaire suggérant que la complexation n'affecte pas les spectres d'émission. Comme cela s'est produit avec les spectres d'excitation ne correspond pas avec les spectres d'absorption dans les trois cas, ce qui suggère une photo-réaction à l'état excité.

## Références

- [1] T.W. Lane and F.M.M. Morel, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 97, 4627. (2000).
- [2] H. Strasdeit, W. Saak, S. Pohl, W.L. Driessen and J. Reedjik, Inorg. Chem, 27, 1557. (1988).
- [3] L. Li, J. Liang, G. Tian, J. Chem. Crystallogr. 41, 44. (2011).
- [4] A. Domenicano, L. Torelli, A. Vaciago and L. Zambonelli, J. Chem. Soc. A, 1351. (1968).
- [5] B.F. Hoskins and B.P. Kelly, Inorg. Nucl. Chem. Lett, 8, 875. (1972).
- [6] E.F. Epstein and I. Bernel, J. Chem. Soc. A, 3628. (1971).
- [7] Yang Su, Shuangquan Zang, Yizhi Li, Huizhen Zhu, and Qingjin Meng, Crystal Growth & Design, 7, 1277. (2007).
- [8] H.C. Chen, et al, Chin. J. Org. Chem, 20, 833. (2000).
- [9] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [10] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, Inorganica Chimica Acta, 358, 3881. (2005).
- [11] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands. (1997).
- [12] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.(1997).
- [13] R. Welter, The Crystalbuilder Project, Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr, 62, s252. (2006).
- [14] SORTAV, R. H. Blessing, J. Appl. Crystallogr, 22, 396. (1989).
- [15] A. L. Spek, PLATON software, J. Appl. Crystallogr, 7, 36. (2003).
- [16] E.L.Torres, M.A.Mendiola, C.J.Pastor, B.Spérez, Inorg Chem. 43, 5222. (2004).
- [17] C. F.Macrae, P. R.Edgington, P.McCabe, et al, J. Appl. Cryst. 39, 457. (2006).
- [18] C. Sen Liu, X. G. Yang, M. Hu, et al, Chem. Commun. 48, 7459. (2012).
- [19] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao. Monatsh Chem. 143, 421. (2012).
- [20] H. Habib, A. Hoffmann, H. A. Ho ¨ppe, et al, Inorg Chem. 48, 2166 . (2009).
- [21] X. Guo, Z. Li, C. Yue, et al, Polyhedron. 29, 384. (2010).
- [22] L. Gou, Z. X. Han, H. M. Hu, et al, Inorg. Chim. Acta. 363, 2590. (2010).
- [23] H.A. Habib, A. Hoffmann, H.A. Ho ¨ppe, et al, Dalton Trans. 27, 1742. (2009).
- [24] J.C. Dai, X.T. Wu, S.M. Hu, et al, Eur J Inorg Chem. 2096. (2004).
- [25] Z. Li, M. Li, X.P. Zhou, et al, Cryst Growth Des. 7, 1992. (2007).
- [26] Z. Wei, S. Yue, N. Wang, et al, Monatsh Chem. 143, 421. (2012).
- [27] H. Zhao, Z.R. Qu, H.Y. Ye, et al, Chem. Soc. Rev. 37, 84. (2008).
- [28] Z.Y. Du, X.L. Li, Q.Y. Liu, et al, Cryst. Growth Des. 7, 1501. (2007).
- [29] Q.G. Zhai, C.Z. Lu, X.Y. Wu, et al, Cryst. Growth Des. 7, 2332. (2007).

---

## ***CHAPITRE IV***

***Complexes monomérique et polymérique à  
base de Zn(II) et le ligand H<sub>2</sub>L : Synthèse,  
Caractérisation Structurale et Propriétés  
Fluorescentes***

---

## **I. Introduction :**

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible de synthétiser une série de complexes à partir du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et l'acétate de cadmium (II), l'étude des propriétés photoluminescent réalisée sur ces composés conduit a une photo-réaction à l'état excité. A partir de ce résultat, et fort de la connaissance précise de la structure moléculaire de nos complexes, nous avons dirigé nos efforts vers l'élaboration d'une nouvelle série de complexes avec le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  et différents sels de zinc.

Dans ce chapitre la réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec différents sels de zinc conduit cette fois à deux nouveaux monomères et un polymère de coordination à base de zinc (II)

La synthèse, la caractérisation structurale et la fluorescence de ces composés seront présentées au sein de ce chapitre.

## **II. Partie expérimentale**

### **II. 1. Matériel utilisé et mesures physiques**

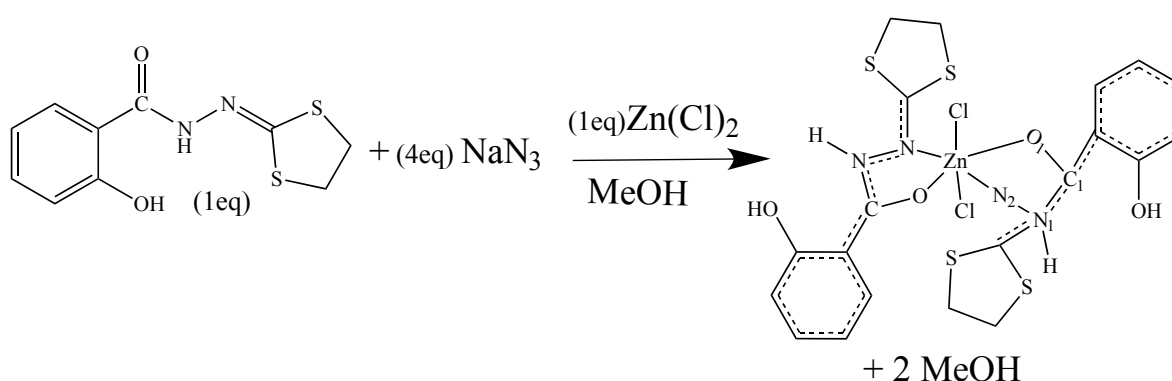
Le ligand  $\text{H}_2\text{L}$  a été préparé selon la méthode citée dans la littérature<sup>[1-3]</sup>. Tous les réactifs et les solvants ont été utilisés sans purification additionnelle. Les complexes sont obtenus à température ambiante en utilisant les procédures générales citées ci-après.

L'analyse élémentaire C, H, and N, a été réalisée au service de Microanalyses de L'Institut de Chimie (Université de Strasbourg, France). L'étude FT-IR a été réalisée sur un ATI Mattson Genesis computer-driven instrument à L'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Les spectres UV-vis (200-800 nm) ont été réalisés à l'aide d'un JASCO-650 UV-visible spectrophotomètre. Les spectres de fluorescence sur un HORIBA JOVIN-IBON Spectramax 4 à PROTEOMASS-BIOSCOPE (Portugal). Tous les études spectrophotométriques ont été faites dans des solutions de THF à température ambiante utilisant des cellules de quartz de 1cm Hellma (111-10-40). Les spectres de luminescence des produits solides ont été faits sur un spectrofluoromètre Horiba J-Y Fluoromax-4 utilisant des fibres-optiques connectées au spectrofluoromètre, excitant les composés solides à leurs  $\lambda(\text{nm})$  appropriées.

## II. 2. Synthèse des complexes

### II. 2. 1. Synthèse du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$

La réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  (0,0254 g,  $10^{-4}$  mole) avec le chlorure de zinc (II) (0,0136 g,  $10^{-4}$  mole) en présence d'azoture de sodium (0,026 g,  $4 \cdot 10^{-4}$  mole) dans le méthanol, conduit à une solution jaune clair. Cette solution a été laissée à l'abri des vibrations à température ambiante ; après quelques jours, des cristaux de couleur jaune clair ont été obtenus par évaporation lente de la solution mère, avec un rendement de (5 mg, 13%). La caractérisation de ces cristaux a conduit à un complexe mononucléaire de formule  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$ . (*Schéma 1*).



*Sch. 1. Synthèse du complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$ .*

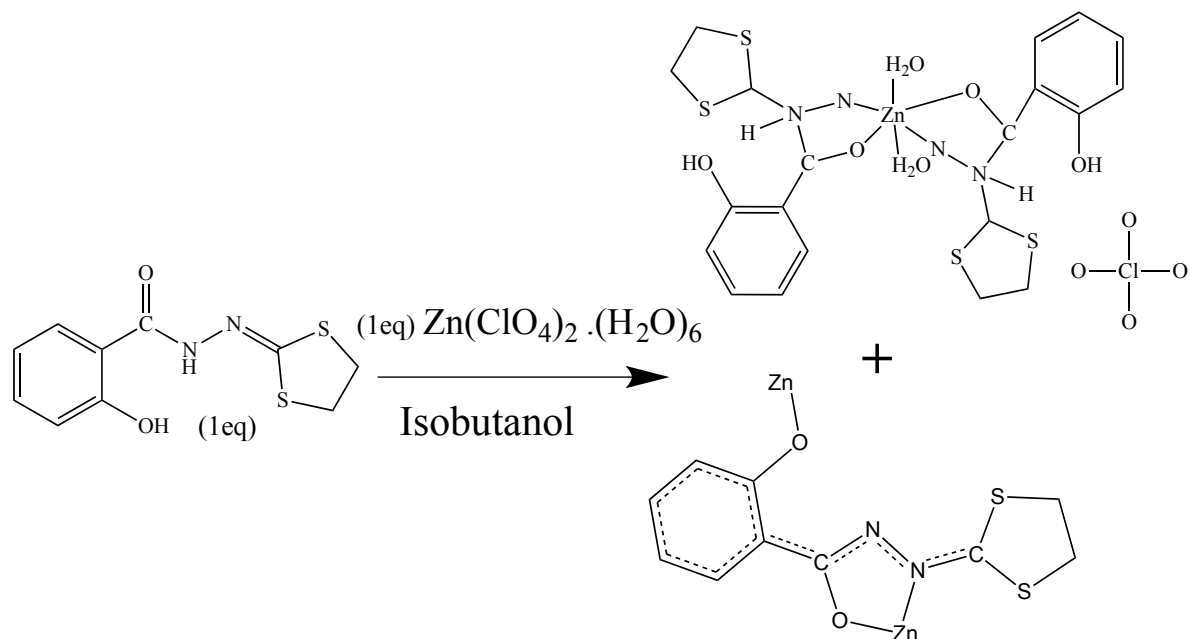
L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme que le produit est pur et conduit à la formule suivante :  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$  pour :  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Zn}$

Nous n'avons pas pu faire des analyses supplémentaires sur ce produit comme l'infrarouge et l'analyse élémentaire ainsi que les propriétés fluorescentes à cause du faible rendement et la non-reproductibilité de cette réaction.

### II. 2. 2. Synthèse du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

La réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  (0,0254 g,  $10^{-4}$  mole) avec le perchlorate de zinc (II) hexahydrate (0,0272 g,  $10^{-4}$  mole) dans l'isobutanol, conduit à une solution jaune clair qui a été laissée à l'abri des vibrations à température ambiante. Après quelque jours l'évaporation lente cette solution a conduit à un mélange des cristaux incolores avec des rendements de (10mg, 25%) pour les cristaux incolores et (14mg, 50%) pour les cristaux violets. La caractérisation des cristaux incolores obtenus a conduit à la formule  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ . (*Schéma 2*). La caractérisation des cristaux violets obtenus a conduit à la formule  $\{\text{Zn}(\text{HL}^-)_2\}_n$ . (*Schéma 2 et 3*).

Le mélange de cristaux obtenu en solution conduit, après quelques jours, à une dissolution totale des cristaux incolores et donne les cristaux violets purs.



*Sch. 2. Synthèse du complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ .*

L'analyse élémentaire du produit obtenu pur conduit à la formule suivante

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  pour :  $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{S}_4 \text{Zn}$

Calc : C : 41,50 ; H : 3,47 ; N : 9,61 %.

Exp : C : 41,70 ; H : 3,26 ; N : 9,82 %.

Le spectre infra rouge du complexe  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , représenté sur la **figure 1**, caractérise une bande large à  $3433 \text{ cm}^{-1}$  (OH),  $3207 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $1605$  et  $1489 \text{ cm}^{-1}$  (C=C valence Aromatique),  $1518$  (C=N valence),  $1317 \text{ cm}^{-1}$  (C=C-O valence),  $1244 \text{ cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool),  $1104 \text{ cm}^{-1}$  (C-N valence),  $1032 \text{ cm}^{-1}$ ,  $626 \text{ cm}^{-1}$  (Cl-O).



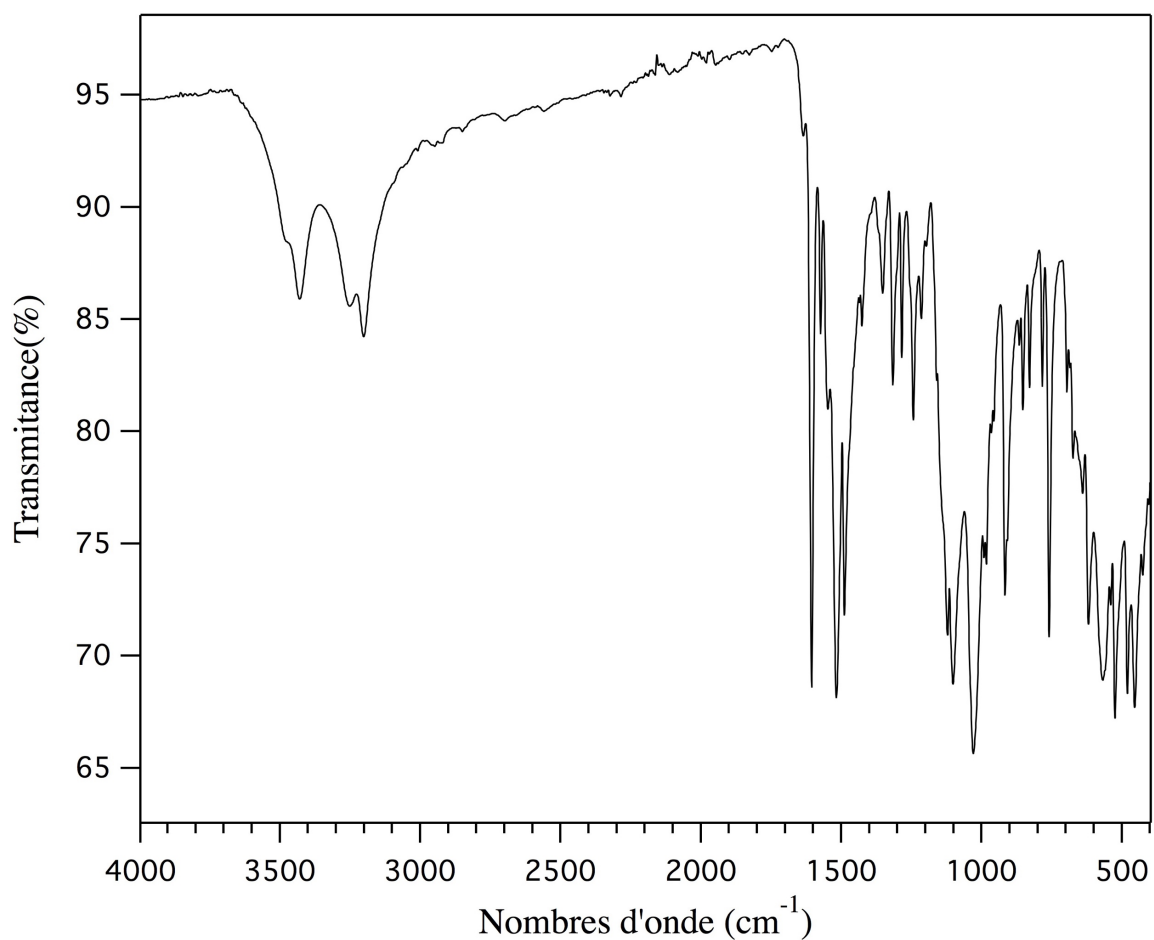
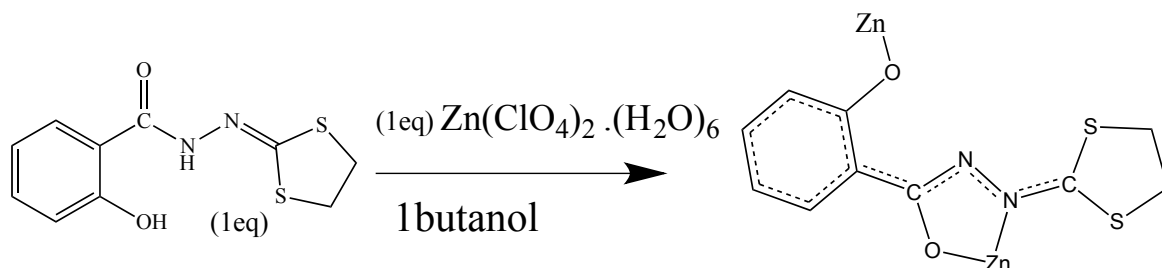


Fig. 1. Spectre infra rouge du complexe  $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ .

### II. 2. 3. Synthèse du complexe $\{Zn(HL)_2\}_n$

Ce complexe est obtenu selon le mode opératoire présenté précédemment (synthèse du complexe  $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ ).

La même réaction dans le 1-butanol, conduit à des cristaux violets avec un rendement de (17 mg, 60%). Les cristaux ont été filtrés et caractérisés, conduisant à la formule  $\{Zn(HL)_2\}_n$ . (Schéma 3).



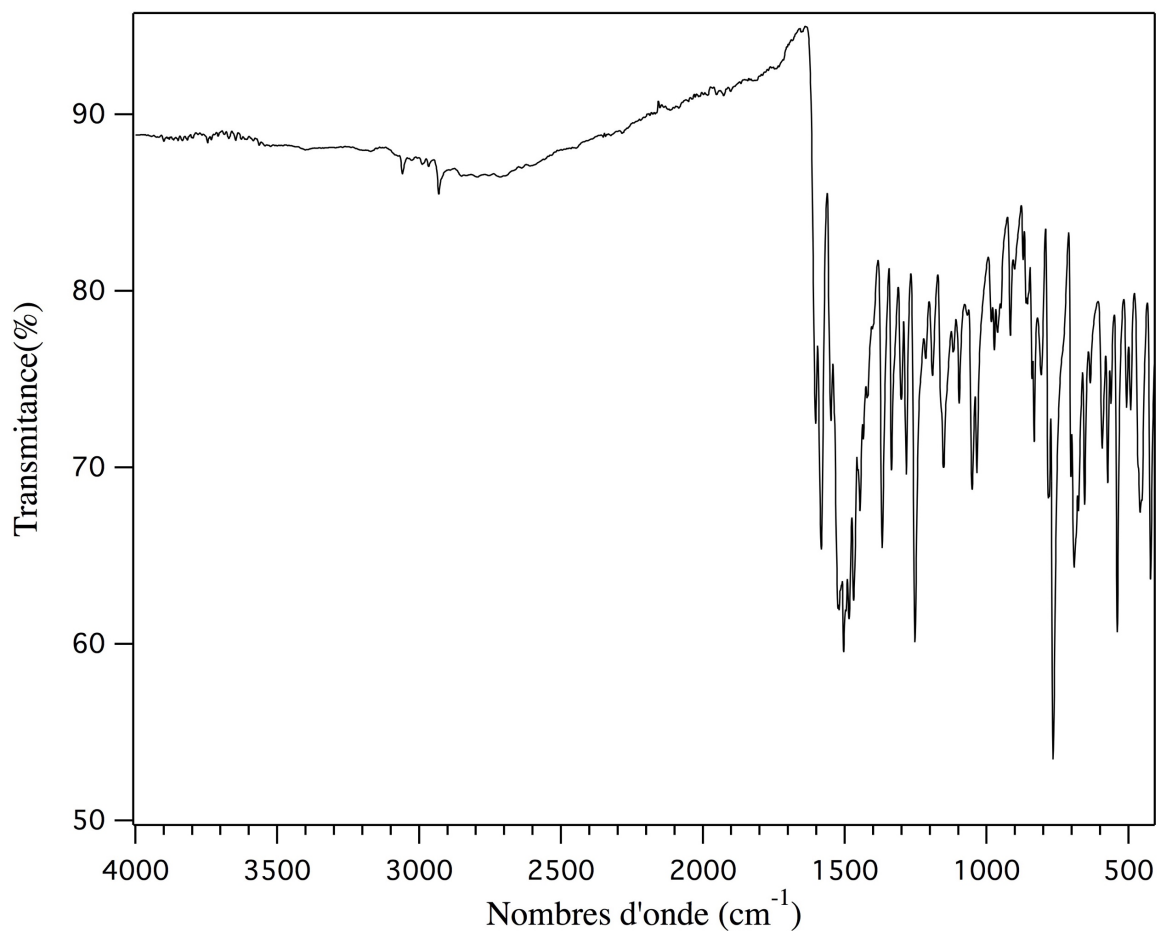
Sch. 3. Synthèse du complexe  $\{Zn(HL)_2\}_n$

L'analyse élémentaire du produit obtenu pur conduit à la formule suivante  
 $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$  pour :  $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{S}_4 \text{Zn}$

Calc : C : 36,28 ; H : 3,053 ; N : 8,887 %.

Exp : C : 36,28 ; H : 3,173 ; N : 9,182 %.

Le spectre infra rouge du complexe  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$ , représenté sur la **figure 2**, caractérise une bande à 1584 et 1470  $\text{cm}^{-1}$  ( C=C valence Aromatique), 1505  $\text{cm}^{-1}$  (C=N valence), 1369  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-O valence), 1254  $\text{cm}^{-1}$  (C-O valence Alcool), 1154  $\text{cm}^{-1}$  (C-N valence).



*Fig. 2. Spectre infra rouge du complexe  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$*

### II. 3. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les monocristaux de cette famille de composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo K $\alpha$   $\lambda$  = 0,71073 Å). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.<sup>[4]</sup> Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F<sup>2</sup> à l'aide de logiciel SHELXL97,<sup>[5]</sup> et CRYSTALBUILDER,<sup>[6]</sup> l'absorption a été corrigé de façon empirique au moyen du programme SORTAV,<sup>[7]</sup> tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Les calculs cristallographiques ont été réalisés avec le logiciel PLATON,<sup>[8]</sup> les figures ont été réalisées à l'aide des logiciels : ATOMS,<sup>[9]</sup> et MERCURY<sup>[10]</sup>.

#### II. 3. 1. Etude structurale du complexe [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>].(MeOH)<sub>2</sub>

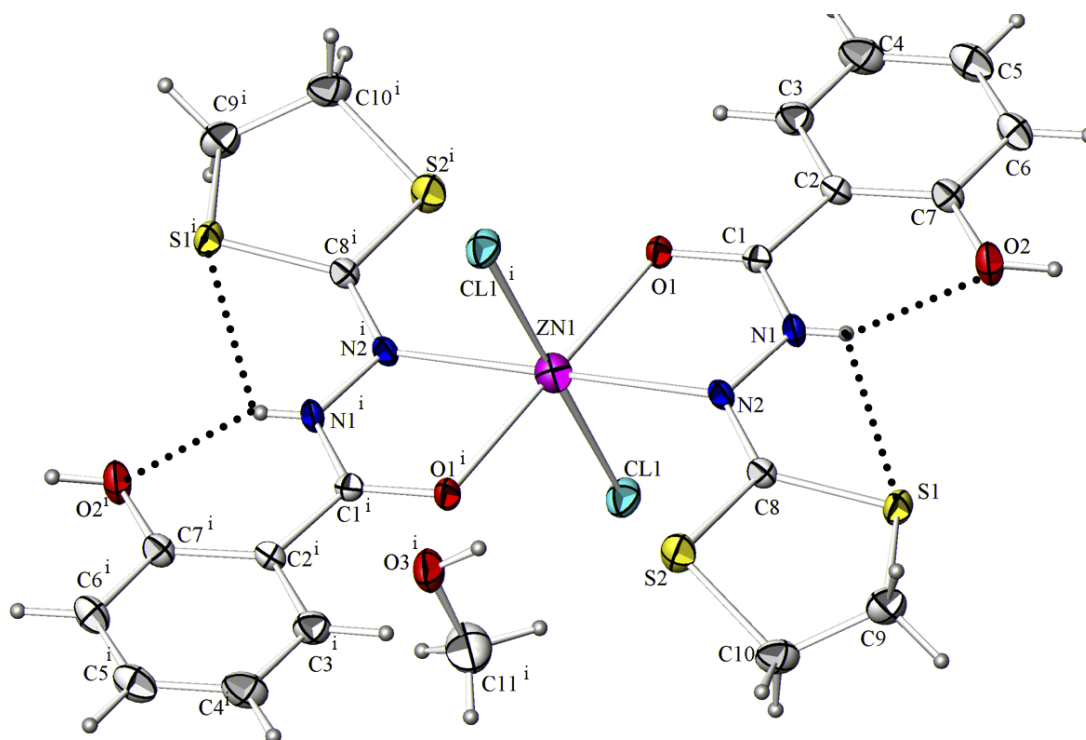
Le complexe cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n avec les paramètres de maille suivants :

a = 10,5469(3)Å ; b = 8,9778(4)Å ; c = 16,0270(6)Å ; V=1463,23(9)Å<sup>3</sup>. Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

**Tab.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement  
du complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C22 H28 Cl2 N4 O6 S2 Zn
Masse moléculaire	774,36 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$P 2_1/n(14)$
Paramètres de maille	$a = 10,5469(3)\text{Å}$ $b = 8,9778(4)\text{Å}$ $c = 16,0270(6)\text{Å}$ $\beta = 105,378(2)^\circ$
Volume	$1463,23(9)\text{Å}^3$
Z	2
$d_c$	$1,758\text{g.cm}^{-1}$
Coefficient d'absorption	2,152
F(000)	788
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293(2)
Réflexions mesurées	13475
Réflexions indépendantes	4279
Réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	3407 ; 0,0532
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2,67 ; 30,03°
$h ; k ; l$	-14/14 ; -11/12 ; -15/ 22
<b>Affinement</b>	
$R_1(\text{all data})$ ; $wR_2(\text{all data})$	0,0817 ; 0,2286
$R_1(\text{obs data})$ ; $wR_2(\text{obs})$	0,0662 ; 0,2113
S (GooF)	1,058
Réflexions, Paramètres	4279, 185
Min, max. resd. dens. [ $e/\text{Å}^{-3}$ ]	-2,648 ; 1,547

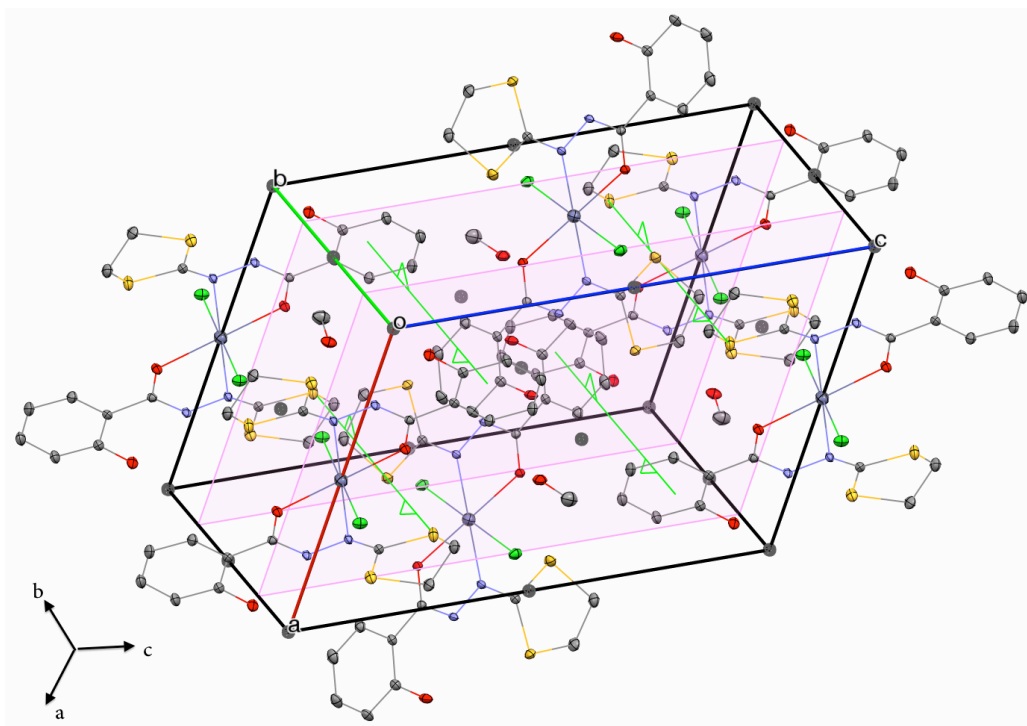
La structure du complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$  montre que l'ion  $\text{Zn}(\text{II})$  est dans un environnement octaédrique *trans*-coordonné avec deux anions  $\text{Cl}^-$  avec une distance ( $\text{Zn1-Cl1} = 2,4837(9)\text{Å}$ ) et chélaté par deux ligands ( $\text{H}_2\text{L}$ ), *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances ( $\text{Zn1-O1} = 2,167(2)\text{Å}$ ), ( $\text{Zn1-N2} = 2,333(3)\text{Å}$ ). (Figure 3).



**Fig.3.** Représentation ORTEP du composé  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$   
 Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.  
 $i = -x, -y, -z$ .

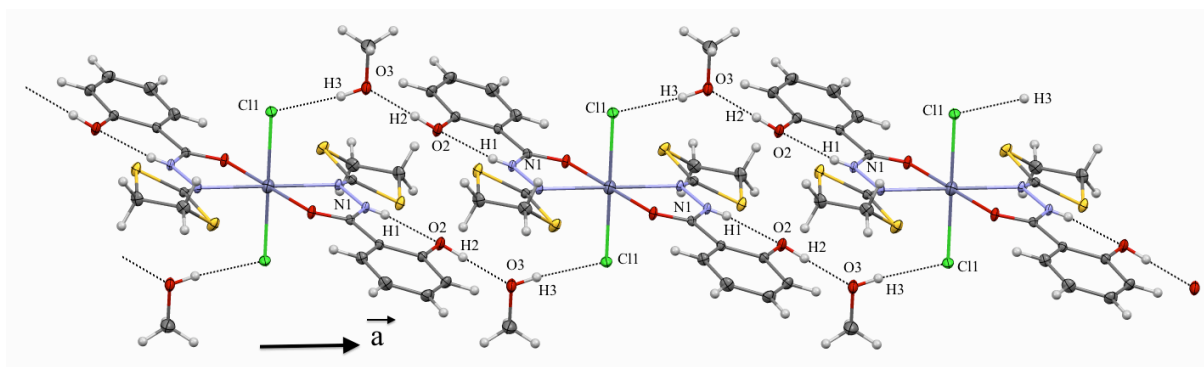
Dans cette structure nous observons un mode de coordination chélate non-déprotoné du ligand  $\text{H}_2\text{L}$ , ce cas a été observé une seule fois dans la chimie de coordination de ce ligand dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$ .<sup>[11]</sup> L'hydrogène porté par l'azote N1 du groupement hydrazide forme une liaisons hydrogène à trois centres entre l'oxygène O2 du groupement phénol et le soufre S1 de l'hétérocycle avec les distances et angles ( $\text{N1-H1} \dots \text{O2}$ :  $2,620(5)\text{Å}$ ;  $147(5)^\circ$ ) et ( $\text{N1-H1} \dots \text{S1}$ :  $2,900(3)\text{Å}$ ;  $108(5)^\circ$ ) (Figure 3).

Les ions  $\text{Zn}(\text{II})$  sont disposés dans des positions spéciales sur un centre de symétrie ( $\text{SOF} = 0,5$ ) au milieu des arêtes **a** et au centre des faces (**b**, **c**). (Figure 4)



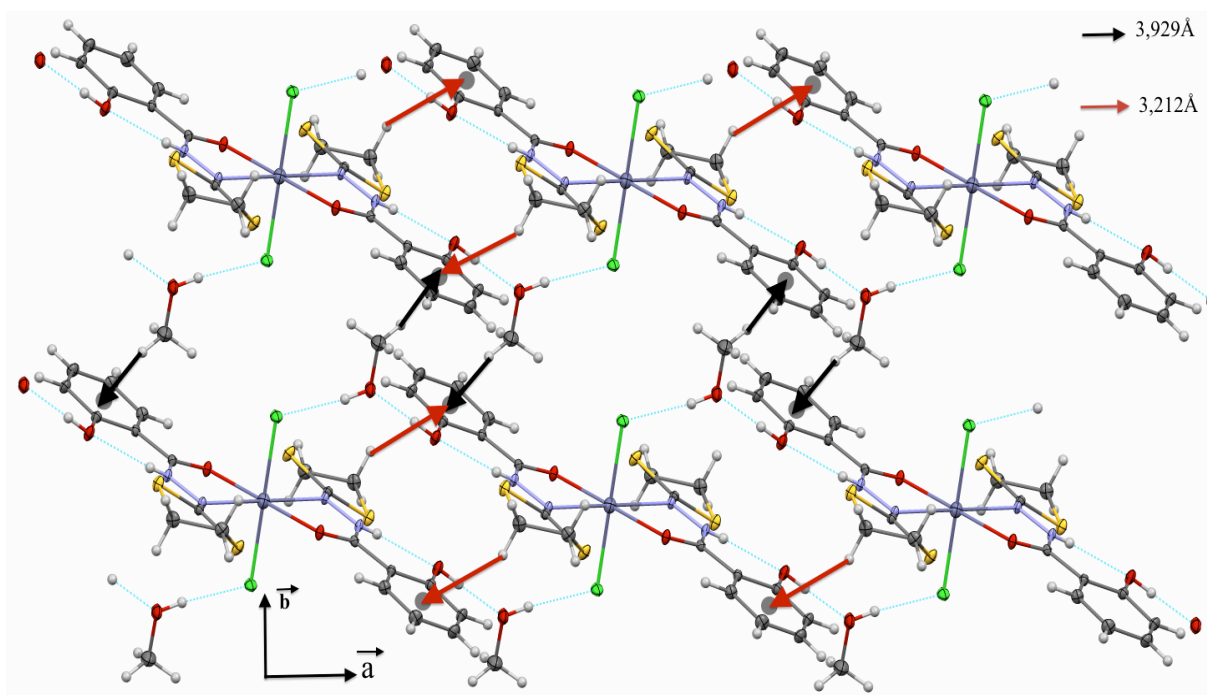
**Fig.4.** Représentation MERCURY de la maille du composé  $[Zn(H_2L)_2(Cl)_2] \cdot (MeOH)_2$ . Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

La structure cristalline peut être décrite comme un ensemble de chaînes le long de l'axe [100]. Au sein des chaînes les molécules de méthanol de solvation forment deux types d'interaction assurant la connections entre les molécules: La première liaison hydrogène est observée entre l'oxygène O3 du MeOH et l'hydrogène H2 porté par O2 du groupement phénol du ligand  $H_2L$  ; la deuxième interaction est observée entre l'hydrogène H3 porté par O3 du MeOH et le chlore C11 d'une autre molécule adjacente. **(Figure 5).**



**Fig.5.** Représentation mercurey d'une chaîne de molécules du composé  $[Zn(H_2L)_2(Cl)_2] \cdot (MeOH)_2$  le long de l'axe [100] .

D'autres d'interaction sont observées dans cette structure de type C-H... $\pi$ . La première interaction est observée entre les atomes de carbone des hétérocycles (C9-H9b) et le centroïde des cycles benzéniques (C2...C7) avec une distance de 3,212 Å. La deuxième interaction est observée entre les atomes de carbones des molécules de solvation (C11-H11b) et le centroïde des cycles benzéniques (C2...C7) avec une distance de 3,929 Å. Ces interactions assurent le lien entre les chaînes formant un réseau bidimensionnel. (**Figure 6**).



**Fig. 6.** Représentation mercurie de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du  $[Zn(H_2L)_2(Cl)_2(MeOH)_2]$  en perspective.

Le tableau 2 résume le type, les distances et les angles des différentes interactions.

**Tab. 2.** Les liaisons hydrogène

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A[Å]	D-H...A[°]
<i>N1-H1...O2</i>	0,65(5)	2,05(5)	2,620(5)	147(5)
<i>N1-H1...S1</i>	0,65(5)	2,63(5)	2,900(3)	108(5)
<i>O2-H2...O3<sup>i</sup></i>	0,8200	1,7700	2,586(5)	178,00
<i>O3-H3...Cl1<sup>ii</sup></i>	0,8200	2,1900	3,010(3)	174,00

$$i = -x+1, y, z ; ii = -x+1, y+1, -z+1$$

### II. 3. 2. Etude structurale du complexe $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$

Le complexe  $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$  cristallise dans le système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace  $P 2_1/n$  avec les paramètres de maille :  $a = 9.1871(6)\text{Å}$  ;  $b = 9.9824(4)\text{Å}$  ;  $c = 16.2989(10)\text{Å}$  ;  $V=1494.74(15)\text{Å}^3$ . Le tableau 3 résume les résultats de l'analyse radio-cristallographiques.

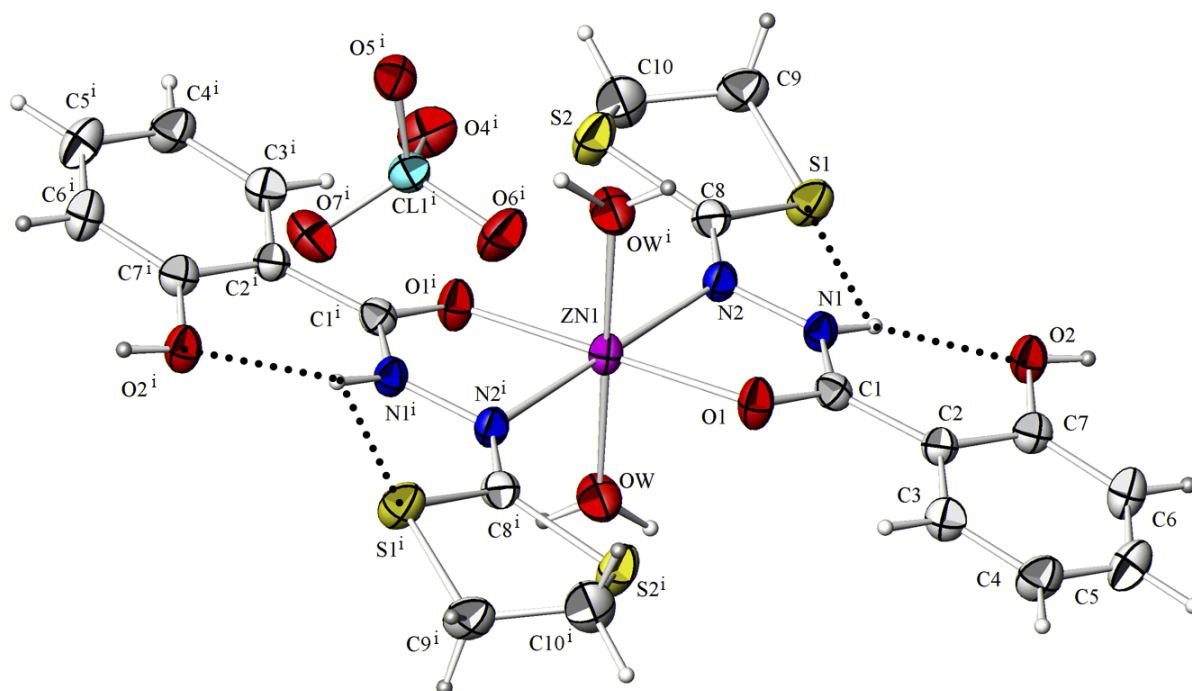
**Tab.3.** *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe  $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ .*

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C20 H24 Cl2 N4 O14 S4 Zn
Masse moléculaire	809,00 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$P 2_1/n(14)$
Paramètres de maille	$a = 9,1871(6)\text{Å}$ $b = 9,9824(4)\text{Å}$ $c = 16,2989(10)\text{Å}$ $\beta = 90,319(2)^\circ$
Volume	$1494,74(15)\text{Å}^3$
Z	2
$d_c$	$1,798 \text{ g.cm}^{-1}$
Coefficient d'absorption	1,354
F(000)	824
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293(2)
Réflexions mesurées	9094
Réflexions indépendantes	3420
réflexions $I > 2\sigma(I)$ ; $R_{int}$	2690 ; 0,066
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2,39 ; 27,47
h ; k ; l	-11/8 ; -12/11 ; -21/18



<i>Affinement</i>	
R <sub>1</sub> (all data) ; wR <sub>2</sub> (all data)	0,0639 ; 0,1259
R <sub>1</sub> (obs data) ; wR <sub>2</sub> (obs)	0,0431 ; 0,1025
S (GooF)	1,130
Réflexions	3408
Paramètres	210
Min, max. resd. dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0,857 ; -0,857

La structure de ce complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  montre que l'ion Zn(II) est dans un environnement octaédrique *trans*-coordonné avec deux molécules d'eaux (Zn1-O1w = 2,108(2)Å) et chélaté par deux ligands (H<sub>2</sub>L), *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances (Zn1-O1 = 2,047(2)Å), (Zn1-N2 = 2,189(2)Å). La charge du complexe est neutralisée par deux anions perchlorate (**Figure 7**).

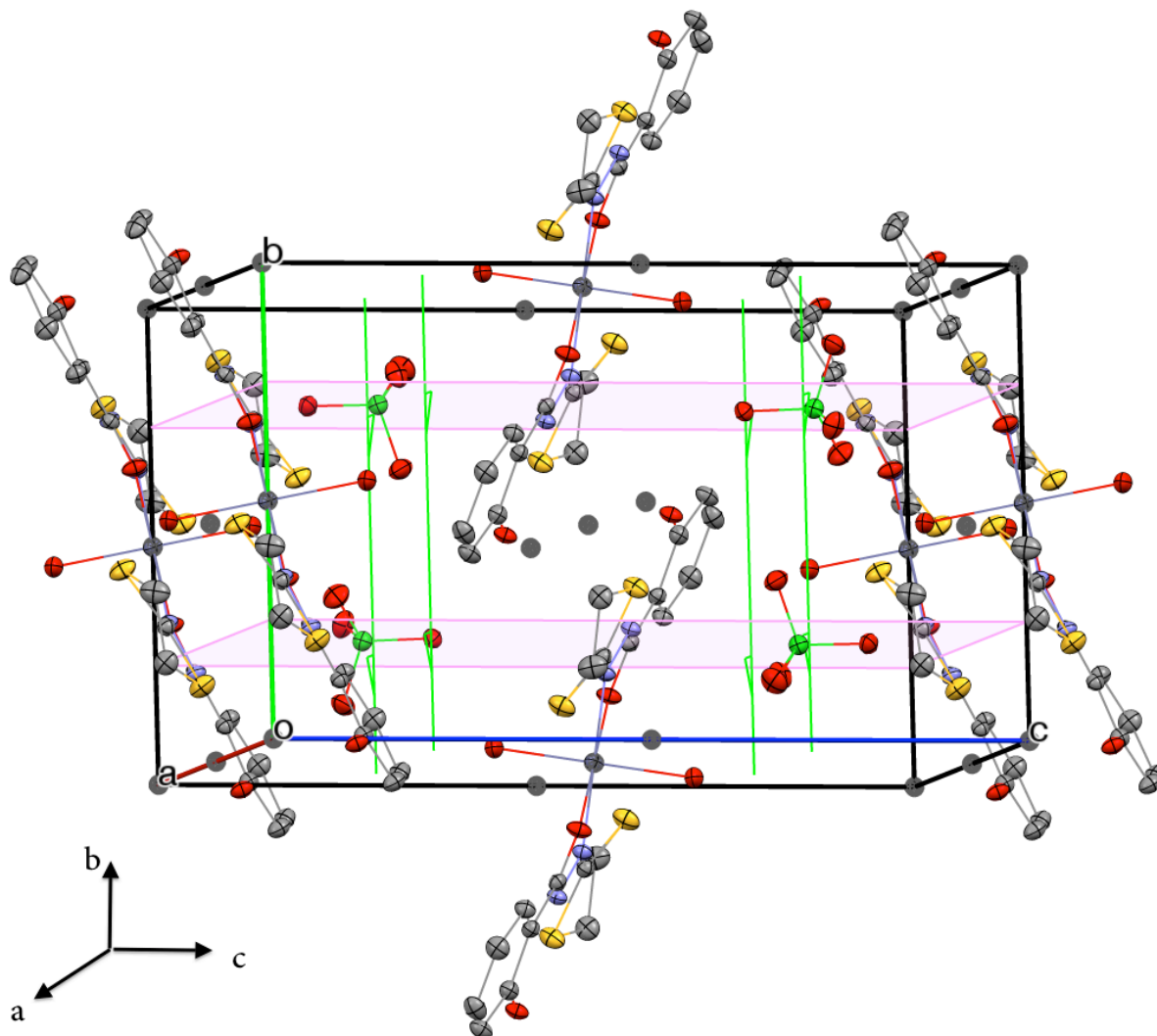


**Fig.7.** Représentation ORTEP du composé  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

$$i = -x, -y, -z.$$

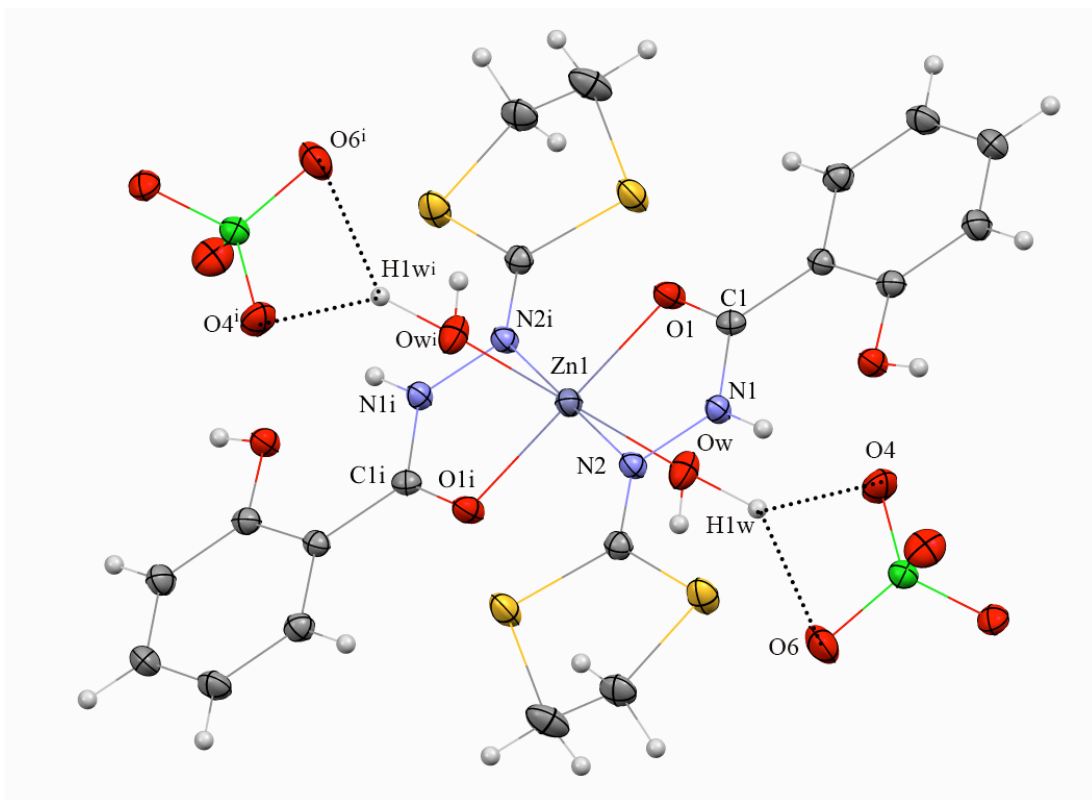
Dans cette structure nous observons le même mode de coordination que la structure précédente. La liaisons hydrogène à trois centre est également observée dans ce cas, entre l'azote N1 du groupement hydrazide, l'oxygène O2 de groupe phénol et le soufre de l'hétérocycle avec les distances et angles (N1-H1...O2: 2,605(4) Å; 134(3)°) et (N1-H1...S1:

2,947(3) Å ; 108(3)°) (**Figure 7**). Les ions Zn(II) sont disposés dans des positions spéciales sur un centre de symétrie (SOF = 0,5) au milieu des arêtes **b** et au centre des faces (**a**, **c**). (**Figure 8**)



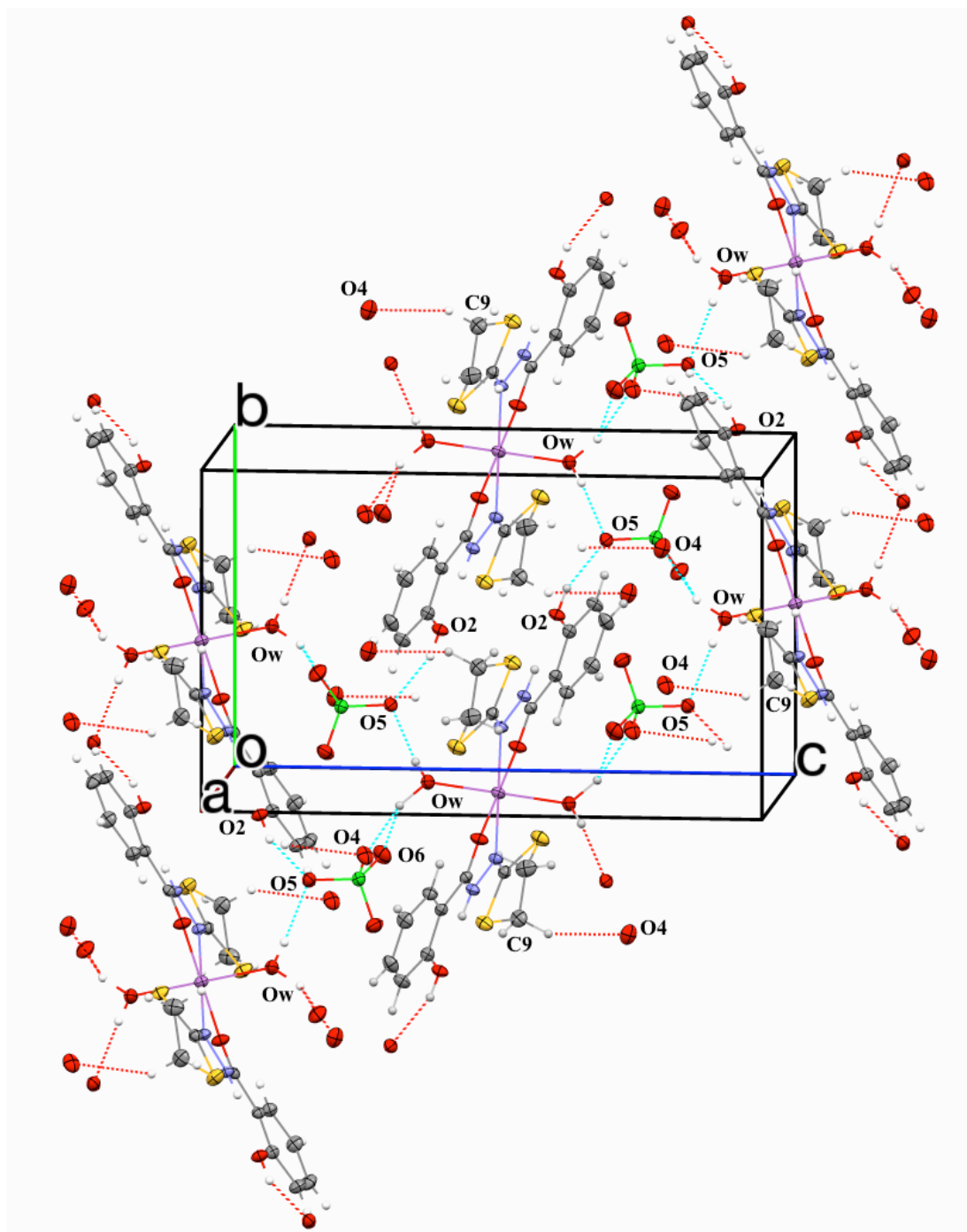
**Fig.8.** Représentation MERCURY de la maille du composé  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Au sein de la molécule, Chaque atome d'oxygène des deux molécules d'eaux de coordination Ow interagit avec deux atomes d'oxygène O4 et O6 des ions perchlorate formant ainsi une liaison hydrogène à trois centres avec les distances et angles (Ow-H1w...O4: 2,799(4) Å; 143,00°) et (Ow-H1w...O6: 3,405(4) Å ; 141,00°). (**Figure 10**).



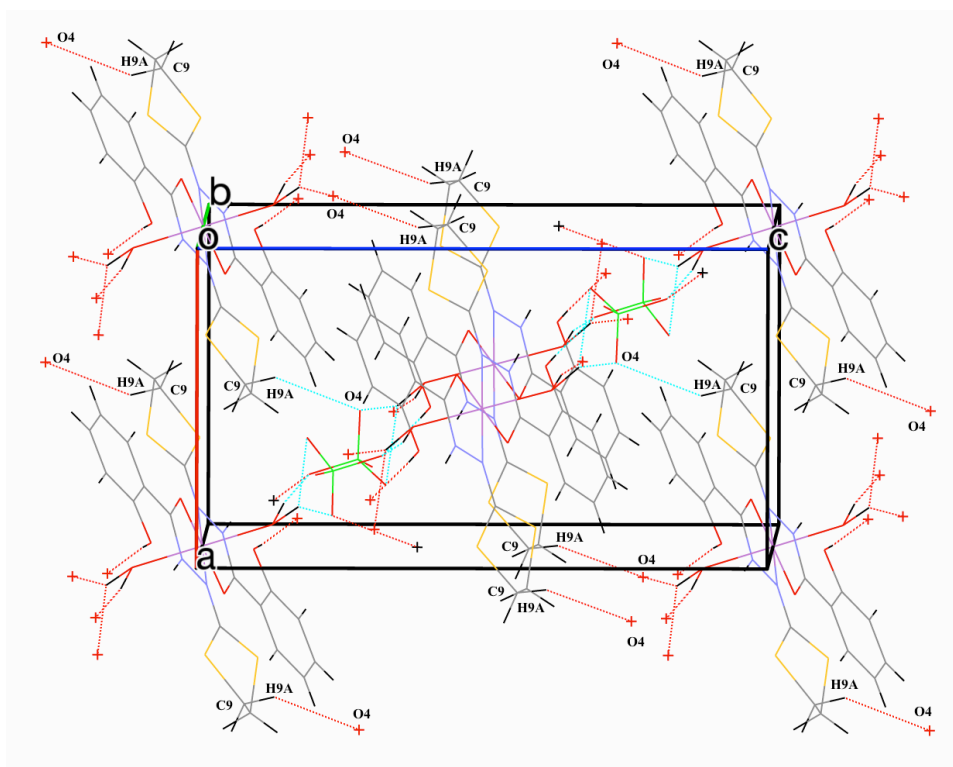
**Fig.10.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène à trois centres entre Ow et les molécules du  $(\text{ClO}_4^-)$ .  
 $i = -x, -y, -z$ .

La structure cristalline peut être décrite comme un réseau tridimensionnel. Les molécules  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  sont reliées entre elles par une forte liaison hydrogène de type, O-H...O formant des chaînes 1D le long de l'axe  $[-1\ 1\ 1]$ , entre Ow-H2w...O5. Ces chaînes sont reliées entre elles le long de l'axe  $[010]$  par une forte liaison hydrogène de type O-H...O, et entre O2-H2...O5 formant des plans bidimensionnels. (**Figure 11**).



*Fig.11. Représentation MERCURY des liaisons hydrogène de type, O-H...O dans la maille.*

Les plans 2D sont connectés entre eux avec des liaisons hydrogène de type C-H...O entre C9-H9A...O4 le long de l'axe [100] (**Figure 12**) formant un réseau tridimensionnel.



**Fig.12.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène de type, C-H...O dans la maille.

Le tableau 3 résume le type, les distances et les angles de ces interactions.

**Tab. 3.** Les liaisons hydrogène

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A[Å]	D-H...A[°]
<i>N1-H1...O2</i>	0,87(3)	1,93(3)	2,605(4)	134(3)
<i>N1-H1...S1</i>	0,87(3)	1,93(3)	2,947(3)	108(3)
<i>Ow-H1w...O4<sup>i</sup></i>	1,1400	1,8000	2,799(4)	143,00
<i>Ow-H1w...O6<sup>ii</sup></i>	1,1400	2,4400	3,405(4)	141,00
<i>Ow-H2w...O5<sup>iii</sup></i>	0,9000	1,9700	2,838(3)	161,00
<i>O2-H2...O5<sup>iiii</sup></i>	0,8200	1,9100	2,690(3)	158,00
<i>C9-H9A...O4<sup>v</sup></i>	0,9700	2,6000	3,372(4)	137,00

(i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ;  
 (iv)  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (v)  $-x+1, -y+2, -z+2$ .

### II. 3. 3. Etude structurale du complexe $\{Zn(HL)_2\}_n$

Le complexe cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbc2_1$  avec les paramètres de maille :

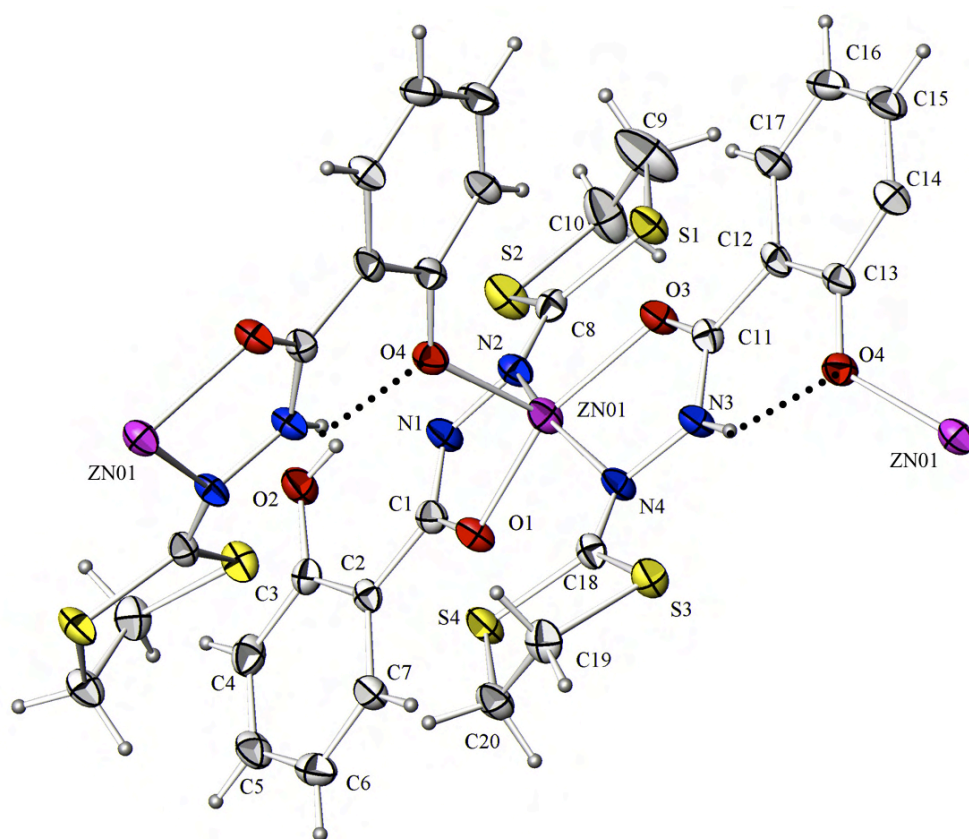
$a = 8,8300(2)\text{Å}$  ;  $b = 25,2800(2)\text{Å}$  ;  $c = 14,6750(3)\text{Å}$  ;  $V = 2705,87(13)\text{Å}^3$ . Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio-cristallographiques.

**Tab.1.** *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe  $\{Zn(HL)_2\}_n$ .*

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Zn
Masse moléculaire	571,99g/mole
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace (N°)	P b c 2 <sub>1</sub> (33)
Paramètres de maille	a = 9,9610(3)Å b = 10,8780(5)Å c = 20,0971(9)Å
Volume	2177,64(15)Å <sup>3</sup>
Z	4
d <sub>c</sub>	1,745 g.cm <sup>-1</sup>
Coefficient d'absorption	1,550
F(000)	1168
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293(2)
Réflexions mesurées	10490
Réflexions indépendantes	3256
réflexions I > 2σ(I) ; R <sub>int</sub>	2589 ; 0,0561
θ <sub>min</sub> - θ <sub>max</sub>	2,773; 30,022°
h ; k ; l	-13/13 ; -15/15 ; 0/28
<b>Affinement</b>	
R <sub>1</sub> (all data) ; wR <sub>2</sub> (all data)	0,0675 ; 0,1306
R <sub>1</sub> (obs data) ; wR <sub>2</sub> (obs)	0,0508 ; 0,1236
S (GooF)	1,011
Réflexions	3256
Paramètres	301
Min, max. resd. dens. [e/ Å <sup>3</sup> ]	-2,648 ; 1,867

La structure de ce complexe  $\{Zn(HL)_2\}_n$  montre que l'ion Zn(II) est dans un environnement pyramidal à base carrée. Chaque ion Zn(II) est entouré par trois anions (HL<sup>-</sup>), avec deux modes de coordination différents : le premier mode est chélate *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances (Zn-O1 = 1,963(4)Å ), (Zn-N2 = 2,111(5)Å ). Le deuxième mode est tridentate chélate-pontant *via* les atomes O3, N4 du groupement hydrazide et O4 du groupement phénol du ligand en position apicale avec une distance (Zn-O3 = 2,050(4)Å ), (Zn-N4 = 2,020(5)Å) et (Zn-O4 = 2,020(4)Å), (**Figure 13**). Le mode de coordination pontant du ligand conduit à une structure polymérique unidimensionnelle.

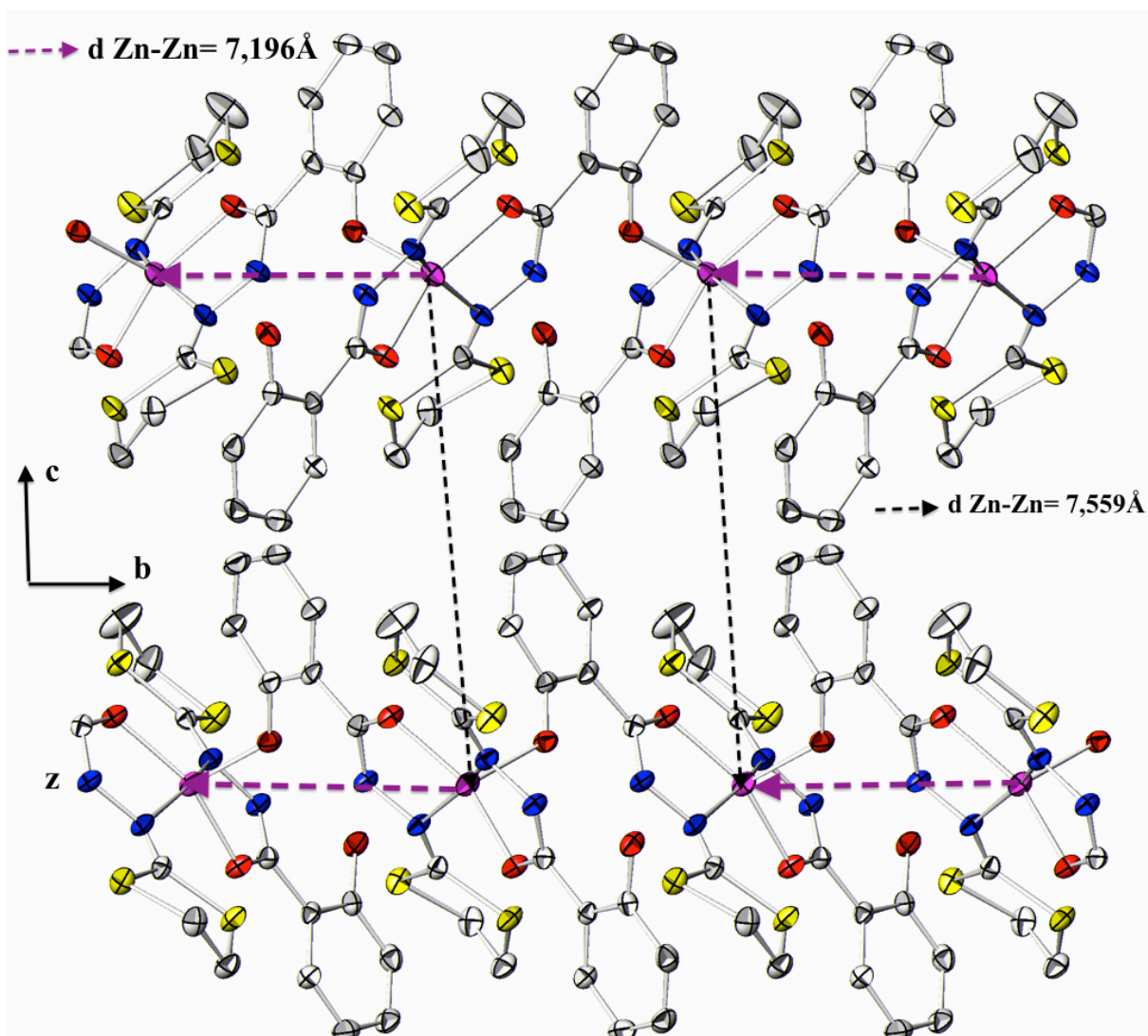
Chaque ion Zn(II) est ponté avec deux voisins Zn(II) via le pont Zn1-O1-C1-C2-C7-O2-Zn1) avec une distance ( $d_{Zn-Zn} = 7,196 \text{ \AA}$ ) (**Figure 13 et 14**).



**Fig. 13.** Représentation du composé  $\{Zn(HL)_2\}_n$  Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O est observée entre N3-H3...O4 avec (N3-H3...O4: 2,576 (4)Å ; 133,9 (5)°). (**Figure 13**).

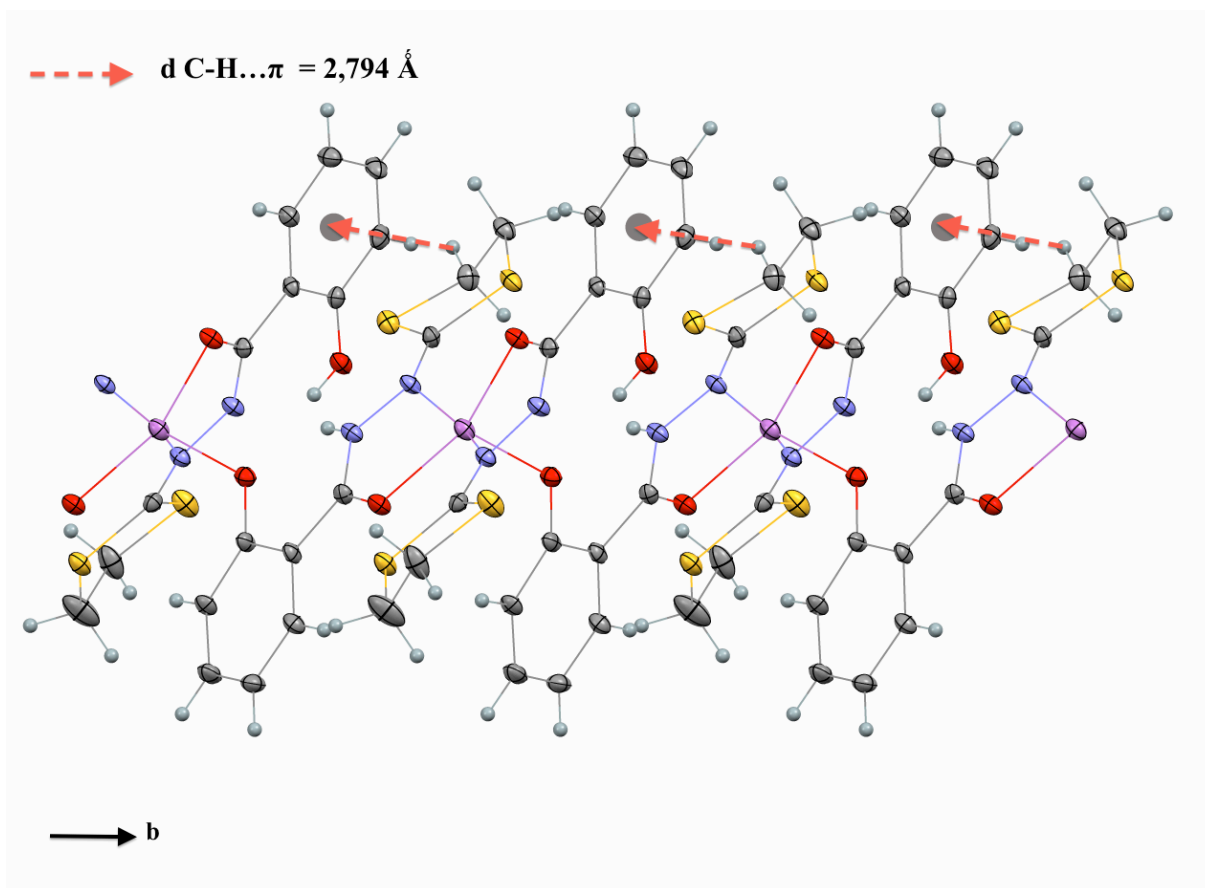
La distance entre deux chaînes dans la plan (bc) Zn-Zn = 7,559 Å. (**Figure 14**).



**Fig. 14.** Le plan (cb) du composé  $\{Zn(HL)_2\}_n$ . Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.

Une interaction du type C-H... $\pi$  est observée entre les atomes de carbone le C19-H19B de l'hétérocycle et le centroïde des cycles benzéniques (C2...C7) avec une distance de 2,794 Å. (**Figure 15**).





**Fig.15 .** Une vue supramoléculaire de la structure du complexe  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$  montrant les faibles interactions (C-H... $\pi$  stacking).

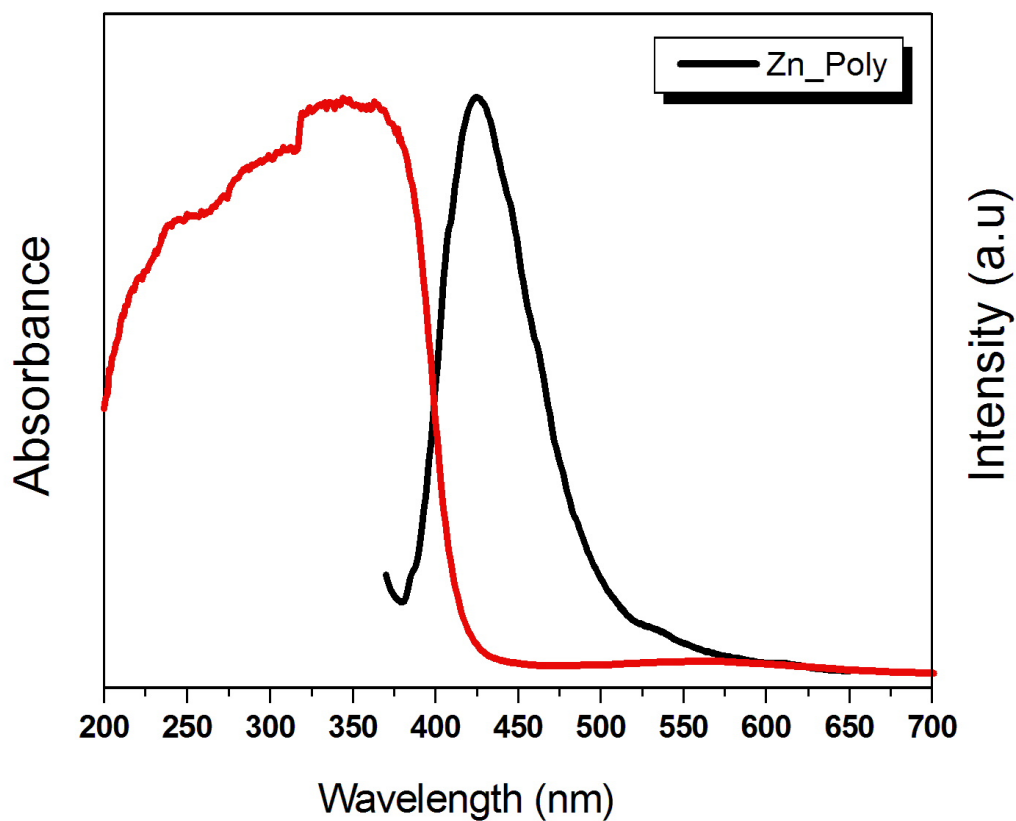
Le tableau suivant résume le type, les distances et les angles de ces interactions.

**Tab. 4.** Les liaisons hydrogène

D-H...A	D-H [ $\text{\AA}$ ]	H...A [ $\text{\AA}$ ]	D...A [ $\text{\AA}$ ]	D-H...A [ $^\circ$ ]
N3—H3...O4	0,901 (4)	1,868 (5)	2,576 (4)	133,9 (5)
C-H... $\pi$	0,970	2,794	3,610	141,78

### IV. 3. Propriétés Fluorescentes

Les propriétés fluorescentes du complexe  $\{Zn(HL)_2\}_n$  ont été réalisées à température ambiante que à l'état solide pour des causes de insolubilité. Les faibles rendements des deux monomères ne nous ont pas permis de réaliser cette étude.



**Fig. 16.** Les spectres d'absorption, d'émission du  $\{Zn(HL)_2\}_n$  dans le THF

Ce composé présente le même comportement fluorescent très faible que les composés à base de Cadmium, la bande d'émission a été également observée à 450 nm. (**Figure 16**).

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que la réaction du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec le chlorure de zinc (II) dans le méthanol conduit à un complexe mononucléaire de formule  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$ . Les cristaux obtenus de ce composé ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée.

La réaction du même ligand avec le perchlorate de zinc (II) dans l'isobutanol, conduit à un mélange de deux nouveaux complexes de coordination : Un monomère de formule  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  et un polymère de formule  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$ .

La même réaction dans le 1-butanol, nous a conduit à des cristaux pur de polymère  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$ .

Ces composés ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée qui a été complétée par une analyse élémentaire et spectroscopique par IR.

L'étude structurale a montré que le monomère  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{MeOH})_2$  cristallise dans le système cristallin monoclinique avec Le groupe d'espace  $P 2_1/n(14)$ . La structure de ce complexe montre que l'ion  $\text{Zn}(\text{II})$  est dans un environnement octaédrique *trans*-coordonné avec deux anions  $\text{Cl}^-$  et chélaté par deux ligands ( $\text{H}_2\text{L}$ ) terminaux.

La structure cristalline peut être décrite comme un réseau bidimensionnel stabilisé par des liaisons hydrogène de type,  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$  et  $\text{O}-\text{H} \dots \text{Cl}$  et des interactions de type  $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ .

Le deuxième monomère  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  cristallise dans le système cristallin monoclinique avec Le groupe d'espace  $P 2_1/n$ . La structure de ce complexe montre que l'ion  $\text{Zn}(\text{II})$  est dans un environnement octaédrique *trans*-coordonné avec deux molécules d'eau et chélaté par deux ligands ( $\text{H}_2\text{L}$ ) terminaux.

La structure cristalline peut être décrit comme un réseaux tridimensionnel où les molécules  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  sont reliés entre eux par une forte liaison hydrogène de type  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$  et  $\text{C}-\text{H} \dots \text{O}$ .

Le polymère  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$  cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec Le groupe d'espace  $P bc2_1$ . La structure de ce complexe montre que l'ion  $\text{Zn}(\text{II})$  est dans un environnement pyramidal à base carrée où chaque ion  $\text{Zn}(\text{II})$  est entouré par trois anions  $\text{HL}^-$ , avec deux modes de coordination différents : le premier mode est chélate et le deuxième mode est tridentate chélate-pontant conduisant cette fois à une structure polymérique unidimensionnelle.

Chaque ion Zn(II) est ponté avec deux voisins Zn(II) *via* le pont Zn1-O1-C1-C2-C7-O2-Zn1) avec une distance ( $d_{\text{Zn-Zn}} = 7,196 \text{ \AA}$ ), la distance entre deux chaînes dans la plan (bc)  $\text{Zn-Zn} = 7,559 \text{ \AA}$ .

Cette étude a mis en évidence deux types d'interactions : le premier est de type N-H...O, le deuxième type sont des d'interaction C-H... $\pi$  faibles.

L'étude des propriétés fluorescentes du dernier composé  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$  montre qu'il présente le même comportement fluorescent très faible que les composés à base de Cadmium, la bande d'émission a été également observée à 450 nm.

## Références

- [1] H.C. Chen, et al, *Chin. J. Org. Chem*, 20, 833. (2000).
- [2] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [3] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3881. (2005).
- [4] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands. (1997).
- [5] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany. (1997).
- [6] R. Welter, The Crystalbuilder Project, *Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr*, 62, s252. (2006).
- [7] SORTAV, R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr*, 22, 396. (1989).
- [8] A. L. Spek, PLATON software, *J. Appl. Crystallogr*, 7, 36. (2003).
- [9] E.L.Torres, M.A.Mendiola, C.J.Pastor, B.Spérez, *Inorg Chem*. 43, 5222. (2004).
- [10] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457. (2006).
- [11] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, *Inorg. Chem*. 47, 7623. (2008).

---

# Conclusion générale

---

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont eu pour objectif d'élaborer des matériaux moléculaires à base de complexes d'ions métalliques avec des ligands dithiocarbazates suivant différentes stratégies. Les voies exploitées se sont révélées fructueuses et ont conduit à des résultats pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

Un des objectifs principaux de ce travail était de synthétiser des complexes avec différents ions de transition et d'exploiter leurs propriétés physiques.

Dans cette thèse, nous avons présenté un travail de bibliographie, de synthèse et de cristallographie dans le cadre d'une thématique qui ambitionne la mise au point de nouveaux complexes de coordination à propriétés magnétiques et fluorescentes.

Dans le premier chapitre, nous avons montré, à travers les travaux réalisés précédemment, que la réaction de complexation du ligand  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$  avec différents sels de métaux de transitions conduit à des complexes très variés. Cette famille de composés a fait l'objet de plusieurs études de leurs propriétés magnétiques pour les dimères et électrochimiques pour les complexes mononucléaires à base de Fer, confirmant le phénomène de réduction spontanée observée pour ce type de composés.

La partie expérimentale de ce travail résume l'élaboration de nouveaux complexes de coordination à base de Mn(II), Na(I) Zn(II) et Cd(II) avec des structures variées.

Les travaux antérieurs, réalisés pendant le magister, ont montré que la réaction directe de l'acétylacétonate de manganèse (III) avec le ligand  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$  dans le méthanol conduit à un complexe mononucléaire. La même réaction, en présence d'azoture de sodium, donne un complexe polymérique de formule  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$ .

Le même composé polymérique est obtenu en faisant réagir le chlorure de manganèse(II) avec le ligand  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$  dans le méthanol.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des résultats complémentaires à ceux trouvés pendant le magister, en faisant réagir le chlorure de manganèse avec ligand  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$  mais dans des solvants différents tels que l'isobutanol ou un mélange d'acétonitrile et pyridine. Ce changement du milieu réactionnel a mené à l'élaboration de deux nouveaux complexes l'un dimérique  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$  et un autre monomériques  $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{Py})_2]_{1,5} \cdot \text{Py} \cdot \text{MeCN}$  respectivement. L'utilisation de l'hydroxyde de manganèse (III) en présence d'hydroxyde de sodium a conduit à un produit inattendu à base de sodium  $[\text{Na}(\text{H}_{1,5}\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Ces composés ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des RX sur monocristal détaillée. Cette étude a été complétée par une analyse élémentaire et spectroscopique par IR. Dans le cas du complexe binucléaire qui présente une molécule symétrique, les deux ions manganèse sont chélatés par des ligands neutres  $H_2L$  et pontés entre eux *via* deux anions chloro ( $Cl^-$ ). La sphère de coordination de chaque  $Mn(II)$  est complétée par un anion  $Cl^-$  et une molécule d'eau en position apicale

L'étude des propriétés magnétiques du dimère obtenus révèle la présence d'une interaction, de nature antiferromagnétique, entre les ions métalliques.

Dans le deuxième chapitre nous avons montré que la réaction du ligand  $H_2L$  avec l'acétate de cadmium (II) dihydraté dans différentes conditions conduit à l'obtention de trois nouveaux complexes de coordination monomérique  $[Cd(HL)_2(MeOH)_2]$ , trimérique  $[MeOH_2][Cd_2Na(HL)_6]$  et polymérique  $\{Cd(HL)_2\}_n$ .

Après l'analyse par diffraction des rayons X de ces trois composés qui nous a permis de mettre en évidence différents modes de coordination du ligand  $H_2L$  conduisant à un monomère avec le mode chélate, trimère avec le mode *bidentate chélate-pontant* et à un polymère de coordination avec un mode de coordination tridentate pontant conduisant à une structure bidimensionnelle sous forme de grilles carrés. Chaque ion  $Cd(II)$  est ponté avec quatre voisins  $Cd(II)$  via le pont  $Cd1-O1-C1-C2-C7-O2-Cd1$  avec une distance ( $d_{Cd-Cd} = 7,574 \text{ \AA}$ ). La distance interlamellaire  $Cd-Cd = 10,037 \text{ \AA}$ .

L'étude des propriétés fluorescentes du ligand et ses complexes montre que l'émission du ligand  $H_2L$  est faible mais bien défini dans une bande parfaite centrée à 475 nm. Les trois complexes montrent un comportement similaire suggérant que la complexation n'affecte pas les spectres d'émission.

Dans le troisième chapitre nous avons montré que la réaction du ligand  $H_2L$  avec le chlorure de zinc (II) dans le méthanol conduit, selon le sel de départ et le milieu réactionnel, à deux complexes mononucléaires de formule  $[Zn(H_2L)_2(Cl)_2] \cdot (MeOH)_2$  et  $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$  ; un troisième complexe sous forme de polymère est également obtenu avec le Zinc(II) mais qui présente une structure unidimensionnelle différente de celle à base de Cadmium(II).

Ces composés ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée qui a été complétée par une analyse élémentaire et spectroscopique par IR.

L'étude des propriétés fluorescentes du dernier composé  $\{Zn(HL)_2\}_n$  montre qu'il présente le même comportement fluorescent très faible que les composés à base de Cadmium, la bande d'émission a été également observée à 450 nm.



Les résultats obtenus présentent la diversité et la richesse de la chimie de coordination de ce type de ligands.

Les perspectives de ce travail sont d'améliorer le comportement fluorescent de ce type de composés en utilisant des éléments 4f ou d'associer des éléments 3d et 4f pour améliorer le comportement magnétique.

---

# Annexes

---

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination  
for:  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$**

Formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_3\text{S}_2$		
Formula Weight	397.17		
Crystal System	Triclinic		
Space group	P-1	(No. 1514)	
a, b, c [Angstrom]	7.1267 (3)	9.7395 (6)	12.3855 (9)
alpha, beta, gamma [deg]	67.210 (3)	88.136 (4)	73.908 (4)
V [Ang**3]	758.79 (8)		
Z	2		
D(calc) [g/cm]	1.738		
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.50		
F(000)	400		
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.40 x 0.20		

**Data Collection**

Temperature (K)	293	
Theta Min-Max [Deg]	3.2, 23.3	
Dataset	-7:7 ; -9:10 ; -8:13	
Tot., Uniq. Data, R(int)	5424, 2167, 0.052	
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	1891	

**Refinement**

Nref, Npar	2167, 194
R, wR2, S	0.037, 0.096, 1.06
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.47, 1.25

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for:  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2]$**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	0.7001 (5)	0.2028 (4)	0.8949 (3)	0.0206 (8)
C2	0.7099 (5)	0.1825 (4)	1.0193 (3)	0.0211 (8)
C3	0.6747 (5)	0.3161 (4)	1.0429 (3)	0.0245 (8)
C4	0.6703 (5)	0.3104 (4)	1.1556 (3)	0.0270 (9)
C5	0.7021 (5)	0.1657 (5)	1.2493 (4)	0.0302 (9)
C6	0.7420 (5)	0.0318 (4)	1.2299 (3)	0.0278 (9)
C7	0.7457 (5)	0.0375 (4)	1.1160 (3)	0.0250 (8)
C8	0.7443 (5)	-0.0339 (4)	0.7395 (3)	0.0215 (8)
C9	0.8791 (5)	-0.2319 (4)	0.6399 (4)	0.0307 (9)
C10	0.8294 (6)	-0.3251 (4)	0.7599 (4)	0.0326 (9)
N1	0.7087 (4)	0.0779 (4)	0.8715 (3)	0.0233 (7)
N2	0.6972 (4)	0.0945 (3)	0.7553 (3)	0.0230 (7)
O1	0.6780 (3)	0.3325 (3)	0.8128 (2)	0.0255 (6)
O2	0.7840 (4)	-0.0935 (3)	1.0940 (2)	0.0351 (7)
O1W	0.8802 (4)	0.3413 (3)	0.5763 (3)	0.0317 (7)
S1	0.73330 (15)	-0.03083 (11)	0.59779 (9)	0.0326 (3)

S2	0.82041 (13)	-0.21802 (10)	0.85269 (9)	0.0277 (3)
C12	0.48929 (13)	0.35199 (10)	0.45127 (8)	0.0266 (3)
C11	0.22923 (12)	0.38856 (10)	0.69919 (8)	0.0260 (3)
Mn1	0.58447 (7)	0.35723 (6)	0.64074 (5)	0.02118 (19)

=====  
**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement  
Parameters for: [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
H3	0.6536	0.4120	0.9803	0.029*
H4	0.6466	0.4009	1.1693	0.032*
H5	0.6961	0.1604	1.3259	0.036*
H6	0.7667	-0.0636	1.2933	0.033*
H9A	0.8502	-0.2717	0.5837	0.037*
H9B	1.0175	-0.2391	0.6414	0.037*
H10A	0.9278	-0.4252	0.7936	0.039*
H10B	0.7035	-0.3430	0.7543	0.039*
H2	0.7919	-0.1688	1.1558	0.053*
H1W	0.956 (8)	0.354 (7)	0.616 (5)	0.08 (2)*
H2W	0.862 (7)	0.406 (6)	0.495 (5)	0.071 (17)*
H11	0.721 (5)	-0.001 (4)	0.926 (4)	0.022 (11)*

=====  
**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C1	0.0196 (17)	0.019 (2)	0.024 (2)	-0.0031 (14)	0.0005 (15)	-0.0104 (17)
C2	0.0182 (17)	0.0234 (19)	0.023 (2)	-0.0065 (14)	0.0040 (15)	-0.0109 (17)
C3	0.0251 (19)	0.022 (2)	0.027 (2)	-0.0055 (15)	-0.0013 (16)	-0.0104 (17)
C4	0.0255 (19)	0.030 (2)	0.031 (2)	-0.0062 (16)	0.0020 (16)	-0.0193 (19)
C5	0.027 (2)	0.040 (2)	0.026 (2)	-0.0083 (17)	0.0027 (16)	-0.017 (2)
C6	0.030 (2)	0.029 (2)	0.021 (2)	-0.0081 (16)	0.0028 (16)	-0.0071 (18)
C7	0.0249 (19)	0.022 (2)	0.028 (2)	-0.0069 (15)	0.0053 (16)	-0.0103 (17)
C8	0.0207 (17)	0.021 (2)	0.024 (2)	-0.0066 (14)	0.0022 (15)	-0.0100 (17)
C9	0.032 (2)	0.028 (2)	0.039 (3)	-0.0074 (17)	0.0058 (18)	-0.0214 (19)
C10	0.034 (2)	0.024 (2)	0.045 (3)	-0.0067 (17)	0.0063 (18)	-0.021 (2)
N1	0.0343 (18)	0.0172 (17)	0.0163 (18)	-0.0065 (14)	0.0029 (14)	-0.0050 (15)
N2	0.0293 (16)	0.0219 (17)	0.0208 (18)	-0.0084 (13)	0.0035 (13)	-0.0107 (14)
O1	0.0372 (14)	0.0156 (14)	0.0210 (15)	-0.0077 (11)	-0.0027 (11)	-0.0039 (12)
O2	0.0593 (18)	0.0190 (14)	0.0222 (15)	-0.0092 (13)	0.0052 (14)	-0.0045 (12)
O1W	0.0309 (15)	0.0346 (16)	0.0284 (18)	-0.0107 (13)	0.0029 (13)	-0.0103 (14)
S1	0.0469 (6)	0.0266 (5)	0.0258 (6)	-0.0065 (4)	0.0018 (5)	-0.0146 (5)

S2	0.0334 (5)	0.0183 (5)	0.0285 (6)	-0.0028 (4)	0.0008 (4)	-0.0092 (4)
C12	0.0405 (5)	0.0183 (5)	0.0221 (5)	-0.0097 (4)	-0.0010 (4)	-0.0080 (4)
C11	0.0247 (5)	0.0220 (5)	0.0265 (5)	-0.0073 (4)	0.0045 (4)	-0.0042 (4)
Mn1	0.0269 (3)	0.0177 (3)	0.0182 (3)	-0.0069 (2)	0.0012 (2)	-0.0059 (3)

=====  
**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]**

C1-O1	1.249 (4)	C8-S1	1.748 (4)
C1-N1	1.340 (5)	C9-C10	1.502 (6)
C1-C2	1.477 (5)	C9-S1	1.817 (4)
C2-C3	1.396 (5)	C10-S2	1.817 (4)
C2-C7	1.416 (5)	N1-N2	1.388 (4)
C3-C4	1.376 (5)	N2-Mn1	2.308 (3)
C4-C5	1.399 (5)	O1-Mn1	2.156 (3)
C5-C6	1.368 (5)	O1W-Mn1	2.216 (3)
C6-C7	1.389 (5)	Cl2-Mn1	2.4870 (10)
C7-O2	1.360 (4)	Cl2-Mn1 <sup>i</sup>	2.5118 (10)
C8-N2	1.291 (4)	Cl1-Mn1	2.5788 (10)
C8-S2	1.743 (4)	Mn1-Cl2 <sup>i</sup>	2.5118 (10)
O1-C1-N1	120.1 (3)	N1-N2-Mn1	107.3 (2)
O1-C1-C2	121.8 (3)	C1-O1-Mn1	117.1 (2)
N1-C1-C2	118.0 (3)	C8-S1-C9	94.91 (18)
C3-C2-C7	117.9 (3)	C8-S2-C10	95.80 (18)
C3-C2-C1	117.7 (3)	Mn1-Cl2-Mn1 <sup>i</sup>	88.85 (3)
C7-C2-C1	124.4 (3)	O1-Mn1-O1W	94.23 (11)
C4-C3-C2	122.2 (4)	O1-Mn1-N2	72.57 (9)
C3-C4-C5	118.6 (4)	O1W-Mn1-N2	87.64 (10)
C6-C5-C4	121.0 (4)	O1-Mn1-Cl2	173.30 (7)
C5-C6-C7	120.4 (4)	O1W-Mn1-Cl2	85.18 (9)
O2-C7-C6	121.8 (3)	N2-Mn1-Cl2	100.73 (8)
O2-C7-C2	118.3 (3)	O1-Mn1-Cl2 <sup>i</sup>	95.51 (7)
C6-C7-C2	119.9 (3)	O1W-Mn1-Cl2 <sup>i</sup>	88.27 (8)
N2-C8-S2	124.2 (3)	N2-Mn1-Cl2 <sup>i</sup>	167.06 (8)
N2-C8-S1	120.3 (3)	Cl2-Mn1-Cl2 <sup>i</sup>	91.15 (3)
S2-C8-S1	115.5 (2)	O1-Mn1-Cl1	89.67 (7)
C10-C9-S1	108.1 (2)	O1W-Mn1-Cl1	175.58 (9)
C9-C10-S2	108.7 (3)	N2-Mn1-Cl1	95.51 (7)
C1-N1-N2	119.1 (3)	Cl2-Mn1-Cl1	91.19 (3)
C8-N2-N1	115.3 (3)	Cl2 <sup>i</sup> -Mn1-Cl1	89.30 (3)
C8-N2-Mn1	137.3 (2)		

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+1.

=====  
**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
**for: [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H11...O2	0.9400	1.8100	2.587 (4)	138.00
N1-H11...S2	0.9400	2.4600	2.865 (4)	106.00
O1W-H1W...Cl1 <sup>i</sup>	0.89 (3)	2.30 (3)	3.182 (4)	169 (3)
O1W-H2W...Cl1 <sup>ii</sup>	0.899 (16)	2.477 (19)	3.359 (3)	167 (3)
O2-H2...Cl1 <sup>iii</sup>	0.9600	2.0900	3.039 (3)	173.00
C-H...π	0.970	3.458(5)	4.424	122.36

Symmetry code: (i) x+1, y, z. (ii) -x, -y+1, -z+1; (iii) -x, -y, -z+2;

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination**  
**for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Formula	C102H94Mn3N21O12S12		
Formula Weight	2355.52		
Crystal System	monoclinic		
Space group	C2/C (No. 1308)		
a, b, c [Angstrom]	52.1334 (13)	11.7674 (3)	17.1984 (5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	90.450 (2)	90
V [Ang**3]	10550.5 (5)		
Z	4		
D(calc) [g/cm]	1.483		
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.66		
F(000)	4864		
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.40 x 0.20		

**Data Collection**

Temperature (K)	293		
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 26.4		
Dataset	-65:65 ; -14:14 ; -20:21		
Tot., Uniq. Data, R(int)	33674, 10785, 0.032		
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	8810		

**Refinement**

Nref, Npar	10785, 678		
R, wR2, S	0.034, 0.082, 1.02		
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]	-0.58, 0.97		

=====  
**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement**  
**Parameters of the non-Hydrogen atoms**  
**for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ue	Occ. (<1)
----	----	----	----	-----	-----
Mn1	0.182841 (6)	0.03234 (3)	0.06227 (2)	0.01200 (9)	
Mn2	0.0000	0.61703 (5)	0.2500	0.01718 (12)	
S3	0.209063 (11)	-0.20974 (5)	0.18365 (3)	0.01527 (13)	

S4	0.229946 (11)	-0.05309 (5)	0.30386 (3)	0.01746 (13)
S2	0.131058 (11)	0.21450 (5)	0.15440 (4)	0.02016 (14)
S1	0.096973 (11)	0.01639 (6)	0.18062 (4)	0.02419 (15)
S5	-0.045547 (11)	0.44816 (6)	0.38281 (4)	0.02607 (16)
S6	-0.002436 (14)	0.33466 (10)	0.46465 (6)	0.0630 (3)
O2	0.10547 (3)	-0.27967 (14)	0.13131 (10)	0.0237 (4)
O1	0.17274 (3)	-0.13750 (13)	0.03749 (9)	0.0150 (3)
O5	0.03927 (3)	0.59343 (14)	0.27671 (10)	0.0192 (4)
O4	0.20648 (3)	0.23911 (14)	0.34613 (9)	0.0188 (4)
O3	0.18971 (3)	0.19804 (13)	0.10714 (9)	0.0152 (3)
O6	0.06473 (3)	0.31566 (17)	0.41223 (11)	0.0316 (5)
N4	0.20020 (3)	0.01139 (15)	0.18388 (11)	0.0132 (4)
N6	0.22285 (3)	0.00438 (16)	0.01589 (11)	0.0136 (4)
C19	0.23566 (4)	-0.2627 (2)	0.24158 (14)	0.0181 (5)
N5	0.16895 (3)	0.10087 (17)	-0.05209 (11)	0.0157 (4)
N2	0.14229 (4)	0.00528 (16)	0.10830 (11)	0.0146 (4)
C18	0.21152 (4)	-0.07036 (19)	0.21893 (13)	0.0124 (5)
N1	0.13488 (3)	-0.10941 (16)	0.10412 (11)	0.0143 (4)
N9	0.01369 (4)	0.75753 (19)	0.16895 (12)	0.0227 (5)
N8	0.00324 (4)	0.47771 (19)	0.34498 (12)	0.0220 (5)
C8	0.12570 (4)	0.0684 (2)	0.14235 (13)	0.0148 (5)
C7	0.16033 (4)	-0.36395 (19)	0.01217 (13)	0.0143 (5)
C16	0.18368 (4)	0.5146 (2)	0.21288 (14)	0.0166 (5)
C20	0.23494 (5)	-0.2040 (2)	0.31990 (15)	0.0206 (5)
C13	0.19953 (4)	0.32709 (19)	0.29979 (13)	0.0138 (5)
C34	0.10685 (5)	0.3522 (2)	0.37235 (15)	0.0237 (6)
C11	0.19469 (4)	0.20244 (19)	0.18017 (13)	0.0127 (5)
C6	0.15471 (4)	-0.4772 (2)	0.00033 (14)	0.0176 (5)
C3	0.12217 (4)	-0.3408 (2)	0.08820 (14)	0.0166 (5)
C29	0.25358 (4)	-0.1170 (2)	-0.04384 (13)	0.0175 (5)
C2	0.14445 (4)	-0.29384 (19)	0.05618 (13)	0.0126 (5)
C12	0.19348 (4)	0.31363 (19)	0.22039 (13)	0.0129 (5)
C17	0.18522 (4)	0.40878 (19)	0.17881 (14)	0.0141 (5)
C37	0.09076 (4)	0.5323 (2)	0.28079 (14)	0.0181 (5)
C26	0.24083 (4)	0.0861 (2)	0.01864 (14)	0.0183 (5)
C21	0.16259 (4)	0.2105 (2)	-0.06104 (15)	0.0195 (5)
C1	0.15160 (4)	-0.17239 (19)	0.06603 (13)	0.0117 (5)
N10	0.06303 (5)	0.9505 (2)	0.34538 (15)	0.0438 (7)
C14	0.19878 (4)	0.4349 (2)	0.33317 (14)	0.0170 (5)
N7	0.02879 (4)	0.44218 (19)	0.35584 (13)	0.0248 (5)
N3	0.20130 (3)	0.11498 (15)	0.22425 (11)	0.0133 (4)
C9	0.08816 (5)	0.1504 (2)	0.22604 (18)	0.0318 (7)
C35	0.12432 (4)	0.4129 (2)	0.32892 (15)	0.0234 (6)
C30	0.22940 (4)	-0.0958 (2)	-0.01516 (13)	0.0147 (5)
C28	0.27181 (4)	-0.0325 (2)	-0.04100 (14)	0.0201 (5)

C15	0.19092 (4)	0.5271 (2)	0.29018 (15)	0.0182 (5)	
C25	0.16494 (4)	0.0307 (2)	-0.11213 (14)	0.0214 (5)	
C22	0.15195 (5)	0.2529 (2)	-0.12835 (16)	0.0261 (6)	
C47	0.08804 (5)	0.7974 (3)	0.39790 (18)	0.0355 (7)	
C23	0.14789 (5)	0.1800 (3)	-0.19016 (15)	0.0276 (6)	
C10	0.09790 (5)	0.2451 (2)	0.17564 (16)	0.0260 (6)	
C24	0.15442 (5)	0.0673 (3)	-0.18212 (15)	0.0277 (6)	
C4	0.11660 (5)	-0.4556 (2)	0.07595 (14)	0.0197 (5)	
C36	0.11639 (4)	0.5028 (2)	0.28326 (15)	0.0218 (6)	
C32	0.07253 (4)	0.4719 (2)	0.32358 (14)	0.0176 (5)	
C33	0.08095 (4)	0.3804 (2)	0.36976 (15)	0.0211 (5)	
C50	0.09757 (6)	0.8663 (3)	0.45491 (18)	0.0434 (8)	
C46	0.07112 (5)	0.8410 (3)	0.34439 (18)	0.0356 (7)	
C27	0.26536 (4)	0.0715 (2)	-0.00921 (15)	0.0208 (5)	
C45	0.03685 (5)	0.7541 (2)	0.13544 (15)	0.0241 (6)	
C31	0.04519 (4)	0.5067 (2)	0.31713 (14)	0.0179 (5)	
C48	0.07305 (6)	1.0168 (3)	0.40203 (17)	0.0375 (7)	
C5	0.13261 (5)	-0.5227 (2)	0.03269 (14)	0.0196 (5)	
C44	0.04548 (5)	0.8364 (2)	0.08502 (16)	0.0292 (6)	
C49	0.09013 (5)	0.9775 (3)	0.45630 (18)	0.0429 (8)	
C39	-0.05181 (5)	0.4000 (3)	0.48015 (17)	0.0400 (8)	
C42	0.00609 (6)	0.9344 (3)	0.10312 (19)	0.0398 (8)	
C38	-0.01228 (5)	0.4278 (3)	0.39093 (16)	0.0284 (6)	
C43	0.02992 (5)	0.9287 (3)	0.06909 (18)	0.0375 (7)	
C41	-0.00120 (5)	0.8476 (3)	0.15221 (17)	0.0327 (7)	
C40	-0.03470 (5)	0.2999 (4)	0.4970 (2)	0.0652 (13)	
N100	-0.01776 (14)	1.1783 (10)	0.2383 (10)	0.153 (4)	0.50
C200	0.00647 (16)	1.1728 (11)	0.2285 (13)	0.153 (4)	0.50
C300	0.02930 (18)	1.1580 (12)	0.1864 (10)	0.153 (4)	0.50

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
H2	0.1105	-0.2139	0.1348	0.035*
H4	0.2063	0.1800	0.3208	0.028*
H6	0.0500	0.3393	0.4067	0.047*
H19A	0.2342	-0.3443	0.2483	0.022*
H19B	0.2518	-0.2468	0.2159	0.022*
H7	0.1751	-0.3335	-0.0097	0.017*
H16	0.1778	0.5768	0.1844	0.020*
H20A	0.2510	-0.2162	0.3476	0.025*
H20B	0.2211	-0.2347	0.3509	0.025*
H34	0.1124	0.2922	0.4034	0.028*
H29	0.2575	-0.1877	-0.0648	0.021*



H17	0.1806	0.4006	0.1267	0.017*
H37	0.0855	0.5932	0.2502	0.022*
H26	0.2365	0.1558	0.0404	0.022*
H21	0.1655	0.2601	-0.0198	0.023*
H14	0.2036	0.4445	0.3849	0.020*
H9A	0.0697	0.1555	0.2308	0.038*
H9B	0.0957	0.1555	0.2776	0.038*
H35	0.1416	0.3930	0.3305	0.028*
H30	0.2172	-0.1532	-0.0175	0.018*
H28	0.2882	-0.0451	-0.0602	0.024*
H15	0.1905	0.5987	0.3131	0.022*
H25	0.1694	-0.0455	-0.1068	0.026*
H22	0.1476	0.3294	-0.1322	0.031*
H47	0.0930	0.7215	0.3954	0.043*
H23	0.1408	0.2067	-0.2365	0.033*
H10A	0.0965	0.3172	0.2026	0.031*
H10B	0.0879	0.2494	0.1279	0.031*
H24	0.1518	0.0165	-0.2229	0.033*
H4	0.1019	-0.4869	0.0973	0.024*
H36	0.1283	0.5434	0.2542	0.026*
H50	0.1089	0.8381	0.4922	0.052*
H46	0.0649	0.7933	0.3055	0.043*
H27	0.2773	0.1302	-0.0067	0.025*
H45	0.0476	0.6932	0.1468	0.029*
H48	0.0681	1.0926	0.4042	0.045*
H5	0.1287	-0.5990	0.0250	0.024*
H44	0.0615	0.8300	0.0621	0.035*
H49	0.0967	1.0263	0.4941	0.051*
H39A	-0.0484	0.4606	0.5170	0.048*
H39B	-0.0697	0.3780	0.4848	0.048*
H42	-0.0048	0.9954	0.0932	0.048*
H43	0.0354	0.9861	0.0360	0.045*
H41	-0.0173	0.8516	0.1749	0.039*
H40A	-0.0410	0.2332	0.4698	0.078*
H40B	-0.0345	0.2838	0.5523	0.078*

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Mn1	0.01429 (17)	0.01066 (18)	0.01104 (18)	0.00025 (14)	-0.00023 (13)	-0.00188 (14)
Mn2	0.0124 (2)	0.0227 (3)	0.0164 (3)	0.000	0.0006 (2)	0.000
S3	0.0186 (3)	0.0097 (3)	0.0174 (3)	0.0016 (2)	-0.0023 (2)	-0.0024 (2)
S4	0.0234 (3)	0.0135 (3)	0.0154 (3)	0.0009 (2)	-0.0065 (2)	-0.0006 (2)
S2	0.0222 (3)	0.0142 (3)	0.0240 (3)	0.0036 (2)	0.0014 (3)	-0.0043 (3)

S1	0.0187 (3)	0.0236 (3)	0.0304 (4)	-0.0010 (3)	0.0091 (3)	-0.0075 (3)
S5	0.0124 (3)	0.0431 (4)	0.0226 (4)	-0.0029 (3)	0.0009 (3)	0.0113 (3)
S6	0.0165 (3)	0.1106 (8)	0.0618 (6)	-0.0003 (4)	-0.0002 (4)	0.0657 (6)
O2	0.0239 (9)	0.0150 (9)	0.0322 (11)	-0.0034 (7)	0.0111 (8)	-0.0033 (8)
O1	0.0141 (8)	0.0125 (8)	0.0185 (9)	-0.0021 (6)	0.0023 (7)	-0.0036 (7)
O5	0.0129 (8)	0.0229 (9)	0.0218 (9)	-0.0005 (7)	0.0005 (7)	0.0024 (8)
O4	0.0286 (9)	0.0145 (9)	0.0133 (9)	0.0024 (7)	-0.0031 (7)	-0.0015 (7)
O3	0.0244 (8)	0.0117 (8)	0.0095 (8)	0.0008 (7)	-0.0024 (7)	-0.0008 (6)
O6	0.0208 (9)	0.0386 (12)	0.0354 (12)	0.0017 (8)	-0.0013 (8)	0.0170 (9)
N4	0.0168 (9)	0.0101 (10)	0.0126 (10)	-0.0003 (8)	0.0011 (8)	-0.0024 (8)
N6	0.0163 (9)	0.0146 (10)	0.0101 (10)	-0.0004 (8)	-0.0013 (8)	-0.0004 (8)
C19	0.0193 (12)	0.0131 (12)	0.0219 (14)	0.0047 (10)	-0.0017 (10)	0.0016 (10)
N5	0.0152 (9)	0.0194 (11)	0.0124 (10)	0.0005 (8)	0.0008 (8)	-0.0005 (8)
N2	0.0179 (9)	0.0124 (10)	0.0135 (10)	0.0000 (8)	-0.0001 (8)	-0.0002 (8)
C18	0.0124 (10)	0.0127 (12)	0.0120 (12)	-0.0009 (9)	0.0022 (9)	-0.0002 (9)
N1	0.0166 (9)	0.0115 (10)	0.0149 (10)	0.0006 (8)	0.0007 (8)	-0.0001 (8)
N9	0.0172 (10)	0.0306 (12)	0.0202 (12)	-0.0021 (9)	-0.0009 (9)	0.0017 (10)
N8	0.0114 (9)	0.0338 (13)	0.0208 (12)	-0.0008 (9)	0.0004 (8)	0.0060 (10)
C8	0.0156 (11)	0.0161 (12)	0.0127 (12)	0.0017 (10)	-0.0011 (9)	0.0003 (10)
C7	0.0133 (10)	0.0150 (12)	0.0145 (12)	-0.0002 (9)	-0.0019 (9)	0.0014 (10)
C16	0.0176 (11)	0.0112 (12)	0.0212 (13)	-0.0002 (9)	0.0031 (10)	0.0020 (10)
C20	0.0252 (12)	0.0145 (12)	0.0222 (14)	0.0032 (10)	-0.0053 (11)	0.0029 (10)
C13	0.0116 (10)	0.0146 (12)	0.0152 (12)	-0.0007 (9)	0.0012 (9)	0.0027 (10)
C34	0.0209 (12)	0.0297 (15)	0.0203 (14)	0.0054 (11)	-0.0061 (11)	-0.0041 (11)
C11	0.0106 (10)	0.0149 (12)	0.0127 (12)	-0.0014 (9)	0.0016 (9)	0.0008 (9)
C6	0.0212 (12)	0.0144 (12)	0.0173 (13)	0.0027 (10)	-0.0023 (10)	-0.0003 (10)
C3	0.0164 (11)	0.0188 (13)	0.0147 (12)	0.0013 (10)	0.0004 (10)	0.0020 (10)
C29	0.0231 (12)	0.0173 (13)	0.0123 (12)	0.0055 (10)	0.0010 (10)	0.0029 (10)
C2	0.0141 (11)	0.0130 (12)	0.0107 (12)	0.0004 (9)	-0.0034 (9)	0.0017 (9)
C12	0.0109 (10)	0.0123 (12)	0.0155 (12)	-0.0012 (9)	0.0028 (9)	-0.0018 (9)
C17	0.0128 (11)	0.0153 (12)	0.0143 (12)	-0.0019 (9)	0.0000 (9)	0.0002 (10)
C37	0.0161 (11)	0.0208 (13)	0.0173 (13)	-0.0009 (10)	0.0003 (10)	-0.0056 (10)
C26	0.0214 (12)	0.0153 (12)	0.0182 (13)	-0.0009 (10)	-0.0043 (10)	-0.0009 (10)
C21	0.0191 (12)	0.0198 (13)	0.0196 (13)	-0.0024 (10)	-0.0003 (10)	-0.0009 (11)
C1	0.0130 (11)	0.0142 (12)	0.0080 (11)	0.0011 (9)	-0.0035 (9)	0.0010 (9)
N10	0.0446 (15)	0.0523 (18)	0.0346 (15)	-0.0104 (13)	0.0025 (12)	-0.0030 (13)
C14	0.0170 (11)	0.0190 (13)	0.0149 (12)	-0.0019 (10)	0.0019 (10)	-0.0061 (10)
N7	0.0118 (9)	0.0362 (13)	0.0266 (12)	0.0016 (9)	0.0005 (9)	0.0113 (10)
N3	0.0188 (9)	0.0088 (10)	0.0124 (10)	0.0013 (8)	-0.0003 (8)	-0.0031 (8)
C9	0.0255 (14)	0.0292 (16)	0.0409 (18)	0.0043 (12)	0.0108 (13)	-0.0141 (13)
C35	0.0136 (11)	0.0349 (16)	0.0215 (14)	0.0024 (11)	-0.0023 (10)	-0.0151 (12)
C30	0.0195 (11)	0.0145 (12)	0.0100 (12)	-0.0009 (9)	-0.0005 (9)	-0.0003 (9)
C28	0.0159 (11)	0.0287 (14)	0.0158 (13)	0.0037 (11)	0.0020 (10)	0.0087 (11)
C15	0.0188 (11)	0.0106 (12)	0.0254 (14)	-0.0022 (10)	0.0066 (10)	-0.0062 (10)
C25	0.0216 (12)	0.0228 (14)	0.0198 (13)	0.0020 (11)	0.0015 (10)	-0.0067 (11)

C22	0.0252 (13)	0.0278 (15)	0.0253 (15)	0.0000 (11)	-0.0003 (11)	0.0112 (12)
C47	0.0237 (14)	0.0438 (18)	0.0392 (18)	0.0018 (13)	0.0105 (13)	-0.0088 (15)
C23	0.0211 (13)	0.0467 (18)	0.0150 (13)	0.0014 (12)	-0.0027 (11)	0.0087 (13)
C10	0.0229 (13)	0.0247 (14)	0.0305 (15)	0.0121 (11)	-0.0035 (11)	-0.0101 (12)
C24	0.0226 (13)	0.0443 (17)	0.0161 (14)	-0.0002 (12)	-0.0015 (11)	-0.0086 (12)
C4	0.0209 (12)	0.0186 (13)	0.0195 (13)	-0.0073 (10)	0.0025 (10)	0.0023 (11)
C36	0.0144 (11)	0.0290 (15)	0.0222 (14)	-0.0042 (10)	0.0029 (10)	-0.0079 (11)
C32	0.0143 (11)	0.0224 (13)	0.0161 (13)	0.0000 (10)	-0.0011 (10)	-0.0040 (10)
C33	0.0179 (12)	0.0278 (14)	0.0177 (13)	-0.0016 (11)	-0.0016 (10)	-0.0032 (11)
C50	0.0308 (15)	0.075 (3)	0.0242 (16)	0.0179 (16)	-0.0028 (13)	-0.0148 (16)
C46	0.0255 (14)	0.048 (2)	0.0338 (17)	-0.0149 (14)	0.0051 (13)	-0.0095 (15)
C27	0.0165 (12)	0.0218 (13)	0.0240 (14)	-0.0054 (10)	-0.0034 (10)	0.0054 (11)
C45	0.0209 (12)	0.0297 (15)	0.0218 (14)	0.0000 (11)	0.0018 (11)	-0.0001 (12)
C31	0.0166 (11)	0.0244 (14)	0.0127 (12)	-0.0014 (10)	-0.0002 (10)	-0.0020 (10)
C48	0.0477 (18)	0.0364 (17)	0.0288 (17)	-0.0105 (14)	0.0148 (14)	-0.0063 (14)
C5	0.0286 (13)	0.0111 (12)	0.0191 (13)	-0.0040 (10)	-0.0031 (11)	0.0017 (10)
C44	0.0219 (13)	0.0388 (17)	0.0270 (15)	-0.0053 (12)	0.0022 (11)	0.0023 (13)
C49	0.0294 (15)	0.071 (2)	0.0284 (17)	-0.0055 (16)	0.0049 (13)	-0.0244 (16)
C39	0.0218 (14)	0.075 (2)	0.0233 (16)	-0.0113 (15)	0.0019 (12)	0.0159 (15)
C42	0.0339 (16)	0.0413 (18)	0.0441 (19)	0.0097 (14)	-0.0021 (14)	0.0164 (15)
C38	0.0156 (12)	0.0439 (17)	0.0256 (15)	-0.0019 (12)	-0.0013 (11)	0.0110 (13)
C43	0.0337 (15)	0.0415 (18)	0.0372 (18)	-0.0049 (14)	0.0005 (13)	0.0166 (15)
C41	0.0207 (13)	0.0449 (18)	0.0325 (17)	0.0035 (13)	-0.0018 (12)	0.0095 (14)
C40	0.0210 (15)	0.110 (3)	0.064 (3)	-0.0023 (18)	0.0064 (15)	0.065 (2)
N100	0.058 (5)	0.132 (5)	0.268 (14)	0.033 (4)	0.005 (5)	-0.055 (7)
C200	0.058 (5)	0.132 (5)	0.268 (14)	0.033 (4)	0.005 (5)	-0.055 (7)
C300	0.058 (5)	0.132 (5)	0.268 (14)	0.033 (4)	0.005 (5)	-0.055 (7)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**

**for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Mn1-O1	2.1094 (16)	C7-C2	1.396 (3)
Mn1-O3	2.1264 (16)	C16-C17	1.379 (3)
Mn1-N5	2.2406 (19)	C16-C15	1.387 (3)
Mn1-N6	2.2632 (19)	C13-C14	1.393 (3)
Mn1-N2	2.2854 (19)	C13-C12	1.408 (3)
Mn1-N4	2.2856 (19)	C34-C35	1.382 (4)
Mn2-O5 <sup>i</sup>	2.1128 (15)	C34-C33	1.391 (3)
Mn2-O5	2.1128 (15)	C11-N3	1.322 (3)
Mn2-N9	2.281 (2)	C11-C12	1.482 (3)
Mn2-N9 <sup>i</sup>	2.281 (2)	C6-C5	1.391 (3)
Mn2-N8 <sup>i</sup>	2.320 (2)	C3-C4	1.397 (3)
Mn2-N8	2.320 (2)	C3-C2	1.403 (3)
S3-C18	1.753 (2)	C29-C28	1.376 (3)
S3-C19	1.812 (2)	C29-C30	1.380 (3)
S4-C18	1.754 (2)	C2-C1	1.486 (3)

S4-C20	1.815 (2)	C12-C17	1.395 (3)
S2-C8	1.754 (2)	C37-C36	1.381 (3)
S2-C10	1.806 (2)	C37-C32	1.400 (3)
S1-C8	1.751 (2)	C26-C27	1.379 (3)
S1-C9	1.820 (3)	C21-C22	1.374 (4)
S5-C38	1.755 (2)	N10-C48	1.350 (4)
S5-C39	1.800 (3)	N10-C46	1.356 (4)
S6-C38	1.750 (3)	C14-C15	1.374 (3)
S6-C40	1.822 (3)	N7-C31	1.327 (3)
O2-C3	1.355 (3)	C9-C10	1.502 (4)
O1-C1	1.278 (3)	C35-C36	1.379 (4)
O5-C31	1.272 (3)	C28-C27	1.383 (4)
O4-C13	1.354 (3)	C25-C24	1.387 (4)
O3-C11	1.281 (3)	C22-C23	1.381 (4)
O6-C33	1.356 (3)	C47-C50	1.363 (4)
N4-C18	1.277 (3)	C47-C46	1.370 (4)
N4-N3	1.404 (3)	C23-C24	1.377 (4)
N6-C30	1.339 (3)	C4-C5	1.372 (3)
N6-C26	1.343 (3)	C32-C33	1.406 (4)
C19-C20	1.515 (3)	C32-C31	1.486 (3)
N5-C25	1.337 (3)	C50-C49	1.365 (5)
N5-C21	1.341 (3)	C45-C44	1.378 (4)
N2-C8	1.285 (3)	C48-C49	1.366 (4)
N2-N1	1.406 (3)	C44-C43	1.382 (4)
N1-C1	1.322 (3)	C39-C40	1.504 (5)
N9-C45	1.343 (3)	C42-C43	1.379 (4)
N9-C41	1.343 (3)	C42-C41	1.381 (4)
N8-C38	1.278 (3)	N100-C200	1.278 (8)
N8-N7	1.407 (3)	C200-C300	1.409 (13)
C7-C6	1.379 (3)		

O1-Mn1-O3	169.48 (6)	O4-C13-C14	117.5 (2)
O1-Mn1-N5	94.89 (7)	O4-C13-C12	122.8 (2)
O3-Mn1-N5	92.34 (7)	C14-C13-C12	119.7 (2)
O1-Mn1-N6	91.17 (6)	C35-C34-C33	120.2 (2)
O3-Mn1-N6	96.20 (6)	O3-C11-N3	125.5 (2)
N5-Mn1-N6	92.03 (7)	O3-C11-C12	119.0 (2)
O1-Mn1-N2	73.01 (6)	N3-C11-C12	115.6 (2)
O3-Mn1-N2	98.96 (6)	C7-C6-C5	119.3 (2)
N5-Mn1-N2	93.48 (7)	O2-C3-C4	117.5 (2)
N6-Mn1-N2	163.62 (7)	O2-C3-C2	122.9 (2)
O1-Mn1-N4	100.32 (6)	C4-C3-C2	119.6 (2)
O3-Mn1-N4	72.69 (6)	C28-C29-C30	119.3 (2)
N5-Mn1-N4	164.78 (7)	C7-C2-C3	118.4 (2)
N6-Mn1-N4	86.99 (7)	C7-C2-C1	118.74 (19)

N2-Mn1-N4	91.64 (7)	C3-C2-C1	122.8 (2)
O5 <sup>±</sup> -Mn2-O5	164.90 (9)	C17-C12-C13	118.2 (2)
O5 <sup>±</sup> -Mn2-N9	105.64 (7)	C17-C12-C11	118.9 (2)
O5-Mn2-N9	85.46 (7)	C13-C12-C11	122.8 (2)
O5 <sup>±</sup> -Mn2-N9 <sup>±</sup>	85.46 (7)	C16-C17-C12	121.7 (2)
O5-Mn2-N9 <sup>±</sup>	105.64 (7)	C36-C37-C32	121.2 (2)
N9-Mn2-N9 <sup>±</sup>	87.07 (11)	N6-C26-C27	123.2 (2)
O5 <sup>±</sup> -Mn2-N8 <sup>±</sup>	71.88 (6)	N5-C21-C22	123.0 (2)
O5-Mn2-N8 <sup>±</sup>	97.20 (7)	O1-C1-N1	125.7 (2)
N9-Mn2-N8 <sup>±</sup>	95.93 (8)	O1-C1-C2	118.79 (19)
N9 <sup>±</sup> -Mn2-N8 <sup>±</sup>	157.14 (7)	N1-C1-C2	115.46 (19)
O5 <sup>±</sup> -Mn2-N8	97.20 (7)	C48-N10-C46	116.1 (3)
O5-Mn2-N8	71.88 (6)	C15-C14-C13	120.5 (2)
N9-Mn2-N8	157.14 (7)	C31-N7-N8	112.1 (2)
N9 <sup>±</sup> -Mn2-N8	95.93 (8)	C11-N3-N4	112.50 (18)
N8 <sup>±</sup> -Mn2-N8	90.06 (11)	C10-C9-S1	107.90 (18)
C18-S3-C19	94.49 (11)	C36-C35-C34	120.6 (2)
C18-S4-C20	95.18 (11)	N6-C30-C29	122.6 (2)
C8-S2-C10	93.87 (11)	C29-C28-C27	118.9 (2)
C8-S1-C9	94.48 (12)	C14-C15-C16	120.6 (2)
C38-S5-C39	93.98 (13)	N5-C25-C24	122.5 (2)
C38-S6-C40	95.49 (13)	C21-C22-C23	118.8 (3)
C1-O1-Mn1	116.21 (14)	C50-C47-C46	119.3 (3)
C31-O5-Mn2	117.07 (14)	C24-C23-C22	119.0 (2)
C11-O3-Mn1	115.15 (14)	C9-C10-S2	107.29 (17)
C18-N4-N3	113.80 (18)	C23-C24-C25	118.8 (2)
C18-N4-Mn1	133.73 (16)	C5-C4-C3	120.8 (2)
N3-N4-Mn1	111.92 (13)	C35-C36-C37	119.7 (2)
C30-N6-C26	117.6 (2)	C37-C32-C33	118.4 (2)
C30-N6-Mn1	120.46 (15)	C37-C32-C31	118.4 (2)
C26-N6-Mn1	121.90 (15)	C33-C32-C31	123.2 (2)
C20-C19-S3	107.93 (16)	O6-C33-C34	117.2 (2)
C25-N5-C21	117.9 (2)	O6-C33-C32	122.8 (2)
C25-N5-Mn1	120.20 (16)	C34-C33-C32	120.0 (2)
C21-N5-Mn1	121.67 (16)	C47-C50-C49	118.7 (3)
C8-N2-N1	113.11 (19)	N10-C46-C47	123.1 (3)
C8-N2-Mn1	134.85 (16)	C26-C27-C28	118.4 (2)
N1-N2-Mn1	111.76 (13)	N9-C45-C44	123.2 (2)
N4-C18-S3	120.60 (17)	O5-C31-N7	125.4 (2)
N4-C18-S4	123.63 (18)	O5-C31-C32	119.4 (2)
S3-C18-S4	115.77 (13)	N7-C31-C32	115.2 (2)
C1-N1-N2	112.44 (18)	N10-C48-C49	123.0 (3)
C45-N9-C41	116.9 (2)	C4-C5-C6	120.3 (2)
C45-N9-Mn2	121.82 (17)	C45-C44-C43	118.9 (3)
C41-N9-Mn2	121.32 (17)	C50-C49-C48	119.8 (3)

C38-N8-N7	112.6 (2)	C40-C39-S5	108.3 (2)
C38-N8-Mn2	135.82 (17)	C43-C42-C41	118.5 (3)
N7-N8-Mn2	111.53 (14)	N8-C38-S6	123.52 (19)
N2-C8-S1	123.38 (18)	N8-C38-S5	121.2 (2)
N2-C8-S2	120.89 (18)	S6-C38-S5	115.28 (15)
S1-C8-S2	115.72 (13)	C42-C43-C44	118.9 (3)
C6-C7-C2	121.7 (2)	N9-C41-C42	123.6 (3)
C17-C16-C15	119.1 (2)	C39-C40-S6	108.2 (2)
C19-C20-S4	108.42 (17)	N100-C200-C300	156.1 (18)

Symmetry code: (i) -x, y, -z+1/2.

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1	0.82	1.84	2.566 (2)	146
O4-H4...N3	0.82	1.85	2.567 (2)	146
O6-H6...N7	0.82	1.85	2.575 (3)	146
C30-H30...O1	0.93	2.51	3.134 (3)	124
C45-H45...O5	0.93	2.56	3.380 (3)	156
C19-H19B...O4 <sup>1</sup>	0.97	2.43	3.383 (3)	165

Symmetry code: (i)  $\frac{1}{2}-x$ ,  $-\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ .

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination**  
for: [Na(H<sub>1.5</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]

Formula	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>5</sub> S <sub>4</sub>		
Formula Weight	548.68		
Crystal System	monoclinic		
Space group	C2	(No. 116)	
a, b, c [Angstrom]	16.6960 (16)	5.9330 (3)	13.5240 (12)
alpha, beta, gamma [deg]	90	117.804 (3)	90
V [Ang**3]	1184.99 (17)		
Z	2		
D(calc) [g/cm]	1.538		
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.46		
F(000)	568		
Crystal Size [mm]	0.14 x 0.10 x 0.08		

**Data Collection**

Temperature (K)	298	
Theta Min-Max [Deg]	1.7, 27.5	
Dataset	-21:21 ; -6:7 ; -13:17	
Tot., Uniq. Data, R(int)	3660, 2463, 0.050	
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2083	

**Refinement**

Nref, Npar	2463, 161	
R, wR2, S	0.046, 0.109, 1.02	
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.43, 0.33	

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: [Na(H<sub>1.5</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ue
s1	0.84165 (6)	1.79284 (16)	0.76022 (7)	0.0334 (3)
S2	0.83261 (7)	2.09008 (18)	0.57892 (8)	0.0391 (3)
Na1	1.00000	1.7066 (3)	0.50000	0.0329 (7)
O1	1.06170 (17)	1.4470 (4)	0.64455 (19)	0.0323 (8)
O2	1.00013 (18)	1.3631 (4)	0.90876 (19)	0.0348 (8)
O3	1.00000	2.0796 (7)	0.50000	0.0579 (16)
N1	0.98303 (18)	1.5730 (5)	0.7319 (2)	0.0246 (8)
N2	0.94335 (18)	1.7406 (5)	0.6537 (2)	0.0265 (9)
C1	1.0418 (2)	1.4297 (6)	0.7232 (3)	0.0262 (11)
C2	1.0807 (2)	1.2534 (6)	0.8087 (3)	0.0250 (9)
C3	1.0574 (2)	1.2235 (6)	0.8966 (3)	0.0283 (10)
C4	1.0962 (3)	1.0406 (7)	0.9693 (3)	0.0400 (14)
C5	1.1562 (3)	0.8972 (7)	0.9594 (3)	0.0400 (11)
C6	1.1808 (3)	0.9296 (7)	0.8750 (3)	0.0378 (12)
C7	1.1422 (2)	1.1037 (7)	0.8008 (3)	0.0325 (11)
C8	0.8820 (2)	1.8552 (6)	0.6637 (3)	0.0263 (10)
C9	0.7802 (3)	2.0555 (7)	0.7383 (3)	0.0405 (12)
C10	0.7425 (3)	2.1173 (8)	0.6171 (3)	0.0457 (14)

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Na(H<sub>1.5</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
H1	0.975 (3)	1.555 (7)	0.796 (2)	0.0490*	
H2	0.99190	1.37340	0.96780	0.0490*	0.500
H3	0.971 (3)	2.174 (6)	0.436 (2)	0.0490*	
H4	1.08020	1.01560	1.02730	0.0480*	
H5	1.18130	0.77510	1.01020	0.0480*	
H6	1.22360	0.83260	0.86890	0.0450*	
H7	1.15790	1.12320	0.74220	0.0390*	
H9A	0.73050	2.03740	0.75810	0.0480*	
H9B	0.82130	2.17560	0.78580	0.0480*	
H10A	0.71960	2.27410	0.60500	0.0550*	
H10B	0.69170	2.01570	0.57060	0.0550*	

=====  
**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters**  
**for: [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub> · Py · H<sub>2</sub>O**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S1	0.0377 (5)	0.0384 (5)	0.0321 (5)	0.0081 (4)	0.0230 (4)	0.0031 (4)
S2	0.0469 (6)	0.0352 (5)	0.0357 (5)	0.0120 (5)	0.0197 (4)	0.0098 (4)
Na1	0.0467 (12)	0.0279 (11)	0.0330 (11)	0.0000	0.0261 (10)	0.0000
O1	0.0438 (15)	0.0338 (15)	0.0300 (13)	0.0070 (12)	0.0263 (12)	0.0026 (11)
O2	0.0458 (15)	0.0406 (15)	0.0280 (13)	0.0155 (13)	0.0256 (12)	0.0074 (11)
O3	0.116 (4)	0.028 (2)	0.040 (2)	0.0000	0.045 (3)	0.0000
N1	0.0290 (15)	0.0279 (15)	0.0194 (13)	0.0020 (13)	0.0134 (12)	0.0017 (12)
N2	0.0318 (15)	0.0271 (16)	0.0228 (14)	0.0029 (13)	0.0145 (12)	0.0029 (11)
C1	0.0297 (18)	0.028 (2)	0.0251 (17)	-0.0011 (15)	0.0164 (15)	-0.0028 (14)
C2	0.0245 (15)	0.0280 (19)	0.0216 (14)	-0.0003 (14)	0.0099 (12)	-0.0049 (13)
C3	0.0312 (18)	0.032 (2)	0.0208 (16)	0.0039 (15)	0.0115 (14)	0.0002 (13)
C4	0.047 (2)	0.042 (3)	0.030 (2)	0.0081 (18)	0.0171 (18)	0.0054 (16)
C5	0.045 (2)	0.035 (2)	0.0299 (19)	0.0117 (18)	0.0089 (18)	0.0065 (17)
C6	0.036 (2)	0.034 (2)	0.038 (2)	0.0111 (18)	0.0127 (17)	-0.0029 (17)
C7	0.0334 (19)	0.036 (2)	0.0324 (18)	-0.0012 (17)	0.0190 (16)	-0.0049 (17)
C8	0.0287 (18)	0.031 (2)	0.0195 (16)	-0.0009 (14)	0.0114 (14)	0.0004 (13)
C9	0.038 (2)	0.044 (2)	0.044 (2)	0.0083 (18)	0.0230 (18)	-0.0035 (18)
C10	0.040 (2)	0.047 (3)	0.045 (2)	0.022 (2)	0.0156 (18)	0.003 (2)

=====  
**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [Na(H<sub>1.5</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**

S1-C8	1.765 (4)	N1-H1	0.94 (3)
S1-C9	1.813 (5)	C1-C2	1.467 (5)
S2-C8	1.748 (4)	C2-C3	1.424 (5)
S2-C10	1.811 (5)	C2-C7	1.399 (5)
Na1-O1	2.319 (3)	C3-C4	1.404 (5)
Na1-O3	2.213 (5)	C4-C5	1.368 (7)
Na1-N2	2.663 (3)	C5-C6	1.395 (6)
Na1-O1 <sup>i</sup>	2.319 (3)	C6-C7	1.373 (6)
Na1-N2 <sup>i</sup>	2.663 (3)	C9-C10	1.502 (5)
O1-C1	1.258 (5)	C4-H4	0.9500
O2-C3	1.332 (5)	C5-H5	0.9500
O2-H2	0.8700	C6-H6	0.9500
O3-H3 <sup>i</sup>	0.95 (3)	C7-H7	0.9500
O3-H3	0.95 (3)	C9-H9A	0.9900
N1-N2	1.376 (4)	C9-H9B	0.9900
N1-C1	1.344 (5)	C10-H10A	0.9900
N2-C8	1.288 (5)	C10-H10B	0.9900
S1···N1	2.875 (3)	C3···H2 <sup>ix</sup>	2.5000
S1···C4 <sup>ii</sup>	3.616 (4)	C4···H9B <sup>xii</sup>	3.0400



S2···C10 <sup>iii</sup>	3.656 (4)	C4···H2 <sup>ix</sup>	2.8200
S2···O3	3.4258 (13)	C4···H4 <sup>ix</sup>	2.9700
S1···H1	2.49 (5)	C6···H5 <sup>xiii</sup>	2.9300
S1···H7 <sup>iv</sup>	3.1300	C7···H5 <sup>xiii</sup>	3.0400
S1···H4 <sup>ii</sup>	2.8700	C7···H3 <sup>viii</sup>	2.89 (3)
S2···H10A <sup>iii</sup>	2.9000	C9···H6 <sup>xiv</sup>	2.8800
S2···H10B <sup>v</sup>	3.1400	C9···H4 <sup>ii</sup>	2.9400
Na1···C10 <sup>vi</sup>	3.633 (5)	H1···S1	2.49 (5)
Na1···C10 <sup>iii</sup>	3.633 (5)	H1···O2	1.79 (3)
Na1···H10B <sup>vi</sup>	3.1000	H1···C3	2.42 (4)
Na1···H10B <sup>iii</sup>	3.1000	H1···H2	2.4600
O1···O3 <sup>vii</sup>	2.785 (4)	H2···H1	2.4600
O1···N2	2.680 (4)	H2···H4	2.4900
O1···C9 <sup>vi</sup>	3.319 (6)	H2···O2 <sup>ix</sup>	1.6100
O1···O3 <sup>viii</sup>	2.785 (4)	H2···C3 <sup>ix</sup>	2.5000
O1···C10 <sup>vi</sup>	3.364 (6)	H2···C4 <sup>ix</sup>	2.8200
O2···C4 <sup>ix</sup>	3.383 (5)	H2···H4 <sup>ix</sup>	2.4600
O2···N1	2.592 (4)	H3···O1 <sup>xi</sup>	1.89 (3)
O2···C3 <sup>ix</sup>	3.301 (5)	H3···C1 <sup>xi</sup>	2.56 (3)
O2···O2 <sup>ix</sup>	2.470 (4)	H3···C2 <sup>xi</sup>	3.04 (3)
O3···O1 <sup>x</sup>	2.785 (4)	H3···C7 <sup>xi</sup>	2.89 (3)
O3···S2 <sup>i</sup>	3.4258 (13)	H3···H7 <sup>xi</sup>	2.3900
O3···O1 <sup>xi</sup>	2.785 (4)	H4···H2	2.4900
O3···S2	3.4258 (13)	H4···S1 <sup>xii</sup>	2.8700
O1···H7	2.4600	H4···O2 <sup>ix</sup>	2.8100
O1···H10B <sup>vi</sup>	2.8100	H4···C4 <sup>ix</sup>	2.9700
O1···H3 <sup>viii</sup>	1.89 (3)	H4···C9 <sup>xii</sup>	2.9400
O1···H9A <sup>vi</sup>	2.5600	H4···H2 <sup>ix</sup>	2.4600
O2···H2 <sup>ix</sup>	1.6100	H4···H4 <sup>ix</sup>	2.4200
O2···H9B <sup>vii</sup>	2.8800	H4···H9B <sup>xii</sup>	2.4700
O2···H4 <sup>ix</sup>	2.8100	H5···C6 <sup>xv</sup>	2.9300
O2···H1	1.79 (3)	H5···C7 <sup>xv</sup>	3.0400
N1···S1	2.875 (3)	H6···C9 <sup>xvi</sup>	2.8800
N1···O1	2.264 (4)	H6···H9A <sup>xvi</sup>	2.3400
N1···O2	2.592 (4)	H6···H9B <sup>xvi</sup>	2.5500
N2···O1	2.680 (4)	H7···O1	2.4600
C3···O2 <sup>ix</sup>	3.301 (5)	H7···H3 <sup>viii</sup>	2.3900
C4···O2 <sup>ix</sup>	3.383 (5)	H7···S1 <sup>vi</sup>	3.1300
C4···S1 <sup>xii</sup>	3.616 (4)	H9A···O1 <sup>iv</sup>	2.5600
C4···C9 <sup>xii</sup>	3.506 (5)	H9A···C1 <sup>iv</sup>	3.0300
C9···O1 <sup>iv</sup>	3.319 (6)	H9A···H6 <sup>xiv</sup>	2.3400
C9···C4 <sup>ii</sup>	3.506 (5)	H9B···O2 <sup>x</sup>	2.8800
C10···O1 <sup>iv</sup>	3.364 (6)	H9B···C4 <sup>ii</sup>	3.0400
C10···Na1 <sup>iv</sup>	3.633 (5)	H9B···H4 <sup>ii</sup>	2.4700
C10···Na1 <sup>v</sup>	3.633 (5)	H9B···H6 <sup>xiv</sup>	2.5500

C10···S2 <sup>v</sup>	3.656 (4)	H10A···S2 <sup>v</sup>	2.9000
C1···H9A <sup>vi</sup>	3.0300	H10B···Na1 <sup>iv</sup>	3.1000
C1···H3 <sup>viii</sup>	2.56 (3)	H10B···O1 <sup>iv</sup>	2.8100
C2···H3 <sup>viii</sup>	3.04 (3)	H10B···S2 <sup>iii</sup>	3.1400
C3···H1	2.42 (4)	H10B···Na1 <sup>v</sup>	3.1000
C8-S1-C9	94.65 (19)	O2-C3-C2	121.1 (3)
C8-S2-C10	94.85 (19)	O2-C3-C4	121.2 (4)
O1-Na1-O3	131.63 (7)	C3-C4-C5	122.2 (4)
O1-Na1-N2	64.66 (9)	C4-C5-C6	120.2 (4)
O1-Na1-O1 <sup>i</sup>	96.75 (10)	C5-C6-C7	119.0 (4)
O1-Na1-N2 <sup>i</sup>	121.91 (11)	C2-C7-C6	122.2 (4)
O3-Na1-N2	85.66 (7)	S1-C8-S2	115.2 (2)
O1 <sup>i</sup> -Na1-O3	131.63 (7)	S1-C8-N2	124.3 (3)
O3-Na1-N2 <sup>i</sup>	85.66 (7)	S2-C8-N2	120.5 (3)
O1 <sup>i</sup> -Na1-N2	121.91 (11)	S1-C9-C10	107.8 (3)
N2-Na1-N2 <sup>i</sup>	171.31 (12)	S2-C10-C9	108.0 (3)
O1 <sup>i</sup> -Na1-N2 <sup>i</sup>	64.66 (9)	C3-C4-H4	119.00
Na1-O1-C1	125.3 (2)	C5-C4-H4	119.00
C3-O2-H2	126.00	C4-C5-H5	120.00
Na1-O3-H3	126.0 (19)	C6-C5-H5	120.00
Na1-O3-H3 <sup>i</sup>	126.0 (19)	C5-C6-H6	121.00
H3-O3-H3 <sup>i</sup>	108 (3)	C7-C6-H6	120.00
N2-N1-C1	120.0 (3)	C2-C7-H7	119.00
Na1-N2-N1	109.1 (2)	C6-C7-H7	119.00
Na1-N2-C8	135.4 (2)	S1-C9-H9A	110.00
N1-N2-C8	115.0 (3)	S1-C9-H9B	110.00
C1-N1-H1	116 (3)	C10-C9-H9A	110.00
N2-N1-H1	124 (3)	C10-C9-H9B	110.00
N1-C1-C2	117.1 (3)	H9A-C9-H9B	109.00
O1-C1-N1	120.9 (3)	S2-C10-H10A	110.00
O1-C1-C2	122.0 (3)	S2-C10-H10B	110.00
C1-C2-C7	117.6 (3)	C9-C10-H10A	110.00
C3-C2-C7	118.7 (3)	C9-C10-H10B	110.00
C1-C2-C3	123.6 (3)	H10A-C10-H10B	108.00
C2-C3-C4	117.7 (4)		
C9-S1-C8-S2	-10.9 (2)	N2-N1-C1-C2	-179.3 (3)
C9-S1-C8-N2	169.0 (3)	Na1-N2-C8-S2	-16.2 (5)
C8-S1-C9-C10	35.5 (4)	Na1-N2-C8-S1	163.86 (19)
C10-S2-C8-N2	168.3 (3)	N1-N2-C8-S1	-5.8 (4)
C8-S2-C10-C9	36.1 (3)	N1-N2-C8-S2	174.1 (2)
C10-S2-C8-S1	-11.7 (2)	O1-C1-C2-C7	0.6 (5)
O1-Na1-N2-N1	-1.85 (19)	N1-C1-C2-C7	-179.8 (3)
N2 <sup>i</sup> -Na1-O1-C1	176.0 (3)	O1-C1-C2-C3	-177.7 (3)

O3-Na1-N2-C8	47.4 (3)	N1-C1-C2-C3	2.0 (5)
O1-Na1-N2-C8	-171.9 (4)	C1-C2-C3-C4	176.7 (4)
O3-Na1-N2-N1	-142.5 (2)	C1-C2-C3-O2	-2.7 (6)
O1 <sup>i</sup> -Na1-N2-C8	-90.1 (4)	C3-C2-C7-C6	-0.1 (6)
O1 <sup>i</sup> -Na1-O1-C1	-119.8 (3)	C7-C2-C3-O2	179.1 (3)
O3-Na1-O1-C1	60.2 (3)	C7-C2-C3-C4	-1.5 (5)
N2-Na1-O1-C1	2.4 (3)	C1-C2-C7-C6	-178.4 (4)
O1 <sup>i</sup> -Na1-N2-N1	80.0 (2)	C2-C3-C4-C5	1.6 (6)
Na1-O1-C1-C2	177.0 (2)	O2-C3-C4-C5	-179.0 (4)
Na1-O1-C1-N1	-2.7 (5)	C3-C4-C5-C6	-0.1 (7)
N2-N1-C1-O1	0.4 (5)	C4-C5-C6-C7	-1.6 (6)
C1-N1-N2-C8	173.9 (3)	C5-C6-C7-C2	1.7 (6)
C1-N1-N2-Na1	1.5 (4)	S1-C9-C10-S2	-48.0 (4)

Symmetry codes: (i)  $-x+2, y, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1$ ; (iv)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (v)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1$ ; (vi)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $-x+2, y-1, -z+1$ ; (ix)  $-x+2, y, -z+2$ ; (x)  $x, y+1, z$ ; (xi)  $-x+2, y+1, -z+1$ ; (xii)  $-x+2, y-1, -z+2$ ; (xiii)  $-x+5/2, y+1/2, -z+2$ ; (xiv)  $x-1/2, y+3/2, z$ ; (xv)  $-x+5/2, y-1/2, -z+2$ ; (xvi)  $x+1/2, y-3/2, z$ .

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)  
for: [Na(H<sub>1.5</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**

<i>D-H</i> ··· <i>A</i>	<i>D-H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D-H</i> ··· <i>A</i>
N1-H1···S1	0.94 (3)	2.49 (5)	2.875 (3)	105 (3)
N1-H1···O2	0.94 (3)	1.79 (3)	2.592 (4)	141 (4)
O2-H2···O2 <sup>ix</sup>	0.8700	1.6100	2.470 (4)	166.00
O3-H3···O1 <sup>xi</sup>	0.95 (3)	1.89 (3)	2.785 (4)	157 (3)
C4-H4···S1 <sup>xii</sup>	0.95	2.87	3.616 (4)	137
C7-H7···O1	0.95	2.46	2.788 (5)	100
C9-H9A···O1 <sup>iv</sup>	0.99	2.56	3.319 (6)	133

Symmetry codes: (iv)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (ix)  $-x+2, y, -z+2$ ; (xi)  $-x+2, y+1, -z+1$ ;  
(xii)  $-x+2, y-1, -z+2$ .

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)**

Formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> CdN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub>		
Formula Weight	683.11		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	8.8300 (2)	25.2800 (7)	14.6750 (3)
alpha, beta, gamma [deg]	90	124.308 (2)	90
V [Ang**3]	2705.86 (11)		
Z	4		
D(calc) [g/cm]	1.677		
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.16		
F(000)	1384		
Crystal Size [mm]	0.09	× 0.07	× 0.06

**Data Collection**

Temperature (K)	173
Theta Min-Max [Deg]	2.8, 25.0
Dataset	-10:10 ; -30:26 ; -17:17
Tot., Uniq. Data, R(int)	20305, 4779, 0.145
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	3856

**Refinement**

Nref, Npar	4779, 340
R, wR2, S	0.046, 0.129, 1.02
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.62, 1.29

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
Cd1	0.06769 (4)	0.036756 (11)	0.17682 (2)	0.02408 (14)
S1	0.32695 (15)	0.15147 (4)	0.35315 (9)	0.0337 (3)
S3	-0.34783 (17)	0.18944 (5)	0.07150 (11)	0.0415 (3)
S2	0.67748 (16)	0.09356 (5)	0.49410 (10)	0.0419 (3)
S4	-0.25648 (16)	0.10590 (5)	0.23575 (9)	0.0349 (3)
C4	0.7971 (6)	-0.13045 (18)	0.4408 (3)	0.0329 (10)
H4	0.9191	-0.1312	0.5048	0.039*
O1	0.2278 (4)	-0.03770 (11)	0.2069 (3)	0.0346 (7)
N3	-0.0755 (4)	0.14773 (13)	0.0562 (3)	0.0246 (7)
C10	0.6855 (7)	0.1642 (2)	0.5187 (5)	0.0557 (14)
N2	0.3663 (4)	0.05030 (13)	0.3257 (3)	0.0251 (7)
O5	-0.1894 (4)	-0.00797 (12)	0.0415 (2)	0.0316 (7)
O6	0.0053 (4)	0.01281 (12)	0.3029 (2)	0.0332 (7)
O2	0.7669 (4)	-0.04305 (11)	0.4858 (2)	0.0327 (7)

C19	-0.4581 (7)	0.1945 (2)	0.1437 (4)	0.0446 (12)
C18	-0.2153 (5)	0.13466 (16)	0.1425 (3)	0.0255 (9)
O3	0.1002 (4)	0.08106 (11)	0.0524 (2)	0.0270 (6)
C11	0.0218 (5)	0.12628 (16)	0.0231 (3)	0.0241 (9)
N4	-0.0933 (4)	0.11599 (13)	0.1287 (3)	0.0233 (7)
C3	0.6921 (5)	-0.08521 (16)	0.4170 (3)	0.0262 (9)
N1	0.4768 (4)	0.00588 (13)	0.3557 (3)	0.0259 (8)
C2	0.5112 (6)	-0.08353 (16)	0.3213 (3)	0.0277 (9)
C1	0.3927 (6)	-0.03581 (16)	0.2899 (4)	0.0264 (9)
C7	0.4454 (6)	-0.12869 (17)	0.2540 (3)	0.0307 (10)
C5	0.7276 (6)	-0.17474 (17)	0.3728 (4)	0.0333 (10)
C8	0.4465 (5)	0.09174 (17)	0.3839 (3)	0.0258 (9)
C6	0.5499 (6)	-0.17293 (17)	0.2778 (4)	0.0339 (10)
O4	-0.0995 (4)	0.23761 (12)	-0.0313 (3)	0.0411 (8)
C14	0.0135 (6)	0.24419 (18)	-0.1425 (4)	0.0376 (11)
C13	-0.0149 (5)	0.21355 (16)	-0.0735 (3)	0.0283 (9)
C12	0.0437 (5)	0.16088 (16)	-0.0514 (3)	0.0258 (9)
C17	0.1226 (6)	0.14021 (18)	-0.1035 (4)	0.0354 (11)
C9	0.5008 (8)	0.1826 (2)	0.4808 (5)	0.0588 (15)
C15	0.0929 (6)	0.22241 (19)	-0.1914 (4)	0.0375 (11)
C16	0.1462 (6)	0.1702 (2)	-0.1728 (4)	0.0406 (11)
C20	-0.4740 (7)	0.1396 (2)	0.1776 (4)	0.0431 (12)
C22	-0.1204 (7)	-0.0256 (2)	0.2962 (4)	0.0430 (12)
C21	-0.3495 (6)	0.0201 (2)	-0.0409 (4)	0.0460 (12)

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement  
Parameters for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]...(a)**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
H4	0.9191	-0.1312	0.5048	0.039*
H10A	0.7722	0.1717	0.5983	0.067*
H10B	0.7286	0.1830	0.4782	0.067*
H6A	0.0739	0.0314	0.3710	0.040*
H2	0.6893	-0.0185	0.4625	0.049*
H19A	-0.3848	0.2173	0.2097	0.053*

H19B	-0.5813	0.2105	0.0951	0.053*
H7	0.3237	-0.1284	0.1897	0.037*
H5	0.8002	-0.2057	0.3908	0.040*
H6	0.5014	-0.2025	0.2295	0.041*
H4A	-0.1092	0.2162	0.0090	0.062*
H14	-0.0226	0.2803	-0.1554	0.045*
H17	0.1611	0.1043	-0.0908	0.042*
H9A	0.4939	0.2215	0.4703	0.071*
H9B	0.4776	0.1747	0.5380	0.071*
H15	0.1112	0.2434	-0.2382	0.045*
H16	0.1993	0.1549	-0.2077	0.049*
H20A	-0.5730	0.1199	0.1128	0.052*
H20B	-0.5043	0.1416	0.2331	0.052*
H22A	-0.2255	-0.0290	0.2194	0.065*
H22B	-0.1629	-0.0141	0.3420	0.065*
H22C	-0.0584	-0.0598	0.3227	0.065*
H21A	-0.3983	0.0403	-0.0059	0.069*
H21B	-0.4423	-0.0051	-0.0935	0.069*
H21C	-0.3179	0.0443	-0.0799	0.069*
H5A	-0.157 (6)	-0.0308 (14)	0.015 (4)	0.042 (15)*

=====  
**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cd1	0.0244 (2)	0.0258 (2)	0.0200 (2)	0.00303 (12)	0.01130 (16)	0.00190 (11)
S1	0.0384 (6)	0.0266 (6)	0.0351 (6)	-0.0001 (5)	0.0201 (6)	-0.0050 (5)
S3	0.0448 (7)	0.0386 (7)	0.0540 (8)	0.0186 (5)	0.0357 (7)	0.0186 (6)
S2	0.0308 (6)	0.0376 (7)	0.0385 (7)	-0.0044 (5)	0.0082 (6)	-0.0073 (5)
S4	0.0385 (6)	0.0422 (7)	0.0318 (6)	0.0088 (5)	0.0246 (6)	0.0086 (5)
C4	0.030 (2)	0.044 (3)	0.025 (2)	0.009 (2)	0.015 (2)	0.010 (2)
O1	0.0226 (16)	0.0303 (18)	0.0286 (17)	0.0011 (12)	0.0010 (14)	-0.0071 (12)
N3	0.0272 (18)	0.0242 (19)	0.0235 (18)	0.0002 (14)	0.0149 (16)	0.0027 (14)
C10	0.051 (3)	0.036 (3)	0.064 (4)	-0.017 (2)	0.022 (3)	-0.018 (3)
N2	0.0246 (18)	0.0240 (19)	0.0214 (18)	-0.0015 (15)	0.0097 (16)	-0.0034 (15)

O5	0.0312 (16)	0.0325 (19)	0.0293 (17)	-0.0009 (14)	0.0159 (15)	-0.0071 (14)
O6	0.0323 (16)	0.0440 (19)	0.0204 (15)	-0.0062 (14)	0.0131 (14)	0.0016 (13)
O2	0.0251 (16)	0.0355 (18)	0.0215 (16)	0.0016 (12)	0.0033 (14)	-0.0032 (12)
C19	0.042 (3)	0.048 (3)	0.058 (3)	0.011 (2)	0.036 (3)	0.006 (3)
C18	0.026 (2)	0.025 (2)	0.020 (2)	-0.0003 (17)	0.0091 (18)	0.0012 (17)
O3	0.0301 (15)	0.0294 (17)	0.0239 (15)	0.0056 (13)	0.0166 (13)	0.0026 (12)
C11	0.023 (2)	0.027 (2)	0.019 (2)	0.0006 (18)	0.0099 (18)	0.0014 (17)
N4	0.0232 (17)	0.0263 (19)	0.0204 (17)	0.0021 (14)	0.0122 (15)	0.0028 (14)
C3	0.028 (2)	0.031 (2)	0.021 (2)	-0.0008 (18)	0.0141 (19)	0.0032 (17)
N1	0.0228 (17)	0.025 (2)	0.0218 (17)	0.0032 (15)	0.0076 (15)	0.0000 (15)
C2	0.030 (2)	0.027 (2)	0.025 (2)	0.0010 (18)	0.015 (2)	0.0003 (18)
C1	0.028 (2)	0.029 (3)	0.021 (2)	-0.0012 (17)	0.0132 (19)	-0.0010 (17)
C7	0.034 (2)	0.027 (2)	0.028 (2)	0.0041 (19)	0.015 (2)	0.0019 (18)
C5	0.044 (3)	0.030 (3)	0.038 (3)	0.010 (2)	0.031 (2)	0.008 (2)
C8	0.027 (2)	0.035 (3)	0.020 (2)	-0.0010 (18)	0.0165 (19)	0.0011 (18)
C6	0.041 (3)	0.032 (3)	0.035 (3)	0.003 (2)	0.025 (2)	0.001 (2)
O4	0.052 (2)	0.0339 (19)	0.054 (2)	0.0074 (15)	0.0405 (19)	0.0075 (15)
C14	0.042 (3)	0.031 (3)	0.035 (3)	-0.004 (2)	0.019 (2)	0.007 (2)
C13	0.027 (2)	0.029 (2)	0.026 (2)	-0.0041 (18)	0.0126 (19)	-0.0009 (18)
C12	0.020 (2)	0.030 (2)	0.019 (2)	-0.0049 (17)	0.0058 (18)	-0.0023 (17)
C17	0.042 (3)	0.036 (3)	0.034 (3)	0.005 (2)	0.025 (2)	0.006 (2)
C9	0.054 (3)	0.049 (4)	0.066 (4)	-0.010 (3)	0.029 (3)	-0.020 (3)
C15	0.041 (3)	0.042 (3)	0.031 (3)	-0.008 (2)	0.020 (2)	0.004 (2)
C16	0.049 (3)	0.049 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	0.029 (3)	0.000 (2)
C20	0.041 (3)	0.053 (3)	0.048 (3)	0.009 (2)	0.032 (3)	0.008 (2)
C22	0.046 (3)	0.051 (3)	0.033 (3)	-0.003 (2)	0.023 (2)	0.006 (2)
C21	0.033 (3)	0.058 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	0.011 (2)	-0.009 (2)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
for: **[Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)**

Cd1-O1	2.243 (3)	C18-N4	1.293 (5)
Cd1-O6	2.290 (3)	O3-C11	1.279 (5)
Cd1-O3	2.294 (3)	C11-C12	1.496 (5)
Cd1-O5	2.301 (3)	C3-C2	1.413 (6)

Cd1-N2	2.313 (3)	N1-C1	1.337 (5)
Cd1-N4	2.324 (3)	C2-C7	1.403 (6)
S1-C8	1.750 (4)	C2-C1	1.489 (6)
S1-C9	1.801 (6)	C7-C6	1.364 (6)
S3-C18	1.732 (4)	C7-H7	0.9500
S3-C19	1.803 (5)	C5-C6	1.394 (6)
S2-C8	1.749 (4)	C5-H5	0.9500
S2-C10	1.815 (5)	C6-H6	0.9500
S4-C18	1.759 (4)	O4-C13	1.354 (5)
S4-C20	1.816 (5)	O4-H4A	0.8400
C4-C3	1.387 (6)	C14-C15	1.369 (6)
C4-C5	1.391 (6)	C14-C13	1.405 (6)
C4-H4	0.9500	C14-H14	0.9500
O1-C1	1.268 (5)	C13-C12	1.399 (6)
N3-C11	1.319 (5)	C12-C17	1.393 (6)
N3-N4	1.410 (4)	C17-C16	1.375 (6)
C10-C9	1.472 (8)	C17-H17	0.9500
C10-H10A	0.9900	C9-H9A	0.9900
C10-H10B	0.9900	C9-H9B	0.9900
N2-C8	1.283 (5)	C15-C16	1.376 (7)
N2-N1	1.387 (5)	C15-H15	0.9500
O5-C21	1.427 (5)	C16-H16	0.9500
O5-H5A	0.833 (10)	C20-H20A	0.9900
O6-C22	1.435 (5)	C20-H20B	0.9900
O6-H6A	0.9500	C22-H22A	0.9800
O2-C3	1.356 (5)	C22-H22B	0.9800
O2-H2	0.8400	C22-H22C	0.9800
C19-C20	1.508 (7)	C21-H21A	0.9800
C19-H19A	0.9900	C21-H21B	0.9800
C19-H19B	0.9900	C21-H21C	0.9800
O1-Cd1-O6	91.80 (11)	C7-C2-C1	120.1 (4)
O1-Cd1-O3	102.62 (11)	C3-C2-C1	122.3 (4)
O6-Cd1-O3	165.32 (11)	O1-C1-N1	126.4 (4)



O1-Cd1-O5	87.90 (10)	O1-C1-C2	119.5 (4)
O6-Cd1-O5	89.85 (10)	N1-C1-C2	114.1 (4)
O3-Cd1-O5	93.35 (10)	C6-C7-C2	122.3 (4)
O1-Cd1-N2	71.46 (11)	C6-C7-H7	118.8
O6-Cd1-N2	86.64 (11)	C2-C7-H7	118.8
O3-Cd1-N2	95.29 (11)	C4-C5-C6	118.9 (4)
O5-Cd1-N2	158.91 (11)	C4-C5-H5	120.5
O1-Cd1-N4	173.06 (11)	C6-C5-H5	120.5
O6-Cd1-N4	95.10 (11)	N2-C8-S2	123.7 (3)
O3-Cd1-N4	70.53 (10)	N2-C8-S1	120.4 (3)
O5-Cd1-N4	91.39 (11)	S2-C8-S1	115.8 (2)
N2-Cd1-N4	109.63 (11)	C7-C6-C5	120.0 (4)
C8-S1-C9	94.2 (2)	C7-C6-H6	120.0
C18-S3-C19	96.3 (2)	C5-C6-H6	120.0
C8-S2-C10	96.0 (2)	C13-O4-H4A	109.5
C18-S4-C20	93.9 (2)	C15-C14-C13	120.5 (4)
C3-C4-C5	121.4 (4)	C15-C14-H14	119.7
C3-C4-H4	119.3	C13-C14-H14	119.7
C5-C4-H4	119.3	O4-C13-C12	123.3 (4)
C1-O1-Cd1	114.4 (2)	O4-C13-C14	116.8 (4)
C11-N3-N4	114.6 (3)	C12-C13-C14	119.9 (4)
C9-C10-S2	109.0 (4)	C17-C12-C13	117.7 (4)
C9-C10-H10A	109.9	C17-C12-C11	119.5 (4)
S2-C10-H10A	109.9	C13-C12-C11	122.8 (4)
C9-C10-H10B	109.9	C16-C17-C12	122.0 (4)
S2-C10-H10B	109.9	C16-C17-H17	119.0
H10A-C10-H10B	108.3	C12-C17-H17	119.0
C8-N2-N1	115.1 (3)	C10-C9-S1	111.6 (4)
C8-N2-Cd1	131.1 (3)	C10-C9-H9A	109.3
N1-N2-Cd1	113.8 (2)	S1-C9-H9A	109.3
C21-O5-Cd1	120.7 (3)	C10-C9-H9B	109.3
C21-O5-H5A	113 (3)	S1-C9-H9B	109.3
Cd1-O5-H5A	108 (3)	H9A-C9-H9B	108.0
C22-O6-Cd1	130.7 (3)	C14-C15-C16	120.0 (4)

C22-O6-H6A	114.6	C14-C15-H15	120.0
Cd1-O6-H6A	114.6	C16-C15-H15	120.0
C3-O2-H2	109.5	C17-C16-C15	119.9 (4)
C20-C19-S3	108.1 (3)	C17-C16-H16	120.1
C20-C19-H19A	110.1	C15-C16-H16	120.1
S3-C19-H19A	110.1	C19-C20-S4	108.5 (3)
C20-C19-H19B	110.1	C19-C20-H20A	110.0
S3-C19-H19B	110.1	S4-C20-H20A	110.0
H19A-C19-H19B	108.4	C19-C20-H20B	110.0
N4-C18-S3	122.5 (3)	S4-C20-H20B	110.0
N4-C18-S4	121.8 (3)	H20A-C20-H20B	108.4
S3-C18-S4	115.6 (2)	O6-C22-H22A	109.5
C11-O3-Cd1	114.6 (2)	O6-C22-H22B	109.5
O3-C11-N3	125.9 (3)	H22A-C22-H22B	109.5
O3-C11-C12	120.0 (3)	O6-C22-H22C	109.5
N3-C11-C12	114.1 (3)	H22A-C22-H22C	109.5
C18-N4-N3	111.6 (3)	H22B-C22-H22C	109.5
C18-N4-Cd1	133.5 (3)	O5-C21-H21A	109.5
N3-N4-Cd1	114.3 (2)	O5-C21-H21B	109.5
O2-C3-C4	119.0 (4)	H21A-C21-H21B	109.5
O2-C3-C2	121.3 (4)	O5-C21-H21C	109.5
C4-C3-C2	119.7 (4)	H21A-C21-H21C	109.5
C1-N1-N2	113.8 (3)	H21B-C21-H21C	109.5
C7-C2-C3	117.6 (4)		
O6-Cd1-O1-C1	-83.0 (3)	O6-Cd1-N4-N3	174.1 (2)
O3-Cd1-O1-C1	94.2 (3)	O3-Cd1-N4-N3	-2.9 (2)
O5-Cd1-O1-C1	-172.8 (3)	O5-Cd1-N4-N3	-95.9 (2)
N2-Cd1-O1-C1	2.8 (3)	N2-Cd1-N4-N3	85.9 (2)
N4-Cd1-O1-C1	103.0 (9)	C5-C4-C3-O2	-179.7 (4)
C8-S2-C10-C9	26.5 (4)	C5-C4-C3-C2	-0.6 (6)
O1-Cd1-N2-C8	176.1 (4)	C8-N2-N1-C1	-176.4 (4)
O6-Cd1-N2-C8	-90.8 (4)	Cd1-N2-N1-C1	2.9 (4)
O3-Cd1-N2-C8	74.6 (4)	O2-C3-C2-C7	179.3 (3)

O5-Cd1-N2-C8	-171.7 (3)	C4-C3-C2-C7	0.2 (6)
N4-Cd1-N2-C8	3.4 (4)	O2-C3-C2-C1	0.3 (6)
O1-Cd1-N2-N1	-3.0 (2)	C4-C3-C2-C1	-178.7 (4)
O6-Cd1-N2-N1	90.0 (2)	Cd1-O1-C1-N1	-2.5 (5)
O3-Cd1-N2-N1	-104.6 (2)	Cd1-O1-C1-C2	177.5 (3)
O5-Cd1-N2-N1	9.2 (5)	N2-N1-C1-O1	-0.4 (6)
N4-Cd1-N2-N1	-175.8 (2)	N2-N1-C1-C2	179.6 (3)
O1-Cd1-O5-C21	-161.8 (3)	C7-C2-C1-O1	5.4 (6)
O6-Cd1-O5-C21	106.4 (3)	C3-C2-C1-O1	-175.7 (4)
O3-Cd1-O5-C21	-59.2 (3)	C7-C2-C1-N1	-174.6 (4)
N2-Cd1-O5-C21	-173.3 (3)	C3-C2-C1-N1	4.3 (6)
N4-Cd1-O5-C21	11.3 (3)	C3-C2-C7-C6	-0.5 (6)
O1-Cd1-O6-C22	-74.9 (4)	C1-C2-C7-C6	178.4 (4)
O3-Cd1-O6-C22	115.8 (5)	C3-C4-C5-C6	1.3 (6)
O5-Cd1-O6-C22	13.0 (4)	N1-N2-C8-S2	-0.4 (5)
N2-Cd1-O6-C22	-146.2 (4)	Cd1-N2-C8-S2	-179.60 (18)
N4-Cd1-O6-C22	104.4 (4)	N1-N2-C8-S1	177.9 (3)
C18-S3-C19-C20	-30.8 (4)	Cd1-N2-C8-S1	-1.3 (5)
C19-S3-C18-N4	-174.1 (4)	C10-S2-C8-N2	174.1 (4)
C19-S3-C18-S4	5.6 (3)	C10-S2-C8-S1	-4.3 (3)
C20-S4-C18-N4	-164.3 (4)	C9-S1-C8-N2	167.5 (4)
C20-S4-C18-S3	15.9 (3)	C9-S1-C8-S2	-14.1 (3)
O1-Cd1-O3-C11	-178.8 (2)	C2-C7-C6-C5	1.2 (6)
O6-Cd1-O3-C11	-9.7 (5)	C4-C5-C6-C7	-1.5 (6)
O5-Cd1-O3-C11	92.6 (3)	C15-C14-C13-O4	-177.9 (4)
N2-Cd1-O3-C11	-106.7 (3)	C15-C14-C13-C12	2.1 (7)
N4-Cd1-O3-C11	2.3 (2)	O4-C13-C12-C17	177.5 (4)
Cd1-O3-C11-N3	-1.5 (5)	C14-C13-C12-C17	-2.5 (6)
Cd1-O3-C11-C12	175.7 (3)	O4-C13-C12-C11	-1.3 (6)
N4-N3-C11-O3	-1.2 (6)	C14-C13-C12-C11	178.6 (4)
N4-N3-C11-C12	-178.5 (3)	O3-C11-C12-C17	10.9 (6)
S3-C18-N4-N3	4.1 (5)	N3-C11-C12-C17	-171.5 (4)
S4-C18-N4-N3	-175.7 (3)	O3-C11-C12-C13	-170.3 (4)
S3-C18-N4-Cd1	-165.5 (2)	N3-C11-C12-C13	7.2 (5)

S4-C18-N4-Cd1	14.7 (5)	C13-C12-C17-C16	1.2 (6)
C11-N3-N4-C18	-168.6 (3)	C11-C12-C17-C16	-179.9 (4)
C11-N3-N4-Cd1	3.2 (4)	S2-C10-C9-S1	-40.2 (5)
O1-Cd1-N4-C18	157.5 (8)	C8-S1-C9-C10	33.1 (4)
O6-Cd1-N4-C18	-16.5 (4)	C13-C14-C15-C16	-0.2 (7)
O3-Cd1-N4-C18	166.5 (4)	C12-C17-C16-C15	0.6 (7)
O5-Cd1-N4-C18	73.5 (4)	C14-C15-C16-C17	-1.1 (7)
N2-Cd1-N4-C18	-104.7 (4)	S3-C19-C20-S4	45.3 (4)
O1-Cd1-N4-N3	-11.9 (10)	C18-S4-C20-C19	-36.8 (4)

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
O2-H2...S2	0.9900	2.8400	3.552 (3)	129.00
O2-H2...N1	0.9900	1.7700	2.487 (5)	127.00
O4-H4A...S4	0.8400	2.7800	3.506 (4)	146.00
O4-H4A...N3	0.8400	1.8300	2.558 (5)	144.00
O6-H6A...O2 <sup>i</sup>	0.9500	1.7800	2.689 (4)	159.00
O5-H5A...O3 <sup>ii</sup>	0.9300	1.7400	2.672 (4)	176.00
C-H...π	0.970	3.458 (5)	4.424	122.36

Symmetry codes: (i) -x+1, -y ; (ii) -x, -y, -z.

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination**  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (b)

Formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> CdN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub>		
Formula Weight	683.11		
Crystal System	Triclinic		
Space group	P <sup>-1</sup> (No. 02)		
a, b, c [Angstrom]	8.2957 (9)	12.1503 (14)	14.5116 (16)
alpha, beta, gamma [deg]	110.142 (6)	103.409 (6)	92.630 (6)
V [Ang**3]	1323.1 (3)		
Z	2		
D(calc) [g/cm]	1.715		
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.19		
F(000)	692		
Crystal Size [mm]	0.08 × 0.06 × 0.05		

**Data Collection**

Temperature (K)	173
Theta Min-Max [Deg]	2.6, 25.1
Dataset	-9:9 ; -14:14 ; -17:17
Tot., Uniq. Data, R(int)	11326, 4680 i, 0.025
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	4397

**Refinement**

Nref, Npar 4680, 342  
R, wR2, S 0.033, 0.113, 1.15  
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang<sup>3</sup>] -1.44, 1.39

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (a)**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
Cd1	0.51422 (2)	0.643835 (19)	0.904864 (15)	0.01409 (12)
S4	0.77226 (11)	0.59730 (8)	0.69946 (6)	0.0254 (2)
S3	0.55671 (12)	0.37237 (8)	0.56608 (7)	0.0271 (2)
S2	0.17589 (10)	0.96226 (8)	0.88378 (6)	0.0199 (2)
S1	0.20141 (11)	0.73583 (8)	0.72708 (6)	0.0211 (2)
O3	0.3025 (3)	0.4948 (2)	0.85477 (17)	0.0184 (5)
O1	0.5402 (3)	0.7445 (2)	1.07267 (17)	0.0187 (5)
O2	0.3193 (3)	1.0538 (2)	1.14784 (17)	0.0194 (5)
O5	0.7004 (3)	0.5422 (2)	0.97386 (18)	0.0222 (5)
O6	0.7424 (3)	0.7574 (2)	0.90598 (19)	0.0219 (5)
O4	0.1684 (4)	0.2546 (3)	0.55025 (18)	0.0383 (7)
N4	0.3585 (3)	0.4279 (2)	0.6970 (2)	0.0187 (6)
N3	0.4958 (3)	0.5184 (2)	0.7366 (2)	0.0160 (6)
N1	0.3753 (3)	0.8717 (2)	1.02139 (19)	0.0149 (5)
N2	0.3539 (3)	0.7962 (2)	0.9215 (2)	0.0139 (5)
C11	0.2725 (4)	0.4246 (3)	0.7625 (2)	0.0174 (7)
C18	0.5940 (4)	0.4989 (3)	0.6761 (2)	0.0163 (6)
C20	0.8489 (7)	0.5051 (5)	0.5985 (4)	0.069 (2)
C19	0.7307 (6)	0.4111 (5)	0.5234 (3)	0.0473 (12)
C12	0.1292 (4)	0.3267 (3)	0.7204 (3)	0.0181 (7)
C13	0.0857 (5)	0.2481 (3)	0.6191 (3)	0.0247 (8)
C14	-0.0474 (5)	0.1567 (3)	0.5850 (3)	0.0302 (9)
C15	-0.1379 (4)	0.1441 (3)	0.6504 (3)	0.0266 (8)
C16	-0.0958 (5)	0.2204 (4)	0.7501 (3)	0.0316 (9)
C17	0.0370 (4)	0.3109 (3)	0.7852 (3)	0.0274 (8)
C1	0.4696 (4)	0.8360 (3)	1.0905 (2)	0.0135 (6)
C8	0.2589 (4)	0.8295 (3)	0.8554 (2)	0.0147 (6)

C10	0.0326 (4)	0.9235 (4)	0.7586 (3)	0.0264 (8)
C9	0.1145 (4)	0.8477 (3)	0.6811 (3)	0.0243 (8)
H9	0.2025	0.8958	0.6727	0.029*
H10	0.0328	0.8104	0.6158	0.029*
C2	0.4859 (4)	0.9159 (3)	1.1974 (2)	0.0139 (6)
C7	0.5774 (4)	0.8847 (3)	1.2769 (2)	0.0173 (7)
H15	0.6247	0.8148	1.2618	0.021*
C6	0.5979 (4)	0.9563 (3)	1.3769 (2)	0.0190 (7)
H14	0.6578	0.9344	1.4289	0.023*
C5	0.5295 (4)	1.0610 (3)	1.4001 (2)	0.0169 (7)
H13	0.5449	1.1096	1.4678	0.020*
C4	0.4376 (4)	1.0941 (3)	1.3229 (2)	0.0173 (7)
H12	0.3925	1.1648	1.3388	0.021*
C3	0.4138 (4)	1.0208 (3)	1.2219 (2)	0.0152 (6)
C21	0.7554 (5)	0.4393 (3)	0.9145 (3)	0.0296 (8)
H17	0.6615	0.3785	0.8773	0.044*
H18	0.8354	0.4121	0.9583	0.044*
H16	0.8066	0.4575	0.8676	0.044*
C22	0.9109 (4)	0.7656 (3)	0.9622 (3)	0.0265 (8)
H20	0.9117	0.7529	1.0240	0.040*
H19	0.9690	0.8427	0.9782	0.040*
H21	0.9655	0.7066	0.9221	0.040*
H1	0.2642	0.3183	0.5844	0.059 (15)*
H6A	0.7390	0.8098	0.8814	0.059 (17)*
H5A	0.6882	0.5534	1.0340	0.037 (12)*
H11	0.315 (7)	0.992 (5)	1.088 (4)	0.056*

=====  
**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement  
Parameters for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (b)**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
H3A	0.8900	0.5539	0.5659	0.083*
H3B	0.9432	0.4721	0.6274	0.083*
H4A	0.7866	0.3421	0.5013	0.057*

H4B	0.6884	0.4332	0.4649	0.057*
H6	-0.0752	0.1041	0.5178	0.036*
H5	-0.2274	0.0838	0.6269	0.032*
H4	-0.1564	0.2114	0.7941	0.038*
H3	0.0652	0.3618	0.8530	0.033*
H8	-0.0714	0.8804	0.7551	0.032*
H7	0.0078	0.9946	0.7451	0.032*
H9	0.2025	0.8958	0.6727	0.029*
H10	0.0328	0.8104	0.6158	0.029*
H15	0.6247	0.8148	1.2618	0.021*
H14	0.6578	0.9344	1.4289	0.023*
H13	0.5449	1.1096	1.4678	0.020*
H12	0.3925	1.1648	1.3388	0.021*
H17	0.6615	0.3785	0.8773	0.044*
H18	0.8354	0.4121	0.9583	0.044*
H16	0.8066	0.4575	0.8676	0.044*
H20	0.9117	0.7529	1.0240	0.040*
H19	0.9690	0.8427	0.9782	0.040*
H21	0.9655	0.7066	0.9221	0.040*
H1	0.2642	0.3183	0.5844	0.059 (15) *
H6A	0.7390	0.8098	0.8814	0.059 (17) *
H5A	0.6882	0.5534	1.0340	0.037 (12) *
H11	0.315 (7)	0.992 (5)	1.088 (4)	0.056*

=====  
**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (b)**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cd1	0.01475 (16)	0.01400 (18)	0.01224 (16)	0.00070 (11)	0.00346 (10)	0.00348 (11)
S4	0.0242 (4)	0.0276 (5)	0.0186 (4)	-0.0053 (4)	0.0103 (3)	-0.0004 (4)
S3	0.0333 (5)	0.0228 (5)	0.0182 (4)	-0.0015 (4)	0.0095 (4)	-0.0021 (4)
S2	0.0241 (4)	0.0231 (5)	0.0148 (4)	0.0079 (3)	0.0044 (3)	0.0094 (3)
S1	0.0252 (4)	0.0250 (5)	0.0095 (4)	0.0027 (3)	0.0017 (3)	0.0041 (3)
O3	0.0186 (11)	0.0194 (12)	0.0151 (11)	-0.0007 (9)	0.0048 (9)	0.0039 (9)
O1	0.0264 (12)	0.0146 (12)	0.0122 (11)	0.0082 (10)	0.0027 (9)	0.0021 (9)

O2	0.0234 (12)	0.0221 (13)	0.0121 (11)	0.0076 (10)	0.0011 (9)	0.0072 (10)
O5	0.0229 (12)	0.0286 (14)	0.0198 (12)	0.0069 (10)	0.0075 (9)	0.0128 (11)
O6	0.0208 (12)	0.0197 (13)	0.0273 (13)	-0.0001(10)	0.0067 (10)	0.0111 (11)
O4	0.0469 (17)	0.0440 (17)	0.0119 (12)	-0.0256(14)	-0.0024 (11)	0.0062 (12)
N4	0.0180 (14)	0.0176 (15)	0.0168 (13)	-0.0030(11)	0.0009 (11)	0.0047 (11)
N3	0.0173 (13)	0.0133 (14)	0.0154 (13)	0.0011 (11)	0.0036 (11)	0.0035 (11)
N1	0.0182 (13)	0.0166 (14)	0.0088 (12)	0.0011 (11)	0.0027 (10)	0.0038 (11)
N2	0.0132 (13)	0.0179 (14)	0.0105 (12)	0.0022 (11)	0.0024 (10)	0.0055 (11)
C11	0.0144 (15)	0.0183 (17)	0.0187 (16)	0.0016 (13)	-0.0003 (12)	0.0087 (14)
C18	0.0203 (16)	0.0130 (16)	0.0130 (15)	0.0044 (13)	0.0022 (12)	0.0027 (13)
C20	0.068 (4)	0.058 (3)	0.064 (4)	-0.018 (3)	0.054 (3)	-0.019 (3)
C19	0.040 (2)	0.050 (3)	0.035 (2)	-0.006 (2)	0.0237 (19)	-0.012 (2)
C12	0.0143 (15)	0.0172 (17)	0.0214 (17)	0.0018 (13)	-0.0011 (12)	0.0090 (14)
C13	0.0279 (18)	0.025 (2)	0.0188 (17)	-0.0037(15)	-0.0026 (14)	0.0120 (15)
C14	0.032 (2)	0.030 (2)	0.0210 (18)	-0.0113(16)	-0.0088 (15)	0.0121 (16)
C15	0.0174 (16)	0.027 (2)	0.032 (2)	-0.0056(14)	-0.0074 (14)	0.0168 (17)
C16	0.0218 (18)	0.036 (2)	0.035 (2)	-0.0038(16)	0.0081 (16)	0.0114 (18)
C17	0.0201 (17)	0.028 (2)	0.0285 (19)	-0.0033(15)	0.0064 (14)	0.0040 (16)
C1	0.0149 (15)	0.0131 (16)	0.0128 (15)	0.0025 (12)	0.0041 (12)	0.0045 (12)
C8	0.0140 (15)	0.0198 (17)	0.0102 (14)	-0.0020(12)	0.0041 (12)	0.0054 (13)
C10	0.0238 (18)	0.038 (2)	0.0184 (17)	0.0081 (16)	0.0002 (14)	0.0147 (16)
C9	0.0223 (17)	0.037 (2)	0.0171 (16)	0.0048 (15)	0.0014 (13)	0.0166 (16)
C2	0.0133 (14)	0.0156 (16)	0.0120 (14)	-0.0012(12)	0.0014 (11)	0.0057 (13)
C7	0.0168 (15)	0.0185 (17)	0.0172 (16)	0.0018 (13)	0.0022 (12)	0.0089 (14)
C6	0.0180 (15)	0.0253 (18)	0.0135 (15)	-0.0013(13)	0.0000 (12)	0.0100 (14)
C5	0.0179 (15)	0.0170 (17)	0.0126 (15)	-0.0016(13)	0.0028 (12)	0.0026 (13)
C4	0.0169 (16)	0.0184 (17)	0.0150 (15)	0.0009 (13)	0.0045 (12)	0.0041 (13)
C3	0.0125 (14)	0.0198 (17)	0.0150 (15)	0.0001 (12)	0.0029 (12)	0.0091 (13)
C21	0.034 (2)	0.031 (2)	0.031 (2)	0.0142 (17)	0.0139 (16)	0.0152 (17)
C22	0.0219 (17)	0.028 (2)	0.0280 (19)	-0.0037(15)	0.0039 (14)	0.0103 (16)

=====



**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (b)**

Cd1-O3	2.258 (2)	C19-H4A	0.9700
Cd1-O1	2.270 (2)	C19-H4B	0.9700
Cd1-O6	2.285 (2)	C12-C17	1.397 (5)
Cd1-O5	2.286 (2)	C12-C13	1.400 (5)
Cd1-N2	2.306 (3)	C13-C14	1.397 (5)
Cd1-N3	2.356 (3)	C14-C15	1.382 (6)
S4-C18	1.748 (3)	C14-H6	0.9300
S4-C20	1.781 (5)	C15-C16	1.374 (6)
S3-C18	1.745 (3)	C15-H5	0.9300
S3-C19	1.801 (4)	C16-C17	1.387 (5)
S2-C8	1.738 (4)	C16-H4	0.9300
S2-C10	1.814 (3)	C17-H3	0.9300
S1-C8	1.751 (3)	C1-C2	1.490 (4)
S1-C9	1.817 (4)	C10-C9	1.508 (5)
O3-C11	1.273 (4)	C10-H8	0.9700
O1-C1	1.257 (4)	C10-H7	0.9700
O2-C3	1.365 (4)	C9-H9	0.9700
O2-H11	0.92 (6)	C9-H10	0.9700
O5-C21	1.416 (5)	C2-C3	1.402 (5)
O5-H5A	0.8671	C2-C7	1.404 (4)
O6-C22	1.425 (4)	C7-C6	1.377 (5)
O6-H6A	0.8285	C7-H15	0.9300
O4-C13	1.357 (5)	C6-C5	1.382 (5)
O4-H1	0.9859	C6-H14	0.9300
N4-C11	1.323 (4)	C5-C4	1.393 (5)
N4-N3	1.409 (4)	C5-H13	0.9300
N3-C18	1.302 (4)	C4-C3	1.390 (5)
N1-C1	1.332 (4)	C4-H12	0.9300
N1-N2	1.387 (4)	C21-H17	0.9600
N2-C8	1.285 (4)	C21-H18	0.9600
C11-C12	1.496 (4)	C21-H16	0.9600
C20-C19	1.414 (7)	C22-H20	0.9600

C20-H3A	0.9700	C22-H19	0.9600
C20-H3B	0.9700	C22-H21	0.9600
O3-Cd1-O1	105.77 (8)	C15-C14-C13	120.4 (4)
O3-Cd1-O6	161.24 (9)	C15-C14-H6	119.8
O1-Cd1-O6	92.43 (9)	C13-C14-H6	119.8
O3-Cd1-O5	92.13 (8)	C16-C15-C14	120.1 (3)
O1-Cd1-O5	80.26 (8)	C16-C15-H5	119.9
O6-Cd1-O5	86.37 (8)	C14-C15-H5	119.9
O3-Cd1-N2	97.34 (9)	C15-C16-C17	120.1 (4)
O1-Cd1-N2	70.98 (9)	C15-C16-H4	120.0
O6-Cd1-N2	92.84 (9)	C17-C16-H4	120.0
O5-Cd1-N2	151.18 (9)	C16-C17-C12	121.0 (4)
O3-Cd1-N3	70.88 (9)	C16-C17-H3	119.5
O1-Cd1-N3	172.66 (8)	C12-C17-H3	119.5
O6-Cd1-N3	90.52 (9)	O1-C1-N1	126.2 (3)
O5-Cd1-N3	93.22 (9)	O1-C1-C2	120.2 (3)
N2-Cd1-N3	115.60 (9)	N1-C1-C2	113.5 (3)
C18-S4-C20	96.1 (2)	N2-C8-S2	124.6 (3)
C18-S3-C19	96.36 (18)	N2-C8-S1	119.4 (3)
C8-S2-C10	95.14 (17)	S2-C8-S1	115.93 (18)
C8-S1-C9	94.61 (16)	C9-C10-S2	108.1 (2)
C11-O3-Cd1	115.30 (19)	C9-C10-H8	110.1
C1-O1-Cd1	114.05 (18)	S2-C10-H8	110.1
C3-O2-H11	104 (3)	C9-C10-H7	110.1
C21-O5-Cd1	123.1 (2)	S2-C10-H7	110.1
C21-O5-H5A	123.3	H8-C10-H7	108.4
Cd1-O5-H5A	106.7	C10-C9-S1	107.7 (2)
C22-O6-Cd1	126.73 (19)	C10-C9-H9	110.2
C22-O6-H6A	107.5	S1-C9-H9	110.2
Cd1-O6-H6A	125.1	C10-C9-H10	110.2
C13-O4-H1	109.3	S1-C9-H10	110.2
C11-N4-N3	114.7 (3)	H9-C9-H10	108.5
C18-N3-N4	110.3 (3)	C3-C2-C7	118.7 (3)

C18-N3-Cd1	135.9 (2)	C3-C2-C1	122.7 (3)
N4-N3-Cd1	112.56 (19)	C7-C2-C1	118.6 (3)
C1-N1-N2	114.3 (3)	C6-C7-C2	120.8 (3)
C8-N2-N1	113.9 (3)	C6-C7-H15	119.6
C8-N2-Cd1	132.0 (2)	C2-C7-H15	119.6
N1-N2-Cd1	113.81 (18)	C7-C6-C5	120.1 (3)
O3-C11-N4	126.2 (3)	C7-C6-H14	120.0
O3-C11-C12	119.4 (3)	C5-C6-H14	120.0
N4-C11-C12	114.3 (3)	C6-C5-C4	120.5 (3)
N3-C18-S3	122.2 (2)	C6-C5-H13	119.8
N3-C18-S4	122.4 (3)	C4-C5-H13	119.8
S3-C18-S4	115.36 (19)	C3-C4-C5	119.6 (3)
C19-C20-S4	115.1 (4)	C3-C4-H12	120.2
C19-C20-H3A	108.5	C5-C4-H12	120.2
S4-C20-H3A	108.5	O2-C3-C4	118.4 (3)
C19-C20-H3B	108.5	O2-C3-C2	121.3 (3)
S4-C20-H3B	108.5	C4-C3-C2	120.3 (3)
H3A-C20-H3B	107.5	O5-C21-H17	109.5
C20-C19-S3	113.7 (3)	O5-C21-H18	109.5
C20-C19-H4A	108.8	H17-C21-H18	109.5
S3-C19-H4A	108.8	O5-C21-H16	109.5
C20-C19-H4B	108.8	H17-C21-H16	109.5
S3-C19-H4B	108.8	H18-C21-H16	109.5
H4A-C19-H4B	107.7	O6-C22-H20	109.5
C17-C12-C13	118.4 (3)	O6-C22-H19	109.5
C17-C12-C11	118.8 (3)	H20-C22-H19	109.5
C13-C12-C11	122.7 (3)	O6-C22-H21	109.5
O4-C13-C14	116.9 (3)	H20-C22-H21	109.5
O4-C13-C12	123.2 (3)	H19-C22-H21	109.5
C14-C13-C12	119.9 (3)		
O1-Cd1-O3-C11	-177.4 (2)	C19-S3-C18-N3	177.6 (3)
O6-Cd1-O3-C11	-11.9 (4)	C19-S3-C18-S4	-2.5 (3)
O5-Cd1-O3-C11	-96.9 (2)	C20-S4-C18-N3	173.3 (4)

N2-Cd1-O3-C11	110.4 (2)	C20-S4-C18-S3	-6.6 (3)
N3-Cd1-O3-C11	-4.3 (2)	C18-S4-C20-C19	16.7 (6)
O3-Cd1-O1-C1	-98.6 (2)	S4-C20-C19-S3	-20.9 (7)
O6-Cd1-O1-C1	86.0 (2)	C18-S3-C19-C20	14.0 (5)
O5-Cd1-O1-C1	171.9 (2)	O3-C11-C12-C17	-3.4 (5)
N2-Cd1-O1-C1	-6.1 (2)	N4-C11-C12-C17	176.0 (3)
N3-Cd1-O1-C1	-160.4 (6)	O3-C11-C12-C13	178.2 (3)
O3-Cd1-O5-C21	68.8 (3)	N4-C11-C12-C13	-2.5 (5)
O1-Cd1-O5-C21	174.5 (3)	C17-C12-C13-O4	-179.1 (4)
O6-Cd1-O5-C21	-92.4 (3)	C11-C12-C13-O4	-0.7 (6)
N2-Cd1-O5-C21	178.3 (2)	C17-C12-C13-C14	0.1 (5)
N3-Cd1-O5-C21	-2.1 (3)	C11-C12-C13-C14	178.5 (3)
O3-Cd1-O6-C22	-102.4 (3)	O4-C13-C14-C15	180.0 (3)
O1-Cd1-O6-C22	63.6 (3)	C12-C13-C14-C15	0.8 (6)
O5-Cd1-O6-C22	-16.5 (3)	C13-C14-C15-C16	-1.0 (6)
N2-Cd1-O6-C22	134.6 (3)	C14-C15-C16-C17	0.4 (6)
N3-Cd1-O6-C22	-109.7 (3)	C15-C16-C17-C12	0.5 (6)
C11-N4-N3-C18	165.4 (3)	C13-C12-C17-C16	-0.7 (6)
C11-N4-N3-Cd1	-4.3 (3)	C11-C12-C17-C16	-179.2 (3)
O3-Cd1-N3-C18	-161.7 (3)	Cd1-O1-C1-N1	5.1 (4)
O1-Cd1-N3-C18	-97.8 (7)	Cd1-O1-C1-C2	-175.7 (2)
O6-Cd1-N3-C18	15.9 (3)	N2-N1-C1-O1	1.5 (4)
O5-Cd1-N3-C18	-70.5 (3)	N2-N1-C1-C2	-177.8 (2)
N2-Cd1-N3-C18	109.3 (3)	N1-N2-C8-S2	5.1 (4)
O3-Cd1-N3-N4	4.42 (18)	Cd1-N2-C8-S2	-168.51 (15)
O1-Cd1-N3-N4	68.3 (7)	N1-N2-C8-S1	-173.2 (2)
O6-Cd1-N3-N4	-178.0 (2)	Cd1-N2-C8-S1	13.2 (4)
O5-Cd1-N3-N4	95.6 (2)	C10-S2-C8-N2	-169.0 (3)
N2-Cd1-N3-N4	-84.7 (2)	C10-S2-C8-S1	9.3 (2)
C1-N1-N2-C8	178.1 (3)	C9-S1-C8-N2	-168.7 (3)
C1-N1-N2-Cd1	-7.0 (3)	C9-S1-C8-S2	12.9 (2)
O3-Cd1-N2-C8	-75.3 (3)	C8-S2-C10-C9	-33.9 (3)
O1-Cd1-N2-C8	-179.5 (3)	S2-C10-C9-S1	46.5 (3)
O6-Cd1-N2-C8	88.9 (3)	C8-S1-C9-C10	-35.8 (3)

O5-Cd1-N2-C8	176.5 (2)	O1-C1-C2-C3	178.2 (3)
N3-Cd1-N2-C8	-3.0 (3)	N1-C1-C2-C3	-2.4 (4)
O3-Cd1-N2-N1	111.09 (19)	O1-C1-C2-C7	-1.7 (4)
O1-Cd1-N2-N1	6.89 (18)	N1-C1-C2-C7	177.6 (3)
O6-Cd1-N2-N1	-84.70 (19)	C3-C2-C7-C6	-0.8 (5)
O5-Cd1-N2-N1	2.9 (3)	C1-C2-C7-C6	179.1 (3)
N3-Cd1-N2-N1	-176.64 (18)	C2-C7-C6-C5	-0.6 (5)
Cd1-O3-C11-N4	3.9 (4)	C7-C6-C5-C4	0.8 (5)
Cd1-O3-C11-C12	-176.9 (2)	C6-C5-C4-C3	0.4 (5)
N3-N4-C11-O3	0.5 (5)	C5-C4-C3-O2	178.2 (3)
N3-N4-C11-C12	-178.8 (2)	C5-C4-C3-C2	-1.9 (4)
N4-N3-C18-S3	-2.8 (4)	C7-C2-C3-O2	-178.0 (3)
Cd1-N3-C18-S3	163.47 (17)	C1-C2-C3-O2	2.0 (4)
N4-N3-C18-S4	177.3 (2)	C7-C2-C3-C4	2.1 (4)
Cd1-N3-C18-S4	-16.4 (5)	C1-C2-C3-C4	-177.8 (3)

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
for: [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]... (b)

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
O2-H2...S1	0,99	2,59	3,389 (4)	139
O2-H2...N1	0,99	1,69	2,550 (4)	143
O4-H4A...S4	0,91 (6)	2,83 (7)	3,488 (3)	130 (5)
O4-H4A...N3	0,91 (6)	1,64 (7)	2.484 (4)	155 (6)
O6-H6A...O2 <sup>i</sup>	0.83	1.91	2.701 (4)	161
O5-H5A...O3 <sup>ii</sup>	0.87	1.88	2.680 (4)	152

Symmetry codes: (i) -x+1, -y+2, -z+2; (ii) -x+1, -y+1, -z+2.

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination  
for: [MeOH<sub>2</sub>] [Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]**

Formula	Cd <sub>2</sub> NaC <sub>61</sub> H <sub>58</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> S <sub>12</sub>		
Formula Weight	1869.83		
Crystal System	Cubic		
Space group	Ia-3	(No. 57)	
a, b, c [Angstrom]	26.264 (5)	26.264 (5)	26.264 (5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	90	90
V [Ang**3]	18117 (6)		
Z	8		
D(calc) [g/cm]	1.371		
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.81		
F(000)	7624		
Crystal Size [mm]	0.1 × 0.1 × 0.1		

**Data Collection**

Temperature (K)	173	
Theta Min-Max [Deg]	2.7, 25	
Dataset	1:36 ; 0:31 ; 0:18	
Tot., Uniq. Data, R(int)	4415, 4414, 0.075	
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2043	

**Refinement**

Nref, Npar	2642, 161
R, wR2, S	0.0512, 0.1332, 1.013
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]	-0.527, 1.347

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: [MeOH<sub>2</sub>] [Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
----	---	---	---	-----	-----
Cd	-0.06782 (1)	0.43218 (1)	0.06782 (1)	0.0240 (1)	
S1	-0.10345 (6)	0.42847 (9)	0.20456 (6)	0.0740 (7)	
S2	0.00154 (7)	0.40701 (10)	0.23921 (6)	0.0846 (8)	
Na	0.00000	0.50000	0.00000	0.0256 (6)	
O1	0.01901 (11)	0.43049 (12)	0.05320 (11)	0.0268 (10)	
O2	0.11239 (14)	0.37503 (14)	0.17077 (13)	0.0397 (12)	
N1	0.02705 (15)	0.40454 (16)	0.13744 (15)	0.0307 (12)	
N2	-0.02569 (15)	0.41342 (15)	0.14215 (15)	0.0297 (12)	
C1	0.04467 (19)	0.41504 (17)	0.09082 (18)	0.0250 (16)	
C2	0.10040 (17)	0.40649 (18)	0.08497 (18)	0.0253 (17)	
C3	0.12337 (19)	0.41786 (18)	0.0390 (2)	0.0330 (17)	
C4	0.1738 (2)	0.4091 (2)	0.0299 (2)	0.045 (2)	
C5	0.2034 (2)	0.3864 (2)	0.0679 (2)	0.046 (2)	
C6	0.1822 (2)	0.3768 (2)	0.1138 (2)	0.045 (2)	

C7	0.13119 (19)	0.38634 (19)	0.1239 (2)	0.0323 (17)	
C8	-0.0401 (2)	0.4150 (2)	0.1885 (2)	0.0433 (19)	
C9A	-0.0448 (5)	0.4090 (5)	0.2871 (5)	0.054 (2)*	0.500
C9B	-0.0407 (5)	0.4387 (5)	0.2892 (5)	0.054 (2)*	0.500
C10A	-0.0945 (5)	0.4244 (5)	0.2739 (5)	0.053 (2)*	0.500
C10B	-0.0975 (5)	0.3974 (5)	0.2687 (5)	0.053 (2)*	0.500
O3	0.1359 (6)	0.2842 (4)	0.2223 (4)	0.120 (7)	0.500
C11	0.0874 (11)	0.2656 (6)	0.2434 (7)	0.188 (17)	0.500
H9A1	-0.04710	0.37450	0.30220	0.0650*	0.500
H2	0.08130	0.38260	0.17140	0.0600*	
H9A2	-0.03240	0.43210	0.31410	0.0650*	0.500
H3	0.10330	0.43240	0.01270	0.0390*	
H9B1	-0.04600	0.47550	0.28330	0.0650*	0.500
H4	0.18860	0.41820	-0.00180	0.0550*	
H9B2	-0.02950	0.43230	0.32470	0.0650*	0.500
H5	0.23800	0.37800	0.06150	0.0550*	
H6	0.20300	0.36300	0.14010	0.0550*	
H10A	-0.10150	0.45810	0.28920	0.0640*	0.500
H10B	-0.11930	0.39990	0.28810	0.0640*	0.500
H10C	-0.08900	0.36080	0.26660	0.0640*	0.500
H10D	-0.12790	0.40250	0.29040	0.0640*	0.500
H3A	0.14800	0.30660	0.24160	0.1440*	0.500
H11A	0.07720	0.28710	0.27210	0.2830*	0.500
H11B	0.09160	0.23040	0.25510	0.2830*	0.500
H11C	0.06100	0.26680	0.21700	0.2830*	0.500

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [MeOH<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq	Occ. (<1)
----	---	---	---	-----	-----
H9A1	-0.04710	0.37450	0.30220	0.0650*	0.500
H2	0.08130	0.38260	0.17140	0.0600*	
H9A2	-0.03240	0.43210	0.31410	0.0650*	0.500
H3	0.10330	0.43240	0.01270	0.0390*	

H9B1	-0.04600	0.47550	0.28330	0.0650*	0.500
H4	0.18860	0.41820	-0.00180	0.0550*	
H9B2	-0.02950	0.43230	0.32470	0.0650*	0.500
H5	0.23800	0.37800	0.06150	0.0550*	
H6	0.20300	0.36300	0.14010	0.0550*	
H10A	-0.10150	0.45810	0.28920	0.0640*	0.500
H10B	-0.11930	0.39990	0.28810	0.0640*	0.500
H10C	-0.08900	0.36080	0.26660	0.0640*	0.500
H10D	-0.12790	0.40250	0.29040	0.0640*	0.500
H3A	0.14800	0.30660	0.24160	0.1440*	0.500
H11A	0.07720	0.28710	0.27210	0.2830*	0.500
H11B	0.09160	0.23040	0.25510	0.2830*	0.500
H11C	0.06100	0.26680	0.21700	0.2830*	0.500

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: [MeOH<sub>2</sub>] [Cd<sub>2</sub>Na (HL)<sub>6</sub>]**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cd	0.0240 (2)	0.0240 (2)	0.0240 (2)	-0.0016 (2)	0.0016 (2)	0.0016 (2)
S1	0.0379 (9)	0.1501 (19)	0.0339 (8)	0.0132 (11)	0.0110 (7)	0.0161 (11)
S2	0.0475 (10)	0.181 (2)	0.0254 (8)	0.0211 (13)	0.0024 (8)	0.0204 (11)
Na	0.0256 (10)	0.0256 (10)	0.0256 (10)	-0.0029 (12)	0.0029 (12)	0.0029 (12)
O1	0.0234 (17)	0.0288 (17)	0.0283 (18)	0.0029 (15)	0.0025 (13)	0.0048 (16)
O2	0.040 (2)	0.049 (2)	0.030 (2)	0.0093 (19)	-0.0058 (17)	0.0068 (17)
N1	0.026 (2)	0.038 (2)	0.028 (2)	-0.001 (2)	-0.0002 (18)	0.004 (2)
N2	0.029 (2)	0.035 (2)	0.025 (2)	0.0007 (19)	0.0024 (18)	0.0076 (19)
C1	0.031 (3)	0.018 (2)	0.026 (3)	-0.001 (2)	-0.001 (2)	-0.004 (2)
C2	0.022 (3)	0.022 (3)	0.032 (3)	0.001 (2)	-0.002 (2)	-0.001 (2)
C3	0.026 (3)	0.038 (3)	0.035 (3)	0.003 (2)	0.000 (2)	0.003 (2)
C4	0.031 (3)	0.059 (4)	0.046 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C5	0.027 (3)	0.056 (4)	0.055 (4)	0.007 (3)	0.002 (3)	0.004 (3)
C6	0.029 (3)	0.052 (4)	0.055 (4)	0.005 (3)	-0.016 (3)	0.001 (3)
C7	0.034 (3)	0.033 (3)	0.030 (3)	-0.002 (2)	-0.006 (2)	-0.003 (2)
C8	0.034 (3)	0.066 (4)	0.030 (3)	0.000 (3)	0.004 (2)	0.013 (3)
O3	0.275 (18)	0.054 (7)	0.032 (6)	0.100 (10)	-0.019 (8)	0.002 (5)
C11	0.47 (5)	0.048 (11)	0.045 (11)	0.028 (19)	-0.05 (2)	0.016 (9)



=====  
**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [MeOH<sub>2</sub>] [Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]**

Cd-O1	2.313 (3)	C3-C4	1.365 (7)
Cd-N2	2.297 (4)	C4-C5	1.399 (7)
Cd-O1 <sup>i</sup>	2.313 (3)	C5-C6	1.352 (7)
Cd-N2 <sup>i</sup>	2.297 (4)	C6-C7	1.389 (7)
Cd-O1 <sup>ii</sup>	2.313 (3)	C9A-C9B	0.789 (19)
Cd-N2 <sup>ii</sup>	2.297 (4)	C9A-C10B	1.497 (19)
S1-C8	1.753 (6)	C9A-C10A	1.410 (19)
S1-C10A	1.839 (13)	C9B-C10A	1.516 (19)
S1-C10B	1.878 (13)	C10A-C10B	0.726 (19)
S2-C8	1.736 (6)	C3-H3	0.9500
S2-C9A	1.751 (13)	C4-H4	0.9500
S2-C9B	1.910 (13)	C5-H5	0.9500
Na-O1	2.353 (3)	C6-H6	0.9500
Na-O1 <sup>i</sup>	2.353 (3)	C9A-H9A2	0.9900
Na-O1 <sup>iii</sup>	2.353 (3)	C9A-H9A1	0.9900
Na-O1 <sup>iv</sup>	2.353 (3)	C9A-H9B2	1.2300
Na-O1 <sup>ii</sup>	2.353 (3)	C9B-H9B1	0.9900
Na-O1 <sup>v</sup>	2.353 (3)	C9B-H9A2	0.7100
O1-C1	1.263 (6)	C9B-H9B2	0.9900
O2-C7	1.359 (6)	C10A-H10B	0.9900
O2-H2	0.8400	C10A-H10D	1.1300
O3-C11	1.47 (3)	C10A-H10A	0.9900
O3-H3A	0.8400	C10B-H10D	0.9900
N1-C1	1.338 (6)	C10B-H10B	0.7700
N1-N2	1.410 (6)	C10B-H10C	0.9900
N2-C8	1.276 (7)	C11-H11A	0.9800
C1-C2	1.489 (7)	C11-H11B	0.9800
C2-C7	1.407 (7)	C11-H11C	0.9800
C2-C3	1.382 (7)		
S1···N2 <sup>i</sup>	3.476 (4)	C10B···O2 <sup>x</sup>	3.401 (14)

S2···N1	2.756 (4)	C10B···C6 <sup>x</sup>	3.552 (14)
S2···C5 <sup>vi</sup>	3.372 (6)	C1···H2	2.4800
S2···C4 <sup>vi</sup>	3.671 (6)	C1···H9B2 <sup>viii</sup>	2.9300
S1···H10A <sup>vii</sup>	2.9800	C1···H3 <sup>v</sup>	2.6600
S1···H9B1 <sup>vii</sup>	2.9600	C2···H3 <sup>v</sup>	2.9600
S2···H2	2.8200	C2···H9A2 <sup>viii</sup>	2.9200
O1···Na	2.353 (3)	C2···H9A1 <sup>viii</sup>	2.9900
O1···N1	2.325 (5)	C2···H9B2 <sup>viii</sup>	2.7300
O1···N2	2.653 (5)	C3···H9B2 <sup>viii</sup>	2.8600
O1···O1 <sup>i</sup>	3.031 (4)	C3···H9A1 <sup>viii</sup>	3.0500
O1···O1 <sup>ii</sup>	3.031 (4)	C3···H9A2 <sup>viii</sup>	3.0900
O2···C10B <sup>viii</sup>	3.401 (14)	C5···H9A1 <sup>viii</sup>	3.0600
O2···O3	2.811 (11)	C6···H9A1 <sup>viii</sup>	3.0200
O2···N1	2.528 (5)	C6···H3A <sup>ix</sup>	2.9700
O3···O2	2.811 (11)	C7···H10D <sup>viii</sup>	2.6700
O1···H3 <sup>v</sup>	2.8300	C7···H9A1 <sup>viii</sup>	3.0000
O1···H3	2.4600	C7···H10B <sup>viii</sup>	2.7100
O2···H10B <sup>viii</sup>	2.6700	C8···H9B1 <sup>vii</sup>	2.9700
O2···H10D <sup>viii</sup>	2.5200	H9A1···C3 <sup>x</sup>	3.0500
O2···H3A	2.7500	H9A1···C2 <sup>x</sup>	2.9900
O3···H6 <sup>vi</sup>	2.7900	H9A1···C7 <sup>x</sup>	3.0000
N1···S2	2.756 (4)	H9A1···C5 <sup>x</sup>	3.0600
N1···O1	2.325 (5)	H9A1···C6 <sup>x</sup>	3.0200
N1···O2	2.528 (5)	H2···C1	2.4800
N2···S1 <sup>ii</sup>	3.476 (4)	H2···S2	2.8200
N2···C1	2.288 (6)	H2···N1	1.7800
N2···O1	2.653 (5)	H9A2···C2 <sup>x</sup>	2.9200
N1···H2	1.7800	H9A2···C3 <sup>x</sup>	3.0900
C1···C3 <sup>v</sup>	3.507 (7)	H3···O1 <sup>iv</sup>	2.8300
C1···C9B <sup>viii</sup>	3.584 (14)	H3···O1	2.4600
C2···C10A <sup>viii</sup>	3.552 (14)	H3···C2 <sup>iv</sup>	2.9600
C2···C9A <sup>viii</sup>	3.318 (14)	H3···C1 <sup>iv</sup>	2.6600
C2···C9B <sup>viii</sup>	3.449 (14)	H9B1···C8 <sup>vii</sup>	2.9700
C3···C9A <sup>viii</sup>	3.541 (14)	H9B1···S1 <sup>vii</sup>	2.9600

C3···C1 <sup>iv</sup>	3.507 (7)	H3A···H6 <sup>vi</sup>	2.0400
C4···S2 <sup>ix</sup>	3.671 (6)	H3A···O2	2.7500
C5···S2 <sup>ix</sup>	3.372 (6)	H3A···C6 <sup>vi</sup>	2.9700
C6···C10B <sup>viii</sup>	3.552 (14)	H9B2···C3 <sup>x</sup>	2.8600
C7···C10A <sup>viii</sup>	3.384 (14)	H9B2···C2 <sup>x</sup>	2.7300
C7···C10B <sup>viii</sup>	3.254 (14)	H9B2···C1 <sup>x</sup>	2.9300
C7···C9A <sup>viii</sup>	3.496 (14)	H6···O3 <sup>ix</sup>	2.7900
C9A···C7 <sup>x</sup>	3.496 (14)	H6···H11A <sup>ix</sup>	2.5600
C9A···C3 <sup>x</sup>	3.541 (14)	H6···H3A <sup>ix</sup>	2.0400
C9A···C2 <sup>x</sup>	3.318 (14)	H10A···S1 <sup>vii</sup>	2.9800
C9B···C1 <sup>x</sup>	3.584 (14)	H10B···C7 <sup>x</sup>	2.7100
C9B···C2 <sup>x</sup>	3.449 (14)	H10B···O2 <sup>x</sup>	2.6700
C10A···C7 <sup>x</sup>	3.384 (14)	H10D···C7 <sup>x</sup>	2.6700
C10A···C2 <sup>x</sup>	3.552 (14)	H10D···O2 <sup>x</sup>	2.5200
C10B···C7 <sup>x</sup>	3.254 (14)	H11A···H6 <sup>vi</sup>	2.5600
O1-Cd-N2	70.25 (12)	S1-C10A-C10B	81.8 (15)
O1-Cd-O1 <sup>i</sup>	81.86 (11)	C9A-C10A-C9B	31.0 (8)
O1-Cd-N2 <sup>i</sup>	151.96 (13)	C9A-C10B-C10A	68.9 (15)
O1-Cd-O1 <sup>ii</sup>	81.86 (11)	S1-C10B-C9A	106.1 (9)
O1-Cd-N2 <sup>ii</sup>	96.61 (13)	S1-C10B-C10A	75.7 (15)
O1 <sup>i</sup> -Cd-N2	96.61 (13)	C4-C3-H3	119.00
N2-Cd-N2 <sup>i</sup>	109.29 (14)	C2-C3-H3	119.00
O1 <sup>ii</sup> -Cd-N2	151.96 (13)	C5-C4-H4	120.00
N2-Cd-N2 <sup>ii</sup>	109.29 (14)	C3-C4-H4	121.00
O1 <sup>i</sup> -Cd-N2 <sup>i</sup>	70.25 (12)	C4-C5-H5	120.00
O1 <sup>i</sup> -Cd-O1 <sup>ii</sup>	81.86 (11)	C6-C5-H5	121.00
O1 <sup>i</sup> -Cd-N2 <sup>ii</sup>	151.96 (13)	C7-C6-H6	119.00
O1 <sup>ii</sup> -Cd-N2 <sup>i</sup>	96.61 (12)	C5-C6-H6	119.00
N2 <sup>i</sup> -Cd-N2 <sup>ii</sup>	109.29 (14)	S2-C9A-H9A1	108.00
O1 <sup>ii</sup> -Cd-N2 <sup>ii</sup>	70.25 (12)	S2-C9A-H9B2	111.00
C8-S1-C10A	96.0 (4)	C9B-C9A-H9A1	152.00
C8-S1-C10B	92.8 (4)	C9B-C9A-H9A2	45.00
C10A-S1-C10B	22.5 (6)	C9B-C9A-H9B2	54.00

C8-S2-C9A	96.3 (5)	C10A-C9A-H9A1	108.00
C8-S2-C9B	96.3 (4)	C10A-C9A-H9A2	108.00
C9A-S2-C9B	24.4 (6)	S2-C9A-H9A2	108.00
O1-Na-O1 <sup>i</sup>	80.20 (10)	C10B-C9A-H9A1	83.00
O1-Na-O1 <sup>iii</sup>	180.00	C10B-C9A-H9A2	131.00
O1-Na-O1 <sup>iv</sup>	99.80 (10)	C10B-C9A-H9B2	132.00
O1-Na-O1 <sup>ii</sup>	80.20 (10)	H9A1-C9A-H9A2	107.00
O1-Na-O1 <sup>v</sup>	99.80 (10)	H9A1-C9A-H9B2	99.00
O1 <sup>i</sup> -Na-O1 <sup>iii</sup>	99.80 (10)	H9A2-C9A-H9B2	8.00
O1 <sup>i</sup> -Na-O1 <sup>iv</sup>	180.00	C10A-C9A-H9B2	111.00
O1 <sup>i</sup> -Na-O1 <sup>ii</sup>	80.20 (10)	S2-C9B-H9A2	110.00
O1 <sup>i</sup> -Na-O1 <sup>v</sup>	99.80 (10)	S2-C9B-H9B2	114.00
O1 <sup>iii</sup> -Na-O1 <sup>iv</sup>	80.20 (10)	C9A-C9B-H9A2	82.00
O1 <sup>iii</sup> -Na-O1 <sup>ii</sup>	99.80 (10)	C9A-C9B-H9B1	159.00
O1 <sup>iii</sup> -Na-O1 <sup>v</sup>	80.20 (10)	C9A-C9B-H9B2	86.00
O1 <sup>iv</sup> -Na-O1 <sup>ii</sup>	99.80 (10)	C10A-C9B-H9A2	118.00
O1 <sup>iv</sup> -Na-O1 <sup>v</sup>	80.20 (10)	C10A-C9B-H9B1	94.00
O1 <sup>ii</sup> -Na-O1 <sup>v</sup>	180.00	S2-C9B-H9B1	114.00
Cd-O1-Na	82.79 (10)	H9A2-C9B-H9B1	115.00
Cd-O1-C1	113.7 (3)	H9A2-C9B-H9B2	4.00
Na-O1-C1	145.8 (3)	H9B1-C9B-H9B2	111.00
C7-O2-H2	109.00	C10A-C9B-H9B2	119.00
C11-O3-H3A	109.00	S1-C10A-H10A	109.00
N2-N1-C1	112.7 (4)	S1-C10A-H10B	109.00
Cd-N2-C8	131.4 (3)	C9A-C10A-H10A	109.00
N1-N2-C8	112.4 (4)	C9A-C10A-H10B	109.00
Cd-N2-N1	115.7 (3)	S1-C10A-H10D	108.00
N1-C1-C2	113.8 (4)	C9B-C10A-H10A	81.00
O1-C1-N1	126.7 (4)	C9B-C10A-H10B	132.00
O1-C1-C2	119.5 (4)	C9B-C10A-H10D	138.00
C3-C2-C7	117.7 (4)	C10B-C10A-H10A	158.00
C1-C2-C7	123.2 (4)	C10B-C10A-H10B	51.00
C1-C2-C3	119.1 (4)	C10B-C10A-H10D	60.00
C2-C3-C4	122.7 (5)	C9A-C10A-H10D	118.00

C3-C4-C5	119.1 (5)	H10A-C10A-H10D	99.00
C4-C5-C6	119.2 (5)	H10B-C10A-H10D	11.00
C5-C6-C7	122.3 (5)	H10A-C10A-H10B	108.00
O2-C7-C6	119.0 (5)	S1-C10B-H10B	120.00
O2-C7-C2	122.1 (4)	S1-C10B-H10C	113.00
C2-C7-C6	118.9 (5)	C9A-C10B-H10B	117.00
S1-C8-N2	121.2 (4)	C9A-C10B-H10C	90.00
S2-C8-N2	122.8 (4)	S1-C10B-H10D	113.00
S1-C8-S2	116.0 (3)	C10A-C10B-H10B	83.00
S2-C9A-C10B	113.9 (9)	C10A-C10B-H10C	159.00
S2-C9A-C9B	89.1 (14)	C10A-C10B-H10D	81.00
S2-C9A-C10A	118.4 (10)	H10B-C10B-H10C	107.00
C10A-C9A-C10B	28.7 (8)	H10B-C10B-H10D	7.00
C9B-C9A-C10B	110.5 (16)	H10C-C10B-H10D	110.00
C9B-C9A-C10A	82.0 (15)	C9A-C10B-H10D	122.00
S2-C9B-C10A	104.6 (9)	O3-C11-H11A	110.00
S2-C9B-C9A	66.5 (13)	O3-C11-H11B	109.00
C9A-C9B-C10A	67.0 (14)	O3-C11-H11C	110.00
S1-C10A-C9B	111.5 (9)	H11A-C11-H11B	109.00
S1-C10A-C9A	112.2 (10)	H11A-C11-H11C	109.00
C9A-C10A-C10B	82.3 (16)	H11B-C11-H11C	109.00
C9B-C10A-C10B	113.1 (17)		
N2-Cd-O1-Na	-141.52 (14)	O1 <sup>v</sup> -Na-O1-C1	16.8 (5)
N2-Cd-O1-C1	7.3 (3)	O1-Na-O1 <sup>i</sup> -Cd	-40.82 (9)
O1 <sup>i</sup> -Cd-O1-Na	-41.44 (10)	O1-Na-O1 <sup>ii</sup> -Cd	40.82 (9)
O1 <sup>i</sup> -Cd-O1-C1	107.3 (3)	Cd-O1-C1-N1	-6.2 (6)
N2 <sup>i</sup> -Cd-O1-Na	-47.4 (3)	Cd-O1-C1-C2	173.2 (3)
N2 <sup>i</sup> -Cd-O1-C1	101.4 (4)	Na-O1-C1-N1	107.5 (6)
O1 <sup>ii</sup> -Cd-O1-Na	41.44 (9)	Na-O1-C1-C2	-73.0 (7)
O1 <sup>ii</sup> -Cd-O1-C1	-169.8 (3)	C1-N1-N2-Cd	8.0 (5)
N2 <sup>ii</sup> -Cd-O1-Na	110.32 (12)	C1-N1-N2-C8	-164.7 (4)
N2 <sup>ii</sup> -Cd-O1-C1	-100.9 (3)	N2-N1-C1-O1	-1.1 (7)
O1-Cd-N2-N1	-8.0 (3)	N2-N1-C1-C2	179.4 (4)

O1-Cd-N2-C8	162.9 (5)	Cd-N2-C8-S1	5.8 (7)
O1 <sup>i</sup> -Cd-N2-N1	-86.9 (3)	Cd-N2-C8-S2	-171.2 (3)
O1 <sup>i</sup> -Cd-N2-C8	84.1 (5)	N1-N2-C8-S1	177.0 (3)
N2 <sup>i</sup> -Cd-N2-N1	-158.3 (3)	N1-N2-C8-S2	0.0 (6)
N2 <sup>i</sup> -Cd-N2-C8	12.7 (5)	O1-C1-C2-C3	2.9 (7)
O1 <sup>ii</sup> -Cd-N2-N1	-1.8 (5)	O1-C1-C2-C7	-175.9 (4)
O1 <sup>ii</sup> -Cd-N2-C8	169.1 (4)	N1-C1-C2-C3	-177.6 (4)
N2 <sup>ii</sup> -Cd-N2-N1	82.2 (3)	N1-C1-C2-C7	3.6 (7)
N2 <sup>ii</sup> -Cd-N2-C8	-106.9 (5)	C1-C2-C3-C4	-177.2 (5)
O1-Cd-O1 <sup>i</sup> -Na	41.44 (9)	C7-C2-C3-C4	1.7 (7)
N2-Cd-O1 <sup>i</sup> -Na	110.32 (12)	C1-C2-C7-O2	-2.7 (7)
O1-Cd-O1 <sup>ii</sup> -Na	-41.44 (10)	C1-C2-C7-C6	176.1 (5)
N2-Cd-O1 <sup>ii</sup> -Na	-47.4 (3)	C3-C2-C7-O2	178.5 (4)
C10A-S1-C8-S2	-2.6 (5)	C3-C2-C7-C6	-2.8 (7)
C10A-S1-C8-N2	-179.7 (6)	C2-C3-C4-C5	1.9 (8)
C10B-S1-C8-S2	-24.9 (5)	C3-C4-C5-C6	-4.3 (8)
C10B-S1-C8-N2	157.9 (6)	C4-C5-C6-C7	3.3 (8)
C8-S1-C10A-C9A	-4.6 (10)	C5-C6-C7-O2	179.1 (5)
C8-S1-C10A-C9B	28.9 (9)	C5-C6-C7-C2	0.3 (8)
C8-S1-C10A-C10B	-82.8 (15)	S2-C9A-C9B-C10A	118.8 (9)
C10B-S1-C10A-C9A	78.2 (16)	C10A-C9A-C9B-S2	-118.8 (9)
C10B-S1-C10A-C9B	111.7 (18)	C10B-C9A-C9B-S2	-115.2 (13)
C8-S1-C10B-C9A	36.4 (9)	C10B-C9A-C9B-C10A	3.6 (10)
C8-S1-C10B-C10A	99.0 (15)	S2-C9A-C10A-S1	10.5 (14)
C10A-S1-C10B-C9A	-62.6 (15)	S2-C9A-C10A-C9B	-84.6 (15)
C9A-S2-C8-S1	7.1 (5)	S2-C9A-C10A-C10B	88.3 (17)
C9A-S2-C8-N2	-175.8 (6)	C9B-C9A-C10A-S1	95.1 (15)
C9B-S2-C8-S1	-17.5 (5)	C9B-C9A-C10A-C10B	173 (2)
C9B-S2-C8-N2	159.7 (6)	C10B-C9A-C10A-S1	-77.8 (15)
C8-S2-C9A-C9B	-91.3 (14)	C10B-C9A-C10A-C9B	-173 (2)
C8-S2-C9A-C10A	-10.9 (11)	S2-C9A-C10B-S1	-38.7 (11)
C8-S2-C9A-C10B	20.8 (10)	S2-C9A-C10B-C10A	-105.9 (16)
C9B-S2-C9A-C10A	80.4 (16)	C9B-C9A-C10B-S1	59.8 (18)
C9B-S2-C9A-C10B	112.1 (18)	C9B-C9A-C10B-C10A	-8 (2)

C8-S2-C9B-C9A	91.5 (14)	C10A-C9A-C10B-S1	67.3 (14)
C8-S2-C9B-C10A	35.1 (9)	S2-C9B-C10A-S1	-41.6 (10)
C9A-S2-C9B-C10A	-56.4 (14)	S2-C9B-C10A-C9A	56.1 (13)
O1 <sup>i</sup> -Na-O1-Cd	40.82 (9)	S2-C9B-C10A-C10B	48.5 (19)
O1 <sup>i</sup> -Na-O1-C1	-81.6 (5)	C9A-C9B-C10A-S1	-97.7 (15)
O1 <sup>iv</sup> -Na-O1-Cd	-139.18 (9)	C9A-C9B-C10A-C10B	-8 (2)
O1 <sup>iv</sup> -Na-O1-C1	98.4 (5)	S1-C10A-C10B-C9A	113.9 (8)
O1 <sup>ii</sup> -Na-O1-Cd	-40.82 (9)	C9A-C10A-C10B-S1	-113.9 (8)
O1 <sup>ii</sup> -Na-O1-C1	-163.2 (5)	C9B-C10A-C10B-S1	-110.0 (13)
O1 <sup>v</sup> -Na-O1-Cd	139.18 (9)	C9B-C10A-C10B-C9A	3.9 (11)

Symmetry codes: (i)  $-z, x+1/2, -y+1/2$ ; (ii)  $y-1/2, -z+1/2, -x$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iv)  $z, -x+1/2, y-1/2$ ; (v)  $-y+1/2, z+1/2, x$ ; (vi)  $-y+1/2, -z+1/2, -x+1/2$ ; (vii)  $x, -y+1, -z+1/2$ ; (viii)  $-y+1/2, z, -x$ ; (ix)  $-z+1/2, -x+1/2, -y+1/2$ ; (x)  $-z, -x+1/2, y$ .

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
for: [MeOH<sub>2</sub>] [Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>]

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
O2-H2···S2	0.84	2.82	3.523 (4)	142
O2-H2···N1	0.84	1.78	2.528 (5)	148
C3-H3···O1	0.95	2.46	2.786 (6)	100
C10A-H10D···O2i	1.1300	2.5200	3.464 (14)	139.00

Symmetry code: (i) :  $-x+1/2, y, -z$ .

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination  
for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>**

Formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CdN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>			Formula
Weight	619,02			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)			
a, b, c [Angstrom]	10.034 (5)	10.183 (5)	11.215 (5)	
alpha, beta, gamma [deg]	90	101,295(5)	90	
V [Ang**3]	18117 (6)			
Z	2			
D(calc) [g/cm]	1.829			
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.381			
F(000)	620			
Crystal Size [mm]	0.12 × 0.10 × 0.08			

**Data Collection**

Temperature (K)	173
Theta Min-Max [Deg]	2.88, 29.96
Dataset	-13:14 ; -14:12 ; -11:15
Tot., Uniq. Data, R(int)	5733, 3227, 0.0872
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2297

**Refinement**

Nref, Npar	3227, 156
R, wR2, S	0.0434, 0.0986, 1.03
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.497, 0.497

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
Cd1	0.00000	0.00000	0.00000	0.0457 (1)
S1	-0.24336 (10)	-0.25932 (9)	0.04639 (9)	0.0518 (3)
S2	-0.15898 (11)	-0.45028 (10)	-0.12256 (9)	0.0542 (3)
O1	0.1640 (2)	-0.0647 (2)	-0.0944 (2)	0.0393 (7)
O2	0.1046 (2)	-0.1000 (2)	0.1890 (2)	0.0427 (7)
N1	0.0337 (3)	-0.2475 (3)	-0.1536 (2)	0.0378 (8)
N2	-0.0555 (3)	-0.2077 (2)	-0.0799 (2)	0.0355 (8)
C1	0.1434 (3)	-0.1722 (3)	-0.1498 (3)	0.0330 (9)
C2	0.2484 (3)	-0.2728 (3)	0.2873 (3)	0.0330 (9)
C3	0.3778 (3)	-0.3311 (3)	0.3111 (3)	0.0400 (10)
C4	0.4813 (3)	-0.2819 (4)	0.2607 (3)	0.0468 (11)
C5	0.4591 (3)	-0.1728 (4)	0.1859 (3)	0.0471 (11)
C6	0.3341 (3)	-0.1133 (3)	0.1619 (3)	0.0433 (11)
C7	0.2253 (3)	-0.1608 (3)	0.2119 (3)	0.0344 (9)
C8	-0.1398 (3)	-0.2947 (3)	-0.0576 (3)	0.0340 (9)
C9	-0.3399 (5)	-0.4106 (4)	0.0206 (4)	0.0698 (17)



C10    -0.2589 (5)            -0.5137 (4)            -0.0190 (4)            0.0603 (14)

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
----	---	---	---	-----
H1	0.026 (5)	-0.313 (4)	-0.209 (4)	0.100 (17) *
H3	0.39380	-0.40560	0.36290	0.0480*
H4	0.56810	-0.32270	0.27700	0.0560*
H5	0.53100	-0.13890	0.15100	0.0560*
H6	0.32070	-0.03840	0.11040	0.0520*
H9A	-0.36820	-0.43780	0.09670	0.0840*
H9B	-0.42280	-0.39610	-0.04210	0.0840*
H10A	-0.31950	-0.58400	-0.05960	0.0730*
H10B	-0.19810	-0.55250	0.05250	0.0730*

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cd1	0.0513 (2)	0.0269 (2)	0.0678 (3)	-0.0027 (1)	0.0334 (2)	-0.0095 (2)
S1	0.0527 (5)	0.0493 (5)	0.0628 (6)	-0.0122 (4)	0.0346 (4)	-0.0152 (4)
S2	0.0668 (6)	0.0381 (5)	0.0681 (6)	-0.0177 (4)	0.0387 (5)	-0.0175 (4)
O1	0.0427 (12)	0.0312 (12)	0.0482 (12)	-0.0052 (9)	0.0194 (10)	-0.0086 (9)
O2	0.0427 (13)	0.0411 (13)	0.0478 (12)	0.0096 (10)	0.0178 (10)	0.0137 (10)
N1	0.0372 (14)	0.0361 (14)	0.0448 (14)	-0.0061 (11)	0.0198 (12)	-0.0091 (11)
N2	0.0374 (13)	0.0325 (13)	0.0409 (13)	-0.0025 (11)	0.0181 (11)	-0.0027 (10)
C1	0.0375 (16)	0.0292 (15)	0.0348 (15)	0.0005 (12)	0.0132 (12)	0.0013 (11)
C2	0.0352 (15)	0.0288 (15)	0.0371 (15)	-0.0016 (12)	0.0126 (12)	-0.0036 (11)
C3	0.0414 (17)	0.0361 (17)	0.0446 (17)	0.0054 (13)	0.0136 (14)	0.0002 (13)
C4	0.0362 (17)	0.052 (2)	0.055 (2)	0.0032 (15)	0.0158 (15)	-0.0031 (16)
C5	0.0389 (18)	0.051 (2)	0.056 (2)	-0.0102 (15)	0.0209 (16)	-0.0021 (16)
C6	0.0464 (19)	0.0407 (18)	0.0466 (18)	-0.0043 (15)	0.0183 (15)	0.0039 (14)
C7	0.0380 (16)	0.0305 (15)	0.0368 (15)	-0.0013 (12)	0.0128 (13)	-0.0004 (11)
C8	0.0327 (15)	0.0329 (15)	0.0376 (15)	-0.0015 (12)	0.0102 (12)	-0.0038 (12)
C9	0.076 (3)	0.057 (3)	0.091 (3)	-0.020 (2)	0.052 (3)	-0.007 (2)

C10 0.073 (3) 0.049 (2) 0.068 (2) -0.0175 (19) 0.036 (2) -0.0026 (18)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>

Cd1-O1	2.224 (2)	C1-C2 <sup>ii</sup>	1.487 (4)
Cd1-O2	2.400 (2)	C2-C7	1.412 (4)
Cd1-N2	2.322 (2)	C2-C3	1.405 (4)
Cd1-O1 <sup>i</sup>	2.224 (2)	C3-C4	1.371 (5)
Cd1-O2 <sup>i</sup>	2.400 (2)	C4-C5	1.384 (5)
Cd1-N2 <sup>i</sup>	2.322 (2)	C5-C6	1.371 (5)
S1-C8	1.745 (3)	C6-C7	1.407 (4)
S1-C9	1.813 (5)	C9-C10	1.450 (6)
S2-C8	1.739 (3)	C3-H3	0.9500
S2-C10	1.797 (5)	C4-H4	0.9500
O1-C1	1.256 (4)	C5-H5	0.9500
O2-C7	1.340 (4)	C6-H6	0.9500
N1-N2	1.392 (4)	C9-H9A	0.9900
N1-C1	1.335 (4)	C9-H9B	0.9900
N2-C8	1.283 (4)	C10-H10A	0.9900
N1-H1	0.90 (4)	C10-H10B	0.9900
Cd1···H6	3.2400	C1···H10B <sup>v</sup>	3.0200
Cd1···H1 <sup>iii</sup>	3.74 (4)	C2···H10B <sup>viii</sup>	2.9800
Cd1···H6 <sup>i</sup>	3.2400	C3···H10A <sup>v</sup>	2.9000
Cd1···H1 <sup>iv</sup>	3.74 (4)	C4···H9A <sup>ix</sup>	3.0400
S1···O1 <sup>i</sup>	3.412 (3)	C4···H9B <sup>x</sup>	2.8800
S2···C3 <sup>v</sup>	3.526 (4)	C4···H10A <sup>v</sup>	2.8600
S2···N1	2.896 (4)	C5···H10A <sup>v</sup>	3.0500
S2···C2 <sup>v</sup>	3.394 (4)	C7···H10B <sup>viii</sup>	2.9200
S2···O1 <sup>vi</sup>	3.373 (3)	C7···H1 <sup>iv</sup>	2.36 (5)
S2···C1 <sup>vi</sup>	3.436 (4)	H1···S2	2.65 (5)
S1···H5 <sup>vii</sup>	3.0100	H1···Cd1 <sup>vi</sup>	3.74 (4)
S2···H1	2.65 (5)	H1···H10B <sup>v</sup>	2.6000
O1···N1	2.297 (4)	H1···Cd1 <sup>ii</sup>	3.74 (4)

O1···N2	2.672 (4)	H1···O2 <sup>ii</sup>	1.75 (5)
O1···C6	3.082 (4)	H1···C7 <sup>ii</sup>	2.36 (5)
O1···O2 <sup>i</sup>	3.175 (3)	H3···H5 <sup>xi</sup>	2.5100
O1···S2 <sup>iii</sup>	3.373 (3)	H3···O1 <sup>iv</sup>	2.4600
O1···S1 <sup>i</sup>	3.412 (3)	H4···H9A <sup>ix</sup>	2.5300
O2···N1 <sup>iv</sup>	2.555 (4)	H5···S1 <sup>ix</sup>	3.0100
O2···O1 <sup>i</sup>	3.175 (3)	H5···H3 <sup>xii</sup>	2.5100
O1···H3 <sup>ii</sup>	2.4600	H6···Cd1	3.2400
O1···H6	2.5300	H6···O1	2.5300
O2···H10B <sup>viii</sup>	2.9100	H9A···C4 <sup>vii</sup>	3.0400
O2···H1 <sup>iv</sup>	1.75 (5)	H9A···H4 <sup>vii</sup>	2.5300
N1···S2	2.896 (4)	H9B···C4 <sup>xiii</sup>	2.8800
N1···O1	2.297 (4)	H10A···C3 <sup>v</sup>	2.9000
N1···O2 <sup>ii</sup>	2.555 (4)	H10A···C4 <sup>v</sup>	2.8600
N2···C1	2.311 (4)	H10A···C5 <sup>v</sup>	3.0500
N2···O1	2.672 (4)	H10B···O2 <sup>xiv</sup>	2.9100
N1···H10B <sup>v</sup>	2.7200	H10B···C2 <sup>xiv</sup>	2.9800
C1···S2 <sup>iii</sup>	3.436 (4)	H10B···C7 <sup>xiv</sup>	2.9200
C2···S2 <sup>v</sup>	3.394 (4)	H10B···N1 <sup>v</sup>	2.7200
C3···S2 <sup>v</sup>	3.526 (4)	H10B···C1 <sup>v</sup>	3.0200
C6···O1	3.082 (4)	H10B···H1 <sup>v</sup>	2.6000
O1–Cd1–O2	93.35 (7)	C2–C3–C4	120.9 (3)
O1–Cd1–N2	71.96 (9)	C3–C4–C5	119.9 (3)
O1–Cd1–O1 <sup>i</sup>	180.00	C4–C5–C6	120.4 (3)
O1–Cd1–O2 <sup>i</sup>	86.65 (7)	C5–C6–C7	121.4 (3)
O1–Cd1–N2 <sup>i</sup>	108.04 (9)	O2–C7–C2	121.6 (3)
O2–Cd1–N2	89.12 (7)	C2–C7–C6	117.9 (3)
O1 <sup>i</sup> –Cd1–O2	86.65 (7)	O2–C7–C6	120.5 (3)
O2–Cd1–O2 <sup>i</sup>	180.00	S1–C8–N2	119.3 (2)
O2–Cd1–N2 <sup>i</sup>	90.88 (7)	S1–C8–S2	115.89 (18)
O1 <sup>i</sup> –Cd1–N2	108.04 (9)	S2–C8–N2	124.8 (2)
O2 <sup>i</sup> –Cd1–N2	90.88 (7)	S1–C9–C10	110.5 (4)
N2–Cd1–N2 <sup>i</sup>	180.00	S2–C10–C9	110.8 (3)

O1 <sup>i</sup> -Cd1-O2 <sup>i</sup>	93.35 (7)	C2-C3-H3	120.00
O1 <sup>i</sup> -Cd1-N2 <sup>i</sup>	71.96 (9)	C4-C3-H3	120.00
O2 <sup>i</sup> -Cd1-N2 <sup>i</sup>	89.12 (7)	C3-C4-H4	120.00
C8-S1-C9	95.02 (19)	C5-C4-H4	120.00
C8-S2-C10	94.97 (18)	C4-C5-H5	120.00
Cd1-O1-C1	115.37 (19)	C6-C5-H5	120.00
Cd1-O2-C7	126.02 (19)	C5-C6-H6	119.00
N2-N1-C1	115.8 (3)	C7-C6-H6	119.00
Cd1-N2-N1	111.15 (19)	S1-C9-H9A	110.00
Cd1-N2-C8	132.2 (2)	S1-C9-H9B	110.00
N1-N2-C8	116.1 (2)	C10-C9-H9A	110.00
N2-N1-H1	130 (3)	C10-C9-H9B	110.00
C1-N1-H1	114 (3)	H9A-C9-H9B	108.00
N1-C1-C2 <sup>ii</sup>	115.1 (3)	S2-C10-H10A	109.00
O1-C1-N1	124.8 (3)	S2-C10-H10B	109.00
O1-C1-C2 <sup>ii</sup>	120.0 (3)	C9-C10-H10A	109.00
C1 <sup>iv</sup> -C2-C7	122.7 (3)	C9-C10-H10B	110.00
C1 <sup>iv</sup> -C2-C3	117.7 (3)	H10A-C10-H10B	108.00
C3-C2-C7	119.5 (3)		
O2-Cd1-O1-C1	92.8 (2)	Cd1-O2-C7-C6	36.9 (4)
N2-Cd1-O1-C1	4.8 (2)	C1-N1-N2-Cd1	10.1 (3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O1-C1	-87.3 (2)	C1-N1-N2-C8	-162.2 (3)
N2 <sup>i</sup> -Cd1-O1-C1	-175.2 (2)	N2-N1-C1-O1	-6.8 (5)
O1-Cd1-O2-C7	3.9 (2)	N2-N1-C1-C2 <sup>ii</sup>	170.4 (3)
N2-Cd1-O2-C7	75.8 (2)	Cd1-N2-C8-S1	3.1 (4)
O1 <sup>i</sup> -Cd1-O2-C7	-176.1 (2)	Cd1-N2-C8-S2	-176.02 (15)
N2 <sup>i</sup> -Cd1-O2-C7	-104.2 (2)	N1-N2-C8-S1	173.4 (2)
O1-Cd1-N2-N1	-7.67 (17)	N1-N2-C8-S2	-5.8 (4)
O1-Cd1-N2-C8	162.9 (3)	O1-C1-C2 <sup>ii</sup> -C3 <sup>ii</sup>	11.7 (5)
O2-Cd1-N2-N1	-101.48 (18)	O1-C1-C2 <sup>ii</sup> -C7 <sup>ii</sup>	-172.4 (3)
O2-Cd1-N2-C8	69.1 (3)	N1-C1-C2 <sup>ii</sup> -C3 <sup>ii</sup>	-165.7 (3)
O1 <sup>i</sup> -Cd1-N2-N1	172.33 (17)	N1-C1-C2 <sup>ii</sup> -C7 <sup>ii</sup>	10.2 (5)
O1 <sup>i</sup> -Cd1-N2-C8	-17.1 (3)	C7-C2-C3-C4	-1.0 (5)

O2 <sup>i</sup> -Cd1-N2-N1	78.52 (18)	C1 <sup>iv</sup> -C2-C3-C4	-177.0 (3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-N2-C8	-110.9 (3)	C3-C2-C7-O2	-178.4 (3)
C9-S1-C8-S2	-5.9 (2)	C3-C2-C7-C6	1.0 (5)
C9-S1-C8-N2	174.8 (3)	C1 <sup>iv</sup> -C2-C7-O2	-2.5 (5)
C8-S1-C9-C10	27.5 (3)	C1 <sup>iv</sup> -C2-C7-C6	176.8 (3)
C10-S2-C8-S1	-12.0 (2)	C2-C3-C4-C5	0.4 (5)
C10-S2-C8-N2	167.2 (3)	C3-C4-C5-C6	0.1 (5)
C8-S2-C10-C9	31.2 (3)	C4-C5-C6-C7	-0.1 (5)
Cd1-O1-C1-N1	-0.9 (4)	C5-C6-C7-O2	178.9 (3)
Cd1-O1-C1-C2 <sup>ii</sup>	-178.0 (2)	C5-C6-C7-C2	-0.5 (5)
Cd1-O2-C7-C2	-143.8 (2)	S1-C9-C10-S2	-39.5 (4)

Symmetry codes: (i) -x, -y, -z; (ii) x, -y-1/2, z-1/2; (iii) -x, y+1/2, -z-1/2; (iv) x, -y-1/2, z+1/2; (v) -x, -y-1, -z; (vi) -x, y-1/2, -z-1/2; (vii) x-1, y, z; (viii) -x, y+1/2, -z+1/2; (ix) x+1, y, z; (x) x+1, -y-1/2, z+1/2; (xi) -x+1, y-1/2, -z+1/2; (xii) -x+1, y+1/2, -z+1/2; (xiii) x-1, -y-1/2, z-1/2; (xiv) -x, y-1/2, -z+1/2.

=====  
**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
**for: {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>**

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N1-H1···O2	0.90 (4)	1.75 (5)	2.555 (4)	146 (5)
C7-H7···O1	0.95	2.53	3.082 (4)	117

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination**  
**for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>](MeOH)<sub>2</sub>**

Formula	C22 H28 Cl2 N4 O6 S4 Zn
Formula Weight	774.36
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/n (No.14)
a, b, c [Angstrom]	10.5469 (3) 8.9778 (4) 16.0270 (6)
alpha, beta, gamma [deg]	90 105.378 (2) 90
V [Ang**3]	1463.23 (9)
Z	4
D(calc) [g/cm]	1.758
Mu(MoKa) [ /mm ]	2.15
F(000)	788
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.40 x 0.20

**Data Collection**

Temperature (K)	293
Theta Min-Max [Deg]	2.7, 30.0
Dataset	-14:14 ; -11:12 ; -15:22
Tot., Uniq. Data, R(int)	13475, 4279, 0.053

## Refinement

Nref, Npar 4279, 185  
 R, wR2, S 0.066, 0.229, 1.06  
 Max. and min Resd. Dens. [ $e/\text{Ang}^3$ ] -2.65, 1.55

=====  
**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
 Parameters of the non-Hydrogen atoms  
 for:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	0.2798 (3)	-0.0891 (4)	1.0722 (2)	0.0147 (6)
C2	0.2108 (3)	-0.1517 (4)	1.1342 (2)	0.0160 (6)
C3	0.2854 (4)	-0.1652 (4)	1.2205 (2)	0.0219 (7)
C4	0.2327 (4)	-0.2303 (5)	1.2820 (3)	0.0281 (8)
C5	0.1045 (4)	-0.2810 (5)	1.2589 (3)	0.0275 (8)
C6	0.0283 (4)	-0.2672 (5)	1.1744 (3)	0.0236 (7)
C7	0.0804 (3)	-0.2021 (4)	1.1114 (2)	0.0185 (6)
C8	0.2151 (3)	-0.0359 (4)	0.8501 (2)	0.0154 (6)
C9	0.0401 (4)	-0.0715 (5)	0.6988 (2)	0.0260 (8)
C10	0.1705 (4)	-0.0489 (5)	0.6802 (2)	0.0260 (8)
C11	0.2035 (5)	-0.5012 (5)	1.0189 (4)	0.0405 (11)
N1	0.2130 (3)	-0.0782 (4)	0.98882 (19)	0.0158 (6)
N2	0.2764 (3)	-0.0208 (3)	0.93035 (18)	0.0153 (5)
O1	0.3983 (2)	-0.0529 (3)	1.09731 (16)	0.0191 (5)
O2	0.0064 (3)	-0.1885 (4)	1.02844 (18)	0.0240 (6)
O3	0.2061 (3)	-0.6546 (4)	0.9970 (2)	0.0289 (6)
S1	0.06694 (9)	-0.13159 (11)	0.81083 (6)	0.0223 (2)
S2	0.28003 (10)	0.04563 (12)	0.77144 (6)	0.0251 (2)
Cl1	0.50683 (9)	-0.27189 (10)	0.97292 (7)	0.0248 (2)
Zn1	0.5000	0.0000	1.0000	0.0279 (2)

=====  
**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement  
 Parameters for:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
H3	0.3713	-0.1298	1.2366	0.026*
H4	0.2835	-0.2400	1.3388	0.034*
H5	0.0692	-0.3247	1.3003	0.033*
H6	-0.0581	-0.3014	1.1595	0.028*
H9A	-0.0100	-0.1464	0.6601	0.031*
H9B	-0.0095	0.0207	0.6895	0.031*

H10A	0.1596	0.0105	0.6282	0.031*
H10B	0.2076	-0.1444	0.6709	0.031*
H11A	0.2134	-0.4917	1.0799	0.061*
H11B	0.1212	-0.4583	0.9877	0.061*
H11C	0.2743	-0.4501	1.0038	0.061*
H2	-0.0606	-0.2385	1.0216	0.036*
H3	0.2825	-0.6818	1.0047	0.043*
H7	0.154 (5)	-0.106 (6)	0.980 (3)	0.014 (12)*

=====  
**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters**  
**for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C1	0.0142 (14)	0.0158 (14)	0.0141 (14)	0.0004 (11)	0.0039 (11)	-0.0014 (11)
C2	0.0160 (14)	0.0175 (15)	0.0159 (14)	0.0013 (12)	0.0068 (12)	-0.0003 (12)
C3	0.0221 (16)	0.0268 (18)	0.0165 (15)	0.0016 (14)	0.0045 (13)	0.0005 (13)
C4	0.032 (2)	0.036 (2)	0.0172 (17)	0.0049 (17)	0.0079 (15)	0.0051 (15)
C5	0.034 (2)	0.028 (2)	0.0248 (18)	0.0011 (16)	0.0160 (16)	0.0064 (15)
C6	0.0247 (17)	0.0259 (18)	0.0238 (17)	-0.0018 (14)	0.0127 (14)	0.0045 (14)
C7	0.0182 (15)	0.0200 (16)	0.0182 (15)	0.0007 (12)	0.0065 (12)	0.0016 (12)
C8	0.0151 (14)	0.0164 (14)	0.0151 (14)	0.0007 (12)	0.0050 (11)	0.0010 (11)
C9	0.0237 (17)	0.036 (2)	0.0158 (16)	0.0014 (16)	0.0003 (13)	0.0003 (15)
C10	0.0298 (19)	0.032 (2)	0.0152 (15)	0.0026 (16)	0.0040 (14)	0.0006 (14)
C11	0.038 (2)	0.031 (2)	0.056 (3)	0.0003 (19)	0.017 (2)	-0.003 (2)
N1	0.0103 (12)	0.0229 (15)	0.0144 (13)	-0.0032 (11)	0.0037 (10)	0.0020 (11)
N2	0.0130 (12)	0.0200 (13)	0.0142 (13)	-0.0019 (10)	0.0060 (10)	0.0014 (10)
O1	0.0129 (11)	0.0294 (14)	0.0147 (11)	-0.0048 (10)	0.0030 (9)	-0.0023 (10)
O2	0.0145 (11)	0.0339 (15)	0.0227 (13)	-0.0055 (11)	0.0032 (9)	0.0058 (11)
O3	0.0166 (12)	0.0321 (16)	0.0386 (16)	-0.0033 (11)	0.0081 (12)	-0.0054 (13)
S1	0.0176 (4)	0.0312 (5)	0.0165 (4)	-0.0077 (3)	0.0020 (3)	-0.0028 (3)
S2	0.0265 (5)	0.0326 (5)	0.0163 (4)	-0.0086 (4)	0.0062 (3)	0.0038 (3)
C11	0.0211 (4)	0.0188 (4)	0.0337 (5)	-0.0009 (3)	0.0059 (3)	-0.0052 (3)
Zn1	0.0246 (4)	0.0316 (4)	0.0283 (4)	-0.0028 (3)	0.0085 (3)	-0.0023 (3)

=====  
**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

C1-O1	1.250 (4)	C8-S1	1.747 (3)
C1-N1	1.339 (4)	C9-C10	1.496 (6)
C1-C2	1.489 (4)	C9-S1	1.824 (4)
C2-C7	1.401 (5)	C10-S2	1.816 (4)
C2-C3	1.404 (5)	C11-O3	1.423 (6)
C3-C4	1.382 (5)	N1-N2	1.387 (4)
C4-C5	1.381 (6)	N2-Zn1	2.333 (3)

C5-C6	1.385 (6)	O1-Zn1	2.167 (2)
C6-C7	1.400 (5)	C11-Zn1	2.4837 (9)
C7-O2	1.356 (4)	Zn1-O1 <sup>i</sup>	2.167 (2)
C8-N2	1.285 (4)	Zn1-N2 <sup>i</sup>	2.333 (3)
C8-S2	1.747 (3)	Zn1-C11 <sup>i</sup>	2.4837 (9)
O1-C1-N1	121.3 (3)	C8-N2-Zn1	131.6 (2)
O1-C1-C2	120.5 (3)	N1-N2-Zn1	108.3 (2)
N1-C1-C2	118.2 (3)	C1-O1-Zn1	117.9 (2)
C7-C2-C3	119.0 (3)	C8-S1-C9	95.72 (18)
C7-C2-C1	124.5 (3)	C8-S2-C10	95.59 (18)
C3-C2-C1	116.4 (3)	O1 <sup>i</sup> -Zn1-O1	180.000 (1)
C4-C3-C2	120.8 (4)	O1 <sup>i</sup> -Zn1-N2	107.67 (9)
C5-C4-C3	119.9 (4)	O1-Zn1-N2	72.33 (9)
C4-C5-C6	120.4 (4)	O1 <sup>i</sup> -Zn1-N2 <sup>i</sup>	72.33 (9)
C5-C6-C7	120.4 (4)	O1-Zn1-N2 <sup>i</sup>	107.67 (9)
O2-C7-C6	120.7 (3)	N2-Zn1-N2 <sup>i</sup>	180.00 (7)
O2-C7-C2	119.8 (3)	O1 <sup>i</sup> -Zn1-C11 <sup>i</sup>	87.32 (8)
C6-C7-C2	119.5 (3)	O1-Zn1-C11 <sup>i</sup>	92.68 (8)
N2-C8-S2	119.2 (3)	N2-Zn1-C11 <sup>i</sup>	95.14 (8)
N2-C8-S1	125.3 (3)	N2 <sup>i</sup> -Zn1-C11 <sup>i</sup>	84.86 (8)
S2-C8-S1	115.52 (19)	O1 <sup>i</sup> -Zn1-C11	92.68 (8)
C10-C9-S1	109.0 (3)	O1-Zn1-C11	87.32 (8)
C9-C10-S2	109.0 (3)	N2-Zn1-C11	84.86 (8)
C1-N1-N2	118.7 (3)	N2 <sup>i</sup> -Zn1-C11	95.14 (8)
C8-N2-N1	115.6 (3)	C11 <sup>i</sup> -Zn1-C11	180.0

Symmetry code: (i) -x+1, -y, -z+2.

=====  
**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
**for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O2	0.65(5)	2.05(5)	2.620(5)	147(5)
N1-H1...S1	0.65(5)	2.63(5)	2.900(3)	108(5)
O2-H2...O3 <sup>i</sup>	0.8200	1.7700	2.586(5)	178.00
O3-H3...C11 <sup>ii</sup>	0.8200	2.1900	3.010(3)	174.00

Symmetry code: i = -x+1, y, z ; ii = -x+1, y+1, -z+1



**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination  
for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Formula	C20 H24 N4 O4 S4 Zn.(ClO4)		
Formula Weight	808.96		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	P21/n (No.14)		
a, b, c [Angstrom]	9.1871(6)	9.9824(4)	16.2989(10)
alpha, beta, gamma [deg]	90	90.319(2)	90
V [Ang**3]	1494.74(15)		
Z	2		
D(calc) [g/cm]	1.798		
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.354		
F(000)	824		
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.40 x 0.20		

**Data Collection**

Temperature (K)	293		
Theta Min-Max [Deg]	2.39, 27.47		
Dataset	-11:8 ; -12:11 ; -21:18		
Tot., Uniq. Data, R(int)	9094, 3420, 0.066		
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2690		

**Refinement**

Nref, Npar	3408, 210		
R, wR2, S	0.0639, 0.1259, 1.130		
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.857, 0.834		

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Atom	x	y	z	Uiso*/Ueq
Zn01	1.00000	0.50000	0.00000	0.0240(2)
S1	0.61441(9)	0.16921(9)	0.00180(6)	0.0366(3)
S2	0.64026(10)	0.41639(9)	-0.09600(6)	0.0388(3)
Cl1	0.73365(8)	0.27709(7)	0.23336(5)	0.0273(2)
Ow	0.9375(3)	0.5369(2)	0.12215(14)	0.0371(8)
O1	1.1286(2)	0.3468(2)	0.04173(14)	0.0303(7)
O2	0.9380(2)	-0.0162(2)	0.10049(14)	0.0285(7)
N1	0.9218(3)	0.2257(3)	0.04111(16)	0.0231(7)
N2	0.8548(3)	0.3263(2)	-0.00420(16)	0.0239(7)
C1	1.0625(3)	0.2422(3)	0.06143(18)	0.0229(8)
C2	1.1362(3)	0.1368(3)	0.10992(18)	0.0226(9)
C3	1.2779(3)	0.1650(3)	0.1384(2)	0.0284(9)
C4	1.3519(4)	0.0757(3)	0.1875(2)	0.0338(10)
O4	0.8806(3)	0.3267(3)	0.23099(15)	0.0419(8)
O5	0.6863(3)	0.2787(2)	0.31893(14)	0.0320(7)
C5	1.2862(4)	-0.0446(4)	0.2090(2)	0.0357(11)
C6	0.2774(3)	0.1735(3)	0.08450(18)	0.0347(12)
C3	0.3498(4)	0.1949(4)	0.0372(2)	0.0465(17)
C4	0.3544(5)	0.1236(5)	-0.0115(2)	0.065(2)

C5	0.2869 (6)	0.0286 (5)	-0.0144 (3)	0.076 (2)
C6	1.1483 (4)	-0.0757 (3)	0.1808 (2)	0.0323 (10)
O6	0.6406 (3)	0.3620 (3)	0.18576 (16)	0.0479 (9)
C7	1.0728 (3)	0.0138 (3)	0.13079 (19)	0.0255 (9)
O7	0.7279 (3)	0.1425 (3)	0.20491 (16)	0.0431 (9)
C8	0.7222 (3)	0.3050 (3)	-0.02753 (18)	0.0248 (9)
C9	0.7222 (3)	0.3050 (3)	-0.02753 (18)	0.0248 (9)
C10	0.4577 (4)	0.3521 (4)	-0.0818 (3)	0.0440 (14)

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Atom	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
----	---	---	---	-----
H1	0.876 (4)	0.154 (3)	0.057 (2)	0.028 (9)
H1w	0.87339	0.47531	0.16879	0.0420 (9)
H2	0.91353	-0.09064	0.11658	0.0427 (16)
H2w	0.87951	0.60309 (4)	0.14073	0.0420
H3	1.32214	0.24530	0.12385	0.0340
H4	1.44522	0.09562	0.20623	0.0406
H5	1.33550	-0.10473	0.24273	0.0428
H6	1.10569	-0.15679	0.19518	0.19518
H9A	0.19518	0.15861	-0.12002	0.0436
H9B	0.37433	0.17233	-0.04521	0.0436
H10A	0.41307	0.39505	-0.03480	0.0529
H10B	0.39866	0.37134	-0.12987	0.0529

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn1	0.0236 (3)	0.0201 (3)	0.0282 (3)	0.0006 (2)	0.0003 (2)	0.0034 (2)
S1	0.0312 (5)	0.0371 (5)	0.0414 (5)	-0.0102 (4)	-0.0127 (4)	0.0101 (4)
S2	0.0315 (5)	0.0368 (5)	0.0479 (5)	-0.0004 (4)	-0.0125 (4)	0.0140 (4)
Cl1	0.0255 (4)	0.0292 (4)	0.273 (4)	-0.0001 (3)	-0.0010 (3)	0.0005 (3)
Ow	0.0498 (16)	0.0311 (12)	0.0306 (13)	-0.0011 (11)	0.0122 (11)	0.0001 (10)
O1	0.0211 (11)	0.0231 (11)	0.0467 (13)	-0.0022 (9)	-0.0030 (10)	0.0081 (10)
O2	0.0230 (11)	0.0232 (11)	0.0392 (13)	-0.0041 (9)	-0.0026 (10)	0.0065 (9)
N1	0.0219 (13)	0.0194 (12)	0.0279 (13)	-0.0026 (10)	-0.0027 (10)	0.0035 (10)
N2	0.0231 (13)	0.0211 (12)	0.0276 (13)	0.0012 (10)	-0.0027 (10)	0.0031 (10)
C1	0.0210 (15)	0.0231 (14)	0.0247 (15)	0.0015 (12)	0.0012 (12)	-0.0023 (12)
C2	0.0211 (15)	0.0230 (15)	0.0237 (15)	0.0024 (12)	-0.0002 (12)	-0.0006 (11)
C3	0.0244 (16)	0.0280 (16)	0.0327 (17)	-0.0023 (13)	-0.0002 (13)	0.0015 (13)
C4	0.0233 (16)	0.0401 (19)	0.0380 (19)	0.0010 (14)	-0.0079 (14)	0.0032 (15)
O4	0.0290 (13)	0.0562 (16)	0.0405 (15)	-0.0118 (12)	0.0015 (11)	0.0068 (12)
O5	0.0344 (13)	0.0319 (12)	0.0298 (12)	0.0059 (10)	0.0067 (10)	0.0005 (9)
C5	0.0290 (18)	0.0406 (19)	0.0375 (19)	0.0086 (15)	-0.0008 (15)	0.0119 (15)
C6	0.0285 (17)	0.0284 (17)	0.0401 (19)	0.0015 (14)	0.0006 (14)	0.0099 (14)
O6	0.0477 (16)	0.0500 (16)	0.0458 (16)	0.0096 (13)	-0.0127 (13)	0.0131 (12)
C7	0.0213 (15)	0.0273 (16)	0.0280 (16)	0.0010 (12)	0.0004 (13)	0.0004 (12)
O7	0.0489 (16)	0.0338 (14)	0.0467 (16)	-0.0021 (12)	0.0062 (12)	-0.0103 (11)
C8	0.0250 (15)	0.0258 (15)	0.0237 (15)	0.0004 (12)	-0.0009 (12)	-0.0007 (12)

C9 0.0256(17) 0.045(2) 0.039(16) -0.0036(15) -0.0106(14) 0.0003(15)  
 C10 0.0299(19) 0.042(2) 0.060(3) 0.0028(16) -0.0171(17) -0.0036(18)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)**  
**for: [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Zn1-Ow	2.108 (2)	O2-H2	0.8200
Zn1-O1	2.047 (2)	N2-C8	1.292 (4)
Zn1-N2	2.189 (2)	N1-H1	0.87 (3)
Zn1-Owi	2.108 (2)	C1-C2	1.478 (4)
Zn1-O1i	2.047 (2)	C2-C3	1.408 (4)
Zn1-N2i	2.189 (2)	C2-C7	1.402 (4)
S1-C8	1.747 (3)	C3-C4	1.375 (4)
S1-C9	1.814 (4)	C4-C5	1.390 (5)
S2-C8	1.743 (3)	C5-C6	1.381 (5)
S2-C10	1.812 (4)	C6-C7	1.392 (4)
C11-O4	1.439 (3)	C9-C10	1.494 (6)
C11-O5	1.463 (2)	C3-H3	0.9300
C11-O6	1.430 (3)	C4-H4	0.9300
C11-O7	1.422 (3)	C5-H5	0.9300
O1-C1	1.251 (4)	C6-H6	0.9300
O2-C7	1.364 (3)	C9-H9B	0.9700
Ow-H1W	1.1400	C9-H9A	0.9700
Ow-H2W	0.9000	C10-H10A	0.9700
N1-N2	1.388 (4)	C10-H10B	0.9700
N1-C1	1.343 (4)		
Ow-Zn1-O1	88.65 (9)	N2-N1-H1	123 (2)
Ow-Zn1-N2	89.93 (9)	O1-C1-N1	120.5 (3)
Ow-Zn1-Owi	180.00	C1-C2-C7	124.3 (3)
Ow-Zn1-O1i	91.34 (9)	C3-C2-C7	118.7 (3)
Ow-Zn1-N2i	90.07 (9)	C1-C2-C3	117.0 (3)
O1-Zn1-N2	76.64 (8)	C2-C3-C4	121.0 (3)
Owi-Zn1-O1	91.35 (9)	C3-C4-C5	119.5 (3)
O1-Zn1-O1i	180.00	C4-C5-C6	120.6 (3)
O1-Zn1-N2i	103.36 (8)	C5-C6-C7	120.3 (3)
Owi-Zn1-N2	90.07 (9)	O2-C7-C2	118.8 (3)
O1i-Zn1-N2	103.37 (8)	O2-C7-C6	121.3 (3)
N2-Zn1-N2i	180.00	C2-C7-C6	119.9 (3)
Owi-Zn1-O1i	88.66 (9)	S2-C8-N2	119.1 (2)
Owi-Zn1-N2i	89.93 (9)	S1-C8-S2	115.26 (16)

O1i-Zn1-N2i	76.63 (8)	S1-C8-N2	125.6 (2)
C8-S1-C9	96.09 (16)	S1-C9-C10	108.5 (3)
C8-S2-C10	95.11 (17)	S2-C10-C9	109.1 (3)
O4-C11-O7	110.46 (17)	C4-C3-H3	119.00
O4-C11-O5	107.81 (15)	C2-C3-H3	120.00
O4-C11-O6	109.86 (17)	C3-C4-H4	120.00
O6-C11-O7	111.23 (17)	C5-C4-H4	120.00
O5-C11-O6	109.31 (15)	C4-C5-H5	120.00
O5-C11-O7	108.09 (14)	C6-C5-H5	120.00
Zn1-O1-C1	115.40 (17)	C7-C6-H6	120.00
H1W-Ow-H2W	82.00	C5-C6-H6	120.00
Zn1-Ow-H1W	133.00	C10-C9-H9A	110.00
Zn1-Ow-H2W	128.00	S1-C9-H9B	110.00
N2-N1-C1	117.8 (3)	S1-C9-H9A	110.00
C7-O2-H2	109.00	C10-C9-H9B	110.00
N1-N2-C8	116.9 (2)	H9A-C9-H9B	108.00
Zn1-N2-N1	106.74 (19)	H10A-C10-H10B	108.00
Zn1-N2-C8	135.50 (19)	S2-C10-H10A	110.00
N1-C1-C2	118.8 (3)	S2-C10-H10B	110.00
C1-N1-H1	120 (2)	C9-C10-H10A	110.00
O1-C1-C2	120.7 (2)	C9-C10-H10B	110.00
Ow-Zn1-O1-C1	75.8 (2)	N2-N1-C1-O1	1.9 (4)
N2-Zn1-O1-C1	-14.5 (2)	N2-N1-C1-C2	179.8 (3)
Owi-Zn1-O1-C1	-104.2 (2)	Zn1-N2-C8-S1	-160.53 (18)
N2i-Zn1-O1-C1	165.5 (2)	Zn1-N2-C8-S2	21.1 (4)
Ow-Zn1-N2-N1	-74.66 (19)	N1-N2-C8-S1	7.1 (4)
Ow-Zn1-N2-C8	93.8 (3)	N1-N2-C8-S2	-171.4 (2)
O1-Zn1-N2-N1	13.97 (18)	O1-C1-C2-C3	5.4 (4)
O1-Zn1-N2-C8	-177.6 (3)	O1-C1-C2-C7	-176.4 (3)
Owi-Zn1-N2-N1	105.34 (19)	N1-C1-C2-C3	-172.5 (3)
Owi-Zn1-N2-C8	-86.2 (3)	N1-C1-C2-C7	5.7 (4)
O1i-Zn1-N2-N1	-166.02 (18)	C1-C2-C3-C4	176.6 (3)
O1i-Zn1-N2-C8	2.4 (3)	C7-C2-C3-C4	-1.7 (5)
C9-S1-C8-S2	6.5 (2)	C1-C2-C7-O2	4.5 (4)
C9-S1-C8-N2	-171.9 (3)	C1-C2-C7-C6	-176.2 (3)
C8-S1-C9-C10	-30.2 (3)	C3-C2-C7-O2	-177.3 (3)
C10-S2-C8-S1	13.9 (2)	C3-C2-C7-C6	1.9 (4)
C10-S2-C8-N2	-167.5 (3)	C2-C3-C4-C5	0.4 (5)
C8-S2-C10-C9	-34.8 (3)	C3-C4-C5-C6	0.7 (5)
Zn1-O1-C1-N1	12.2 (4)	C4-C5-C6-C7	-0.5 (5)
Zn1-O1-C1-C2	-165.7 (2)	C5-C6-C7-O2	178.3 (3)
C1-N1-N2-Zn1	-13.2 (3)	C5-C6-C7-C2	-0.9 (5)
C1-N1-N2-C8	175.8 (3)	S1-C9-C10-S2	43.3 (3)

Symmetry code: (i)  $-x+2, -y+1, -z$ .

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)**  
for:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

<i>D</i> -H··· <i>A</i>	<i>D</i> -H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> -H··· <i>A</i>
N1-H1···S1	0.87 (3)	2.57 (4)	2.947 (3)	108 (3)
N1-H1···O2 Ow-	0.87 (3)	1.93 (3)	2.605 (4)	134 (3) 143.00
H1W···O4i Ow-	1.1400	1.8000	2.799 (4)	141.00
H1W···O6ii Ow-	1.1400	1.9100	2.690 (3)	161.00
H2W···O5iV O2-	0.9000	2.4400	3.405 (4)	158.00
H2···O5iii C9-	0.8200	1.9700	2.838 (3)	137.00
H9A···O4V	0.9700	2.6000	3.372 (4)	

Symmetry code: (i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $x-1, y,$   
 $z$ ;

(iv)  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (v)  $-x+1, -y+2, -z+2$ .

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination**  
for:  $\{\text{Zn}(\text{HL})_2\}_n$

Formula	C20 H18 N4 O4 S4 Zn
Formula Weight	571.99
Crystal System	Orthorhombique
Space group	Pbc2 <sub>1</sub> (No.57)
a, b, c [Angstrom]	9.9610(3) 10.8780(5) 20.0971(15)
alpha, beta, gamma [deg]	90 90 90
V [Ang**3]	2177.64(15)
Z	4
D(calc) [g/cm]	1.745
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.550
F(000)	1168
Crystal Size [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40

**Data Collection**

Temperature (K)	293
Theta Min-Max [Deg]	2.773, 30.022
Dataset	-13:13 ; -15:15 ; 0:28
Tot., Uniq. Data, R(int)	10490, 3256, 0.0561
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2589

**Refinement**

Nref, Npar	3256, 301
R, wR2, S	0.0675, 0.1306, 1.011
Max. and min Resd. Dens. [e/Ang^3]	-2.648, 1.867

=====

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement  
Parameters of the non-Hydrogen atoms  
for: [Zn(HL)2]n**

	X	Y	Z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
	-----	-----	-----	-----
Zn01	0.76352 (5)	0.21849 (6)	0.56034 (5)	0.02345 (17)
S4	1.00105 (16)	-0.35772 (14)	0.42838 (8)	0.0286 (3)
S1	0.50974 (15)	0.34793 (14)	0.67939 (8)	0.0277 (3)
S3	0.81364 (15)	-0.15675 (14)	0.46532 (8)	0.0262 (3)
S2	0.30655 (15)	0.17550 (16)	0.62593 (9)	0.0327 (4)
O2	0.3535 (4)	-0.0794 (4)	0.5016 (2)	0.0273 (9)
O3	1.2025 (4)	-0.1420 (4)	0.6268 (2)	0.0249 (9)
O1	0.7041 (4)	0.1328 (4)	0.4796 (2)	0.0213 (8)
O4	0.8643 (4)	0.0771 (4)	0.6022 (2)	0.0240 (8)
N4	1.0574 (5)	-0.1931 (5)	0.5203 (2)	0.0211 (10)
C14	0.8815 (6)	0.1414 (6)	0.7159 (3)	0.0237 (12)
N2	0.5609 (5)	0.1836 (5)	0.5846 (2)	0.0224 (10)
N1	0.5091 (4)	0.0971 (5)	0.5401 (3)	0.0233 (10)
C2	0.5349 (5)	0.0020 (5)	0.4339 (3)	0.0188 (10)
C12	1.0435 (5)	0.0006 (5)	0.6698 (3)	0.0216 (11)
N3	1.0204 (4)	-0.0974 (4)	0.5631 (3)	0.0220 (9)
C7	0.5966 (6)	0.0054 (5)	0.3715 (3)	0.0244 (12)
C13	0.9280 (6)	0.0763 (6)	0.6601 (3)	0.0219 (11)
C16	1.0595 (6)	0.0643 (6)	0.7853 (3)	0.0296 (13)
C18	0.9693 (5)	-0.2271 (5)	0.4784 (3)	0.0211 (11)
C6	0.5469 (6)	-0.0616 (6)	0.3188 (3)	0.0290 (13)
C3	0.4207 (5)	-0.0716 (5)	0.4434 (3)	0.0215 (11)
C5	0.4340 (6)	-0.1370 (6)	0.3286 (3)	0.0291 (13)
C11	1.0962 (5)	-0.0831 (5)	0.6176 (3)	0.0198 (11)
C15	0.9463 (7)	0.1355 (6)	0.7767 (3)	0.0301 (14)
C8	0.4726 (5)	0.2284 (5)	0.6250 (3)	0.0208 (11)
C17	1.1063 (6)	-0.0027 (6)	0.7323 (3)	0.0247 (12)
C4	0.3728 (7)	-0.1427 (6)	0.3897 (3)	0.0286 (13)
C19	0.7398 (5)	-0.2876 (6)	0.4257 (4)	0.0283 (13)
C1	0.5887 (5)	0.0803 (5)	0.4879 (3)	0.0212 (11)
C20	0.8446 (6)	-0.3468 (6)	0.3824 (3)	0.0277 (13)
C10	0.2454 (6)	0.2971 (7)	0.6780 (5)	0.0428 (19)
C9	0.3486 (8)	0.3460 (10)	0.7209 (5)	0.058 (3)

=====

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement  
Parameters for: {Zn(HL)2}n**

	X	Y	Z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
	-----	-----	-----	-----
H2	0.3899	-0.0353	0.5293	0.041*
H14	0.8051	0.1899	0.7118	0.028*

H7	0.6726	0.0538	0.3654	0.029*
H16	1.1032	0.0617	0.8262	0.035*
H6	0.5875	-0.0570	0.2772	0.035*
H5	0.4006	-0.1834	0.2935	0.035*
H15	0.9128	0.1803	0.8124	0.036*
H17	1.1818	-0.0519	0.7380	0.030*
H4	0.2991	-0.1939	0.3958	0.034*
H19A	0.7084	-0.3455	0.4589	0.034*
H19B	0.6637	-0.2622	0.3988	0.034*
H20A	0.8580	-0.2981	0.3425	0.033*
H20B	0.8152	-0.4282	0.3692	0.033*
H10A	0.2104	0.3626	0.6502	0.051*
H10B	0.1721	0.2663	0.7050	0.051*
H9A	0.3546	0.2962	0.7608	0.070*
H9B	0.3248	0.4290	0.7341	0.070*
H3A	0.941 (5)	-0.058 (8)	0.559 (5)	0.087*
H2	0.3899	-0.0353	0.5293	0.041*

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters  
for: {Zn(HL)2}n**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Zn01	0.0192 (3)	0.0256 (3)	0.0256 (3)	-0.0027 (2)	0.0005 (3)	-0.0057 (3)
S4	0.0298 (8)	0.0282 (7)	0.0277 (7)	0.0070 (6)	-0.0074 (6)	-0.0119 (7)
S1	0.0249 (7)	0.0296 (8)	0.0285 (7)	-0.0021 (6)	0.0044 (6)	-0.0095 (6)
S3	0.0202 (7)	0.0266 (7)	0.0317 (7)	0.0036 (6)	-0.0067 (6)	-0.0050 (6)
S2	0.0192 (7)	0.0382 (9)	0.0407 (9)	-0.0060 (6)	0.0076 (6)	-0.0141 (7)
O2	0.027 (2)	0.026 (2)	0.028 (2)	-0.0050 (19)	0.0039 (17)	-0.0074 (18)
O3	0.023 (2)	0.029 (2)	0.023 (2)	0.0030 (17)	-0.0020 (16)	-0.0078 (18)
O1	0.0118 (17)	0.029 (2)	0.023 (2)	-0.0035 (16)	0.0011 (15)	-0.0085 (17)
O4	0.024 (2)	0.026 (2)	0.0218 (19)	0.0055 (17)	-0.0017 (15)	-0.0025 (16)
N4	0.019 (2)	0.023 (2)	0.021 (2)	0.0044 (19)	-0.0015 (17)	-0.0080 (19)
C14	0.020 (3)	0.027 (3)	0.024 (3)	0.004 (2)	0.007 (2)	-0.006 (2)
N2	0.021 (2)	0.025 (2)	0.021 (2)	0.0012 (19)	-0.0031 (18)	-0.0050 (19)
N1	0.022 (2)	0.026 (3)	0.022 (2)	-0.003 (2)	0.0005 (17)	-0.007 (2)
C2	0.018 (2)	0.017 (2)	0.022 (3)	0.003 (2)	-0.003 (2)	-0.002 (2)
C12	0.022 (2)	0.019 (3)	0.024 (3)	-0.007 (2)	0.001 (2)	-0.006 (2)
N3	0.020 (2)	0.026 (2)	0.021 (2)	0.0038 (17)	-0.003 (2)	-0.007 (2)
C7	0.025 (3)	0.024 (3)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)
C13	0.024 (3)	0.022 (3)	0.020 (3)	-0.009 (2)	0.004 (2)	-0.003 (2)
C16	0.036 (3)	0.035 (4)	0.018 (3)	-0.006 (3)	0.001 (2)	-0.003 (3)
C18	0.020 (3)	0.019 (3)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)	-0.003 (2)
C6	0.031 (3)	0.034 (4)	0.021 (3)	0.004 (3)	-0.002 (2)	-0.003 (3)

C3	0.021 (3)	0.018 (3)	0.025 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C5	0.034 (3)	0.026 (3)	0.027 (3)	0.000 (3)	-0.012 (3)	-0.006 (3)
C11	0.017 (3)	0.020 (3)	0.023 (3)	0.000 (2)	0.004 (2)	-0.002 (2)
C15	0.036 (3)	0.033 (3)	0.022 (3)	-0.001 (3)	0.008 (2)	-0.008 (3)
C8	0.021 (3)	0.020 (3)	0.022 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	0.003 (2)
C17	0.022 (3)	0.028 (3)	0.024 (3)	-0.001 (2)	-0.003 (2)	-0.007 (2)
C4	0.028 (3)	0.023 (3)	0.034 (3)	-0.006 (2)	-0.006 (3)	0.002 (3)
C19	0.021 (3)	0.027 (3)	0.037 (3)	-0.007 (2)	-0.004 (2)	-0.003 (3)
C1	0.022 (3)	0.020 (3)	0.021 (3)	0.005 (2)	0.000 (2)	-0.001 (2)
C20	0.026 (3)	0.029 (3)	0.028 (3)	-0.001 (2)	-0.008 (2)	-0.008 (3)
C10	0.028 (4)	0.038 (4)	0.063 (5)	-0.003 (3)	0.013 (3)	-0.019 (4)
C9	0.038 (4)	0.078 (6)	0.058 (5)	0.005 (4)	0.011 (4)	-0.036 (5)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)  
for: {Zn(HL)2}n**

Zn01-O1	1.963 (4)	C14-C15	1.383 (9)
Zn01-O4	2.020 (4)	C14-C13	1.404 (8)
Zn01-O3 <sup>i</sup>	2.050 (4)	N2-C8	1.292 (7)
Zn01-N2	2.111 (5)	N2-N1	1.397 (7)
Zn01-N4 <sup>i</sup>	2.180 (5)	N1-C1	1.327 (7)
S4-C18	1.769 (6)	C2-C7	1.397 (7)
S4-C20	1.815 (6)	C2-C3	1.404 (8)
S1-C8	1.738 (6)	C2-C1	1.480 (8)
S1-C9	1.809 (8)	C12-C17	1.405 (8)
S3-C18	1.749 (6)	C12-C13	1.427 (8)
S3-C19	1.789 (6)	C12-C11	1.485 (8)
S2-C8	1.752 (5)	N3-C11	1.340 (7)
S2-C10	1.793 (7)	C7-C6	1.378 (8)
O2-C3	1.350 (7)	C16-C17	1.371 (8)
O3-C11	1.251 (7)	C16-C15	1.379 (10)
O3-Zn01 <sup>ii</sup>	2.050 (4)	C6-C5	1.405 (9)
O1-C1	1.294 (7)	C3-C4	1.410 (8)
O4-C13	1.326 (7)	C5-C4	1.373 (9)
N4-C18	1.272 (7)	C19-C20	1.503 (9)
N4-N3	1.400 (6)	C10-C9	1.444 (11)
N4-Zn01 <sup>ii</sup>	2.180 (5)		
O1-Zn01-O4	97.60 (17)	C11-N3-N4	116.1 (4)
O1-Zn01-O3 <sup>i</sup>	160.10 (19)	C6-C7-C2	121.2 (5)
O4-Zn01-O3 <sup>i</sup>	102.13 (18)	O4-C13-C14	122.7 (5)
O1-Zn01-N2	79.46 (17)	O4-C13-C12	120.5 (5)
O4-Zn01-N2	103.99 (18)	C14-C13-C12	116.6 (5)
O3 <sup>i</sup> -Zn01-N2	98.07 (18)	C17-C16-C15	118.6 (6)
O1-Zn01-N4 <sup>i</sup>	98.71 (17)	N4-C18-S3	125.8 (4)



O4-Zn01-N4 <sup>i</sup>	94.77 (18)	N4-C18-S4	119.1 (4)
O3 <sup>i</sup> -Zn01-N4 <sup>i</sup>	77.23 (17)	S3-C18-S4	115.1 (3)
N2-Zn01-N4 <sup>i</sup>	161.2 (2)	C7-C6-C5	119.2 (6)
C18-S4-C20	94.7 (3)	O2-C3-C2	123.7 (5)
C8-S1-C9	95.3 (3)	O2-C3-C4	117.4 (5)
C18-S3-C19	94.8 (3)	C2-C3-C4	118.9 (5)
C8-S2-C10	94.9 (3)	C4-C5-C6	120.5 (6)
C11-O3-Zn01 <sup>ii</sup>	115.0 (4)	O3-C11-N3	122.6 (5)
C1-O1-Zn01	111.8 (4)	O3-C11-C12	120.6 (5)
C13-O4-Zn01	127.5 (4)	N3-C11-C12	116.7 (5)
C18-N4-N3	116.2 (4)	C16-C15-C14	121.3 (5)
C18-N4-Zn01 <sup>ii</sup>	132.9 (4)	N2-C8-S1	122.2 (4)
N3-N4-Zn01 <sup>ii</sup>	108.5 (3)	N2-C8-S2	121.7 (4)
C15-C14-C13	121.8 (5)	S1-C8-S2	116.1 (3)
C8-N2-N1	113.9 (5)	C16-C17-C12	122.0 (6)
C8-N2-Zn01	136.7 (4)	C5-C4-C3	120.6 (6)
N1-N2-Zn01	109.0 (3)	C20-C19-S3	108.2 (4)
C1-N1-N2	112.2 (5)	O1-C1-N1	124.9 (5)
C7-C2-C3	119.6 (5)	O1-C1-C2	118.7 (5)
C7-C2-C1	118.9 (5)	N1-C1-C2	116.2 (5)
C3-C2-C1	121.5 (5)	C19-C20-S4	109.3 (4)
C17-C12-C13	119.7 (5)	C9-C10-S2	112.2 (5)
C17-C12-C11	117.3 (5)	C10-C9-S1	111.1 (6)
C13-C12-C11	122.9 (5)		

Symmetry code: (i)  $-x+2, -y+1, -z$ .

=====

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)  
for: {Zn(HL)2}n**

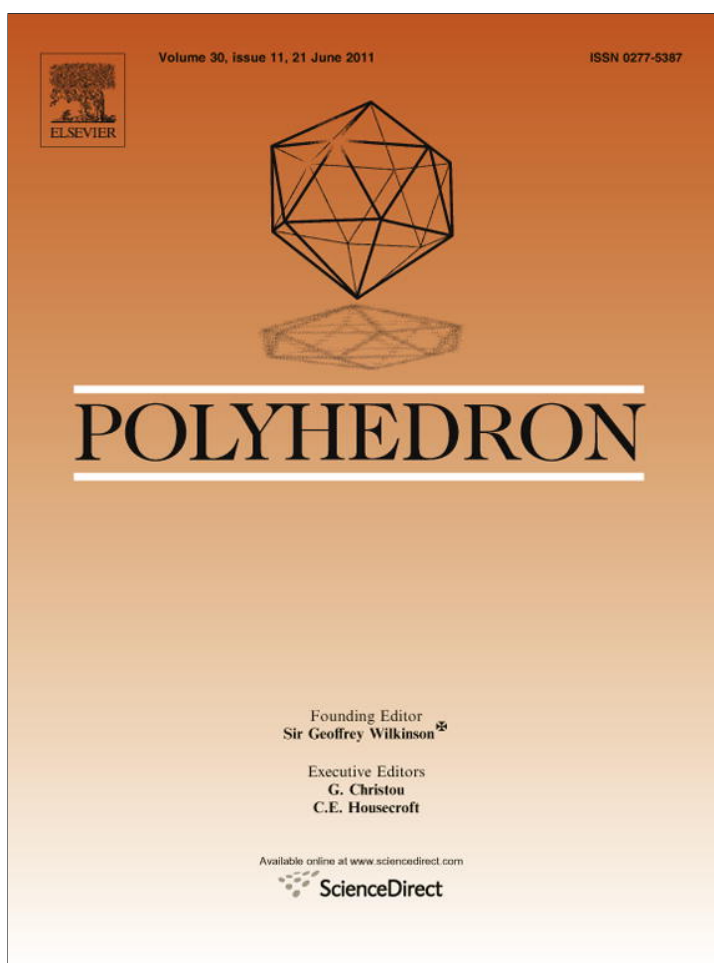
<i>D</i> -H··· <i>A</i>	<i>D</i> -H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> -H··· <i>A</i>
N3-H3···O4	0.901 (4)	1.868 (5)	2.576 (4)	133,9 (5)

---

# Publications

---

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

## Polyhedron

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/poly](http://www.elsevier.com/locate/poly)

# Synthesis, structural characterizations, spectroscopic and magnetic properties of Mn<sup>II</sup> and Mn<sup>III</sup> complexes with an unprecedented bridging coordination mode of 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand

Chahra Bouchameni<sup>a</sup>, Chahrazed Beghidja<sup>a,\*</sup>, Adel Beghidja<sup>a</sup>, Pierre Rabu<sup>b</sup>, Richard Welter<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université-Mentouri de Constantine, route Aïn elbey 25000 Constantine, Algeria

<sup>b</sup>UMR-CNRS 75040, IPCMS, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France

<sup>c</sup>UMR-CNRS 7177, Laboratoire DECOMET, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise-Pascal, 67070 Strasbourg cedex, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 10 January 2011

Accepted 5 April 2011

Available online 22 April 2011

## Keywords:

Mn complexes

Crystal structure

2-Salicylichydrazono-1,3-dithiolane

Molecular magnetism

H-bond

EPR

## ABSTRACT

Two new complexes [Mn<sup>III</sup>(HL)<sub>2</sub>(acac)] and [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> have been obtained by reacting manganese(III) acetylacetonate monohydrate or manganese(II) chloride monohydrate with 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand (**H<sub>2</sub>L**). Both compounds have been fully characterized by spectroscopic methods and single crystal X-ray diffraction. In the solid state, the molecular packing are described and discussed in term of weak H-bonds and short contacts. The unprecedented bridging coordination mode of this ligand lead to the first 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane-bridged coordination polymer [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. The EPR spectrum of this compound was obtained with  $g \approx 2.07$ , corresponding to a manganese ion (+II) in octahedral high-spin coordination sphere. The Mn<sup>II</sup> complex exhibit paramagnetic behavior corresponding to quasi-isolated metal centers.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Dithiocarbazate R-NH<sub>2</sub>NHCS<sub>2</sub> (DTC) and its substituted compounds remain of interest to researchers because of their wide variation in structure and properties [1–7]. Some of these compounds have been widely studied for their antibacterial and antifungal activities [8–12]. Recently, DTC are used in the chemisorption on gold for creating self-assembled monolayers [13,14] which have been shown to exhibit improved physical, chemical, optical, and electronic properties which could be beneficial for the fabrication of molecular electronics devices [15–18]. These types of ligands are versatile chelating agents and react with transition metal ions yielding stable metal complexes [19–22]. The metal dithiocomplexes frequently undergo facile and reversible one electron redox reaction [23] and have been used as sensitizers in photoelectrochemical solar cells [24,25]. They also show solid state electrical conductivities and can be used as molecular conductors [26,27]. Some transition metal chelates of the derivatives of N and S substituted dithiocarbazates [28,29] such as S-alkyldithiocarbazates [30] and their Schiff's bases have been widely studied for their unique antitumor, antibacterial and antifungal activities [31–36].

We previously reported the coordination chemistry of the 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand (**H<sub>2</sub>L**) derived from

dithiocarbazate, with different transitions ions leading to a different monomeric or dimeric complexes.

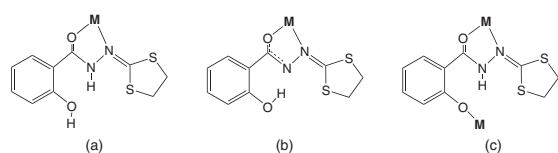
The direct reaction of this ligand with manganese (+II) acetate tetrahydrate and manganese (+II) acetylacetonate in various organic solvents (*L'*) gives easily monomeric complexes [Mn(II)(HL)<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>] (*L'* = DMF, THF, Py), where HL is a bidentate ligand and *L'* a labile monodentate ligand [37]. The reaction of this ligand with Mn(III) acetate dihydrate in methanol gives the monomer [Mn(III)(HL)<sub>3</sub>]. 2CHCl<sub>3</sub>, the addition of pyridine to the reaction mixture results in the formation of a new dimer [Mn(III)<sub>2</sub>(μ-OMe)<sub>2</sub>(HL)<sub>4</sub>] which presents a very strong intramolecular ferromagnetic interaction [38]. With iron (+III) chloride and/or acetylacetonate salts readily affords new monomeric complexes as well as μ-methoxo binuclear complex, the monomeric complexes present a spontaneous reduction phenomenon [39].

This various complexes are obtained with a neutral (Scheme 1(a)) or monodeprotonated (Scheme 1(b)) bidentate chelating coordination mode of this ligand. In this paper we demonstrate that the **H<sub>2</sub>L** ligand can be in a monodeprotonated tridentate-bridging coordination mode (Scheme 1(c)), resulting in a polymeric Mn<sup>II</sup> complex. To our knowledge, this is the first report of formation of a polymeric Mn<sup>II</sup> complex involving a tridentate 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand.

Herein, we describe the synthesis and X-ray structure, spectroscopic and magnetic properties of this complex [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and another new mononuclear complex [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>(acac)] have been determined by spectroscopic methods and X-ray diffraction.

\* Corresponding authors. Fax: +44 1223 336 033.

E-mail addresses: [c.beghidja@yahoo.fr](mailto:c.beghidja@yahoo.fr) (C. Beghidja), [welter@chimie.u-strasbg.fr](mailto:welter@chimie.u-strasbg.fr), [welter@unistra.fr](mailto:welter@unistra.fr) (R. Welter).



Scheme 1. Different coordination modes of  $H_2L$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Ligand  $H_2L$  was prepared as previously reported [37]. All the reagents and solvents were used without additional purification. The complexes were obtained at room temperature using a general procedure described below.

### 2.2. Physical measurement

Elemental C, H, N, and S analyses were performed by the Service de Microanalyses of the Institut de Chimie (Université de Strasbourg, France). FT-IR studies were performed with an ATI Mattson Genesis computer-driven instrument (0.1 mm thick powder samples in KBr). Magnetic studies were carried out using a Quantum Design SQUID MPMS-XL magnetometer ( $\pm 5$  T, 2–300 K) on several sets of crystal or powder samples. The data were corrected for the diamagnetic contributions of the sample (estimated from Pascal constants) and of the sample holder. The EPR spectra have been recorded at X-band (ca. 9.8 GHz) with an ESP-300E spectrometer (Bruker) equipped with a rectangular TE 102 cavity and an ESR 900 continuous flow cryostat for liquid He circulation (Oxford). The static field was controlled with a Hall probe while the microwave frequency was simultaneously recorded with a frequency counter (HP-5350 B).

### 2.3. Synthesis of the complexes

#### 2.3.1. Synthesis of $[Mn^{III}(HL)_2(acac)]$ (**1**)

The reaction of  $H_2L$  (0.0254 g,  $10^{-4}$  mol) with  $Mn(acac)_3 \cdot H_2O$  (0.0352 g,  $10^{-4}$  mol) in a methanol solution leads to a bright maroon solution which was left to stand undisturbed at room temperature. Several days later, X-ray quality dark maroon single crystals were obtained by slow evaporation, which were filtered and characterized (0.020 g, 60.6% yield). *Anal. Calc.* for  $MnC_{25}H_{25}N_4O_6S_4$ : C, 44.59; H, 3.741; N, 8.60. Found: C, 45.45; H, 3.814; N, 8.48%.

#### 2.3.2. Synthesis of $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ (**2**)

The reaction of  $H_2L$  (0.0254 g,  $10^{-4}$  mol) with  $Mn(Cl)_2 \cdot H_2O$  (0.0186 g,  $10^{-4}$  mol) or  $Mn(acac)_3 \cdot H_2O$  (0.0352 g,  $10^{-4}$  mol) in the presence of sodium azide (0.026 g,  $10^{-5}$  mol) in a methanol solution leads to a clear yellow solution which was left to stand undisturbed at room temperature. After 24 h single bright maroon crystals, suitable for single crystal X-ray diffraction, are formed (0.0145 g, 51.8% yield). *Anal. Calc.* for  $MnC_{20}H_{18}N_4O_4S_4$ : C, 41.50; H, 3.47; N, 9.61. Found: C, 41.70; H, 3.26; N, 9.83%.

### 2.4. Single crystal X-ray diffraction

Single crystals of the complexes **1** and **2** were mounted on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) by using  $\omega$ - $2\theta$  scan at 173 K. The complete conditions of data collection (Denzo software [40]) and structure refinements are given below. The cell parameters were determined from reflections taken from one set of 10 frames (1.0° steps in phi angle), each at 20 s exposure. The structures were solved using direct

methods (SHELXS97) and refined against  $F^2$  using the SHELXL97 and CRYSTALBUILDER softwares [41,42]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were generated according to stereo-chemistry and refined using a riding model in SHELXL97. The absorption was corrected empirically with Sortav [43] Crystallographic data (excluding structure factors) have been deposited. Table 1 summarizes the crystal data, experimental conditions and final refinement parameters for both compounds. Selected bond lengths and angles are gathered in figure captions. ORTEP views of complexes **1** and **2** are shown in Figs. 1 and 3, respectively. Crystallographic calculations were carried out with PLATON software and the figures were made with the use of ATOMS and CHIMERA softwares.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and general characterization

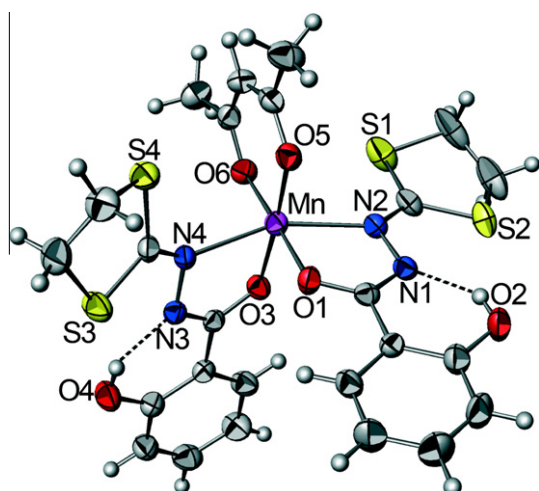
The reaction of manganese salts  $Mn^{III}(acac)_3 \cdot H_2O$  with the 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane ligand led to the synthesis of two new complexes. The  $Mn^{III}$  complex (**1**,  $[Mn^{III}(HL)_2(acac)]$ ) was obtained by direct reaction of  $H_2L$  ligand with  $Mn(acac)_3 \cdot H_2O$  salt in methanol solution (Scheme 2 and Fig. 1). While the synthesis of complex **2** involved the reaction of  $Mn^{II}Cl_2 \cdot H_2O$  or  $Mn^{III}(acac)_3 \cdot H_2O$ , with 0.1 equivalent of  $NaN_3$  in methanol solution, affording the coordination polymer (**2**,  $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ , see Scheme 3 and Fig. 3). In compound **2** Mn(III) in the starting compound  $Mn(acac)_3 \cdot H_2O$  was reduced to Mn(II) giving totally different results, this phenomenon was already observed with the same ligand and Fe(III) salt which was also reduced in Fe(II) in compounds reported previously by Bouslimani et al. [39].

Spectroscopic and X-ray single crystal characterization of both complexes are described in this present work. Electron paramagnetic resonance spectra and magnetic measurement for the complex **2** are also presented.

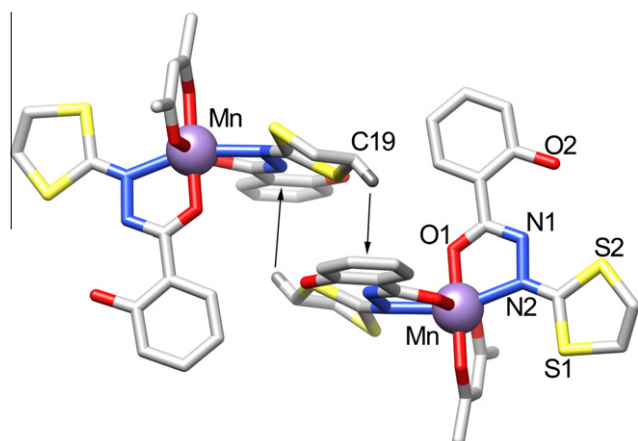
The infrared spectra of both compounds show the disappearance of two bands characteristic vibration of the N–H groups at

Table 1  
Crystal data, data collection and refinement details for compounds **1** and **2**.

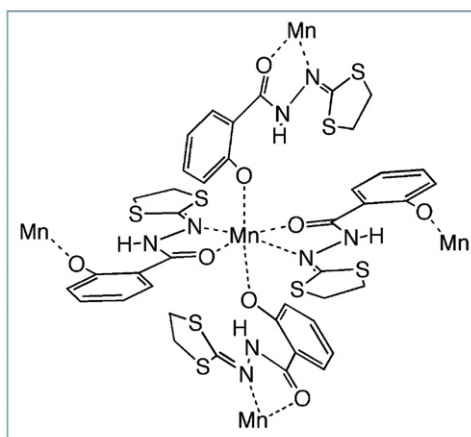
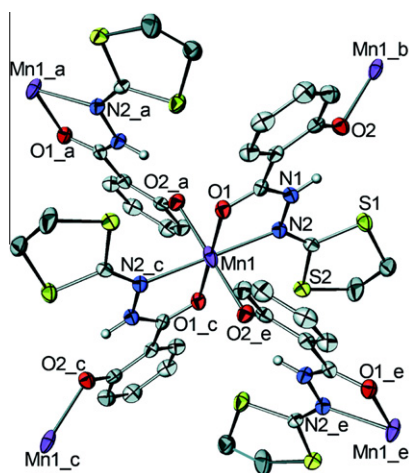
Complex	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirical formula	$C_{25}H_{25}N_4O_6S_4Mn$	$C_{20}H_{18}N_4O_4S_4Mn$
Formula weight	660.71	561.60
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$Pbcm$
$a$ (Å)	11.150(1)	10.1910(4)
$b$ (Å)	12.264(1)	10.7910(4)
$c$ (Å)	21.449(1)	20.1440(9)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	98.0558(25)	90
$\gamma$ (°)	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2904.0(5)	2215.26(16)
$Z$	4	4
$D_{calc}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.511	1.684
$\mu$ (mm)	0.788	1.011
$F(0\ 0\ 0)$	1360	1148
$\theta$ Range (°)	2.47–27.88	2.75–30.04
Index range ( $h, k, l$ )	–14/14, 0/16, 0/28	0/14, 0/15, 0/28
Reflections collected	6908	3247
Independent reflections	6907	1397
$R_{int}$	0.072	0.066
Data/restraints/parameters	6907/0/361	3247/1/154
Goodness-of-fit on $F^2$	1.008	1.007
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0542$ , $wR_1 = 0.1244$	$R_1 = 0.0560$ , $wR_1 = 0.1443$
$R$ indices (all data)	$R_2 = 0.1314$ , $wR_2 = 0.1443$	$R_2 = 0.1314$ , $wR_2 = 0.1268$
Largest difference in peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.516 and –0.584	0.921 and –0.509



**Fig. 1.** ORTEP view (ATOMS software) of **1** [Mn<sup>III</sup>(HL)<sub>2</sub>(acac)] with partial labeling scheme. The ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Dashed lines indicate intra molecular H-bonds. Selected distances (Å) and angles (°): Mn–O1 = 1.920(3), Mn–O3 = 1.923(3), Mn–O5 = 1.911(3) and Mn–O6 = 1.906(3), Mn–N2 = 2.277(4), Mn–N4 = 2.263(3); O1–Mn–O5: 90.27(12), O1–Mn–O6: 178.11(13), O1–Mn–N2: 75.97(12), O1–Mn–N4: 83.84(13), O3–Mn–O5: 175.98(12), O3–Mn–N4: 76.99(12), O5–Mn–N4: 99.13(12), O6–Mn–N2: 104.70, O6–Mn–N4: 95.19(13), N2–Mn–N4: 157.61(13).



**Fig. 2.** Pseudo dimer reveals in the packing diagram of the complex **1**, with partial labeling scheme. Arrows show both intermolecular C–H... $\pi$  interactions. C19–H19... $\pi$ (C2–C7) centroid: 3.733(5) Å and an angle (C19–H19... $\pi$ (C2–C7) centroid): 158°.



**Fig. 3.** ORTEP view (ATOMS software) of the polymeric complex **2** [Mn(II)(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. The ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Selected distances (Å) and angles (°). Mn1–O1: 2.067(2), Mn1–N2: 2.251(3), Mn1–O2: 2.284(2); O1–Mn1–N2: 105.26(10), O1–Mn1–O2: 93.01(8), O2–Mn1–N2: 92.13(11), symmetry codes for equivalents positions:  $a = -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ ;  $b = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y - z$ ;  $c = -x, 1 - y, -z$ ;  $d = \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ ;  $e = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ . Framed: ChemDraw view pointed out the coordination mode.

2863 cm<sup>-1</sup> and C=O groups at 1634 cm<sup>-1</sup> of the ligand **H<sub>2</sub>L**. For the compound **1**, the IR spectrum shows the characteristic bands regions corresponding to OH groups at 3061 cm<sup>-1</sup>, C=N groups at 1516 cm<sup>-1</sup>, C=C–O groups at 1292 cm<sup>-1</sup>, C–O groups at 1249 cm<sup>-1</sup> and C–N groups at 1158 cm<sup>-1</sup>. The complex **2** shows bands regions corresponding of OH at 3400 cm<sup>-1</sup>, C=N groups at 1510 cm<sup>-1</sup>, C=C–O groups at 1281 cm<sup>-1</sup>, C–O groups at 1249 cm<sup>-1</sup>, and C–N groups at 1151 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2. Crystal and molecular structure of **1**

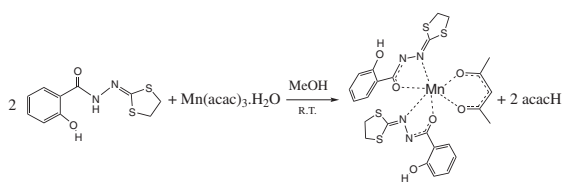
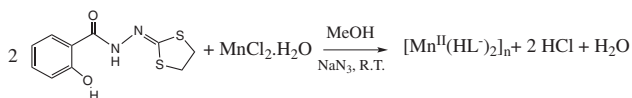
X-ray single crystal structure determination of **1** shows that this complex is a discrete Mn<sup>III</sup> molecule with the formula [Mn<sup>III</sup>(HL)<sub>2</sub>(acac)]. As clearly shown in Fig. 1, the Mn<sup>III</sup> ion is hexacoordinated in distorted octahedral geometry with clear Jahn-Teller axial deformation (N2–Mn–N4, see Fig. 1). The metal center is chelated by two HL<sup>-1</sup> bidentate anions coordinated by the hydrazide group via O1 and N2 atoms of the first ligand, and O3 and N4 for the second one. The Mn–O bonds length are Mn–O1 = 1.920(3) Å, Mn–O3 = 1.923(3) Å, Mn–O5 = 1.911(3) Å and Mn–O6 = 1.906(3) Å, the Mn–N elongated bonds are Mn–N2 = 2.277(4) Å and Mn–N4 = 2.263(3) Å, due to the classical Jahn-Teller effect with Mn<sup>III</sup> ion. The coordination sphere of the Mn<sup>III</sup> ion is completed by two oxygen atoms O5 and O6 from acetylacetonate (acac<sup>-</sup>) anion.

Classical strong intra-molecular hydrogen bonding are observed between the hydrazide hydrogens H2 and H4 and the oxygens O2 and O4 of the phenol groups (O2–N1: 2.586(5) Å with an angle O2–H2–N1: 147°) for the first ligand and O4–N3: 2.598(5) Å with an angle O4–H4–N3: 145° for the second ligand.

In addition, intermolecular hydrogen bonding is observed in complex **1**: in fact, two (by HL<sup>-1</sup> ligand) correlated C–H... $\pi$  interactions occur between dithiolane group and phenol group of adjacent molecule as clearly shown in Fig. 2. This double interaction led to pseudo dimers description in the solid state for this mononuclear complex. This type of correlated C–H... $\pi$  interactions occurs for example in corresponding dinuclear complexes [38,39].

### 3.3. Crystal and molecular structure of [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**)

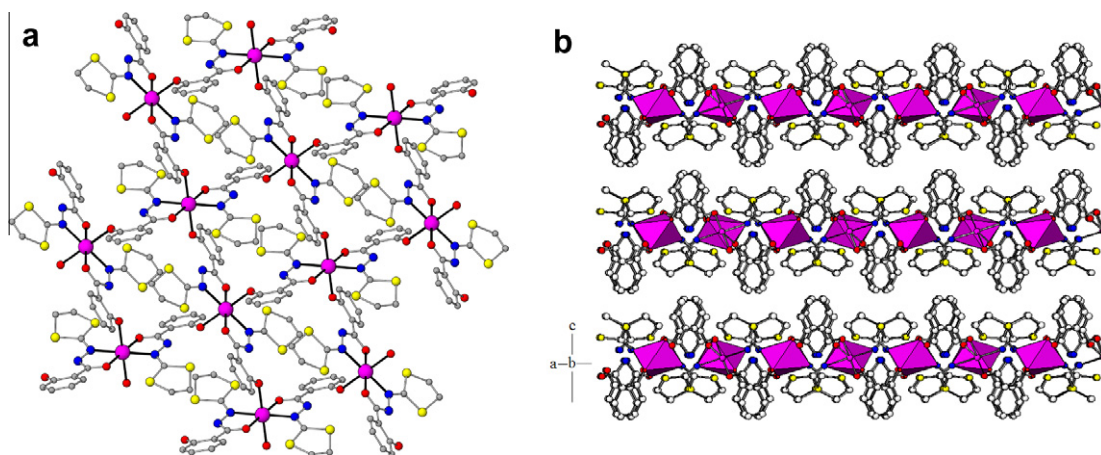
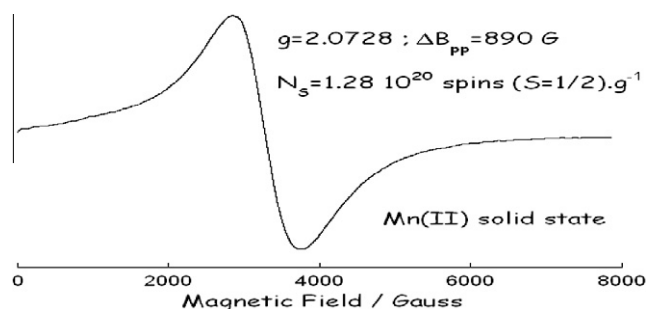
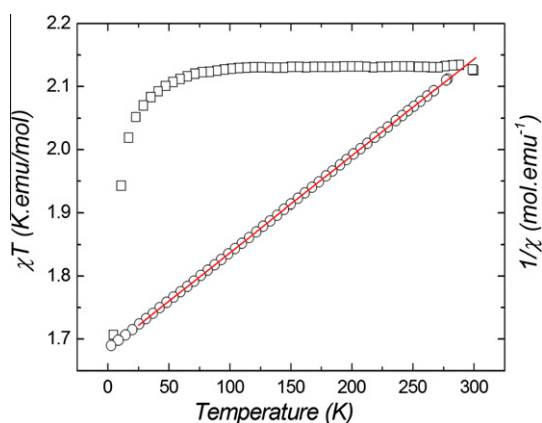
The molecular structure of **2** clearly evidences that this complex is polymeric [Mn<sup>II</sup>(HL)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, as shown in Fig. 3. The oxidation state +2 of the Mn atoms in this compound has been confirmed by EPR measurements (see below Section 3.4). It is important to notice that the unit cell content of the crystal structure of **2** indicates a


**Scheme 2.** Synthesis of  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})]$  (**1**).

**Scheme 3.** Synthesis of  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$  (**2**) (see also Fig. 3 for the coordination scheme of this polymeric specie).

ratio  $\frac{1}{2}$  for the Mn ions and the ligands, respectively. Then, only two solutions exist for the oxidation state of Mn: 2+ or 4+. Because fourier maps did not detected unambiguously the hydrogen atoms in this present crystal structure refinement (especially on N atoms), thanks to the EPR studies clearly evidences the oxidation state of the metal ion in this new polymeric compound, indicating the mono anionic state of the ligand ( $\text{HL}^-$ ). Each  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ion is six coordinated forming elongated octahedra. In the equatorial plane,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ion is surrounded by two chelating  $\text{HL}^-$  ligands, coordinated to the metal through the oxygen O1 and nitrogen N2 of hydrazide group with the following distances:  $\text{Mn}-\text{O}1 = 2.067(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}-\text{N}2 = 2.251(3) \text{ \AA}$ . Two other  $\text{HL}^-$  ligands complete the distorted octahedral surrounding by one phenol oxygen atom O2 in an apical position ( $\text{Mn}-\text{O}2 = 2.284(2) \text{ \AA}$ ). The coordination mode is clearly described in the scheme framed of Fig. 3.

Within the (a,b) sheets, the  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ions are connected to four neighbours via  $\text{HL}^-$  bridges, leading to form bidimensional square-planar network, separated by a double layer of  $\text{HL}^-$  anions with an interlamellar distance of  $10.072 \text{ \AA}$  (see Figure 4). The Mn–Mn distances across the ( $\text{Mn}1-\text{O}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}7-\text{O}2-\text{Mn}1$ ) bridges are  $7.421 \text{ \AA}$ .

Moreover, intermolecular hydrogen bonds can be identified between NH of the hydrazide groups as donors and oxygen atoms of phenol groups as acceptors with  $\text{N}1 \cdots \text{O}2$  distance of  $2.585(5) \text{ \AA}$  with an angle  $\text{O}2-\text{H}1-\text{N}1$ :  $133^\circ$ . Non-classical hydrogen bonds are observed between CH groups of the phenyl rings and oxygen atoms

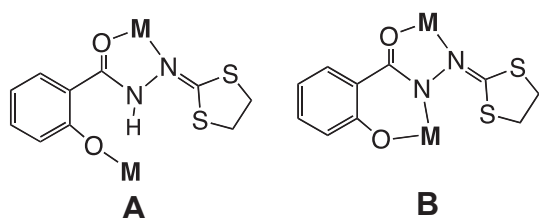

**Fig. 4.** Partial view of complex **2** in regular (ab) sheet (a) and partial view (ac) sheet of the layered structure of **2** (b).

**Fig. 5.** EPR spectrum of complex **2**.

**Fig. 6.**  $1/\chi(T)$  and  $\chi T(T)$  curves for complex **2** (○: experimental, –: fit).

of the hydrazide groups with  $\text{C}6 \cdots \text{O}1$  distance of  $3.063(5) \text{ \AA}$  with an angle  $\text{C}6-\text{H}2-\text{O}1^{(a)}$ :  $117^\circ$  [ $(a) = \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ ] (Fig. 4).

In addition, a detailed examination of the structural staking prompts a consideration of the existence of  $\text{CH}-\pi$  interactions between C10 and the centroid of the C2–C7 phenol group with a distance  $\text{C}10-(\text{C}2-\text{C}7)$  centroid):  $2.858 \text{ \AA}$  and an angle  $\text{C}10-\text{H}19-(\text{C}2-\text{C}7)$  centroid):  $140^\circ$ .

#### 3.4. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurement of compound **2**

To confirm the manganese ion state ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) in the compound **2**, EPR measurements were performed. EPR spectra recorded on



Scheme 4. Bridging mode of the ligand  $H_2L$ .

powdered sample (Fig. 5) show a broad signal centered at  $g = 2.07$  ( $\Delta B_{pp} = 890$  G) corresponds to a manganese ion(II) octahedral high-spin. This confirms the oxidation state +II of the metal center and indicates the monodeprotonation of the ligand ( $HL^-$ ).

### 3.5. Magnetic properties of the compound 2

The magnetic properties of the compound **2** were investigated on polycrystalline sample in the temperature range 5–300 K (Fig. 6). The compound **2** exhibit paramagnetic behavior corresponding to quasi-isolated metal centers. The magnetic susceptibility was measured under a 0.1 T applied field. The inverse susceptibility versus  $T$  curve is linear above 200 K and is fitted using the Curie–Weiss law. The corresponding values of the Curie constants and Weiss temperature:  $C = 4.28$  K emu/mol  $\theta = -0.32$  K agree well with those expected for six-coordinated high spin Mn(II) ion [44].

The magnetic interaction between the Mn(II) ions could be very small, due to the obtained bridging mode of the ( $HL^-$ ) ligand (Scheme 4(A)) which led to a long Mn...Mn distance (7.421 Å) across the (Mn1–O1–C1–C2–C7–O2–Mn1) bridges. However, this interaction can be improved in the case of the coordination mode hoped (Scheme 4(B)).

## 4. Conclusion

In summary, the 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand has been shown to be able to form monomeric, dimeric or polymeric complexes. We have reported the synthesis and a detailed crystal structure of new mononuclear Mn<sup>III</sup> complex and demonstrated that, using a same method with some changes, it is possible to molecular engineer a bi-dimensional structure of Mn<sup>II</sup> compounds which illustrates the very rich coordination chemistry of the multidentate 2-salicylichydrazono-1,3-dithiolane ligand. The oxidation state +II of the metal centers in the polymeric complex is confirmed by EPR spectroscopy and magnetic measurement. Magnetic interaction between the Mn<sup>II</sup> ions could be very small, due to the long Mn...Mn distance and the bridging type of the ligand. We are currently investigating the chemistry of other derivatives of dithiocarbamate for a better understanding of how the properties of the ligand and his complexes can be modified by introducing different organic substituents.

## Acknowledgement

Mr. Philip Turek and David Martel from UMR 7177 CNRS, Strasbourg, are gratefully acknowledged for assistance in the EPR experiments and electrochemical investigations.

## Appendix A. Supplementary data

CCDC 796282 and 796283 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

## References

- [1] H. Zhou, D. Li, P. Wang, L. Cheng, Y. Gao, Y. Zhu, J. Wu, Y. Tian, Z. Tao, M. Jiang, H.K. Fun, *J. Mol. Struct.* 826 (2–3) (2007) 205.
- [2] X. Wang, Z. Deng, B. Baokang Jin, Y. Tian, Xiangqin Lin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 1269.
- [3] M.A. Ali, C.M. Haroon, M. Nazimuddin, S.M.H. Majumder, M.T.H. Tarafder, M.A. Khair, *Transition Met. Chem.* 17 (1992) 133.
- [4] M.E. Hossain, M.N. Alam, M.A. Ali, M. Nazimuddin, F.E. Smith, R.C. Hynes, *Polyhedron* 15 (1996) 973.
- [5] C.Y. Duan, Y.P. Tian, X.Z. Yu, T.C.W. Mak, *Polyhedron* 16 (1997) 4097.
- [6] H.L. Singh, S. Varshney, A.K. Varshney, *Appl. Organomet. Chem.* 13 (1999) 637.
- [7] H.L. Singh, B. Khunger, U.D. Tripathi, A.K. Varshney, *Main Group Met. Chem.* 24 (2001) 5.
- [8] M.T.H. Tarafder, A.M. Ali, D.J. Wee, K. Azahari, S. Silong, K.A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 25 (2000) 456.
- [9] M.T.H. Tarafder, M.A. Ali, N. Saravanan, W.Y. Weng, S. Kumar, N. Umar-Tsafe, K.A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 25 (2000) 295.
- [10] M.A. Ali, A.H. Mirza, R.J. Butcher, M.T.H. Tarafder, M.A. Ali, *Inorg. Chim. Acta* 320 (2001) 1.
- [11] M.T.H. Tarafder, A. Kasbollah, K.A. Crouse, A.M. Ali, B.M. Yamin, H.K. Fun, *Polyhedron* 20 (18) (2001) 2363.
- [12] M.T.H. Tarafder, A. Asmadi, M.S.S. Talib, A.M. Ali, K.A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 26 (2001) 170.
- [13] G.D. Thorn, R.A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
- [14] Y. Zhao, W.P. Segarra, Q. Shi, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7328.
- [15] P. Morf, F. Raimondi, H.-G. Nothofer, B. Schnyder, A. Yasuda, J.M. Wessels, T.A. Jung, *Langmuir* 22 (2006) 658.
- [16] J.O. Hill, R.J. Magee, *Inorg. Chem.* 3 (1981) 141.
- [17] J.M. Wessels, H.G. Nothofer, W.E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vossmeier, A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3349.
- [18] Z. Li, D.S. Kosov, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9893.
- [19] M.B. Ferrari, S. Capacchi, G. Pelosi, G. Reffo, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *Inorg. Chim. Acta* 286 (1999) 134.
- [20] D.L. Klayman, J.P. Scovill, J. Bruce, J.F. Bartosevich, *J. Med. Chem.* 27 (1984) 84.
- [21] J.P. Scovill, D.L. Klayman, D.L. Franchino, *J. Med. Chem.* 25 (1982) 1261.
- [22] G.M. de Lima, J.L. Neto, H. Beraldo, H.G.L. Siebald, D.J. Duncalf, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 287.
- [23] N. Bouslimani, N. Clément, C. Toussaint, S. Hameury, P. Turek, S. Choua, S. Dagherne, D. Martel, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3734.
- [24] L. Bahadur, J.P. Pandey, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3755.
- [25] N. Singh, N.K. Singh, P.P. Agrawal, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 325.
- [26] N. Singh, S. Gupta, *React. Inorg. Met. Org. Nano-metal Chem.* 30 (2000) 1429.
- [27] N. Singh, S. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano-metal Chem.* 32 (1) (2002) 189.
- [28] M.A. Ali, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 101.
- [29] M. Das, S.E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 5.
- [30] M. Das, S.E. Livingstone, *Br. J. Cancer* 37 (3) (1978) 463.
- [31] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, J.F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.* 26 (1983) 35.
- [32] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, C.F. Franchino, *J. Med. Chem.* 25 (1982) 1261.
- [33] D.L. Kalaymann, J.F. Bartosevich, T.S. Griffin, C.J. Mason, J.P. Scovill, *J. Med. Chem.* 22 (1979) 855.
- [34] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, C. Lambros, G.K. Childs, J.D. Nortsh, *J. Med. Chem.* 27 (1984) 87.
- [35] S. Gou, Z. Yu, K. Xu, Z. Zou, *Polyhedron* 9 (1990) 2981.
- [36] M. Tofazzal, H. Tarafder, A. Manaf, N. Saravanan, W.Y. Weng, S. Kumar, N. Umar-Tsafe, K.A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 25 (2000) 295.
- [37] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3881.
- [38] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3140.
- [39] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, P. Turek, M. Bernard, S. Dagherne, D. Martel, H.N. Cong, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta* 47 (2008) 7623.
- [40] B.V. Nonius, *Kappa CCD Operation Manual*, Delft, The Netherlands, 1997.
- [41] G.M. Sheldrick, *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [42] The Crystalbuilder Project: R. Welter, *Acta Crystallogr., Sect. A* 62 (2006) s252.
- [43] Sortav: R.H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 396.
- [44] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

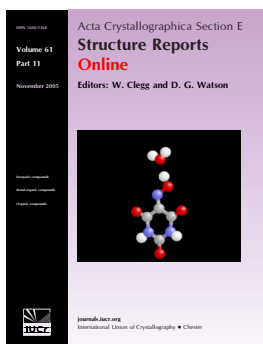
Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,  
E. R. T. Tiekink and M. Weil

# Aquabis[*N'*-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-2-hydroxy-benzohydrazidato(0.5<sup>-</sup>)- $\kappa^2$ *N',O*]sodium(I)

Chahra Bouchameni, Chahrazed Beghidja, Adel Beghidja and Mehdi Boutebdja

*Acta Cryst.* (2012). **E68**, m827–m828

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

# Aquabis[*N'*-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazidato(0.5-) $\kappa^2$ *N',O*]sodium(I)

Chahra Bouchameni, Chahrazed Beghidja, Adel Beghidja\* and Mehdi Boutebdja

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Mentouri, 25000 Constantine, Algeria  
Correspondence e-mail: a\_beghidja@yahoo.fr

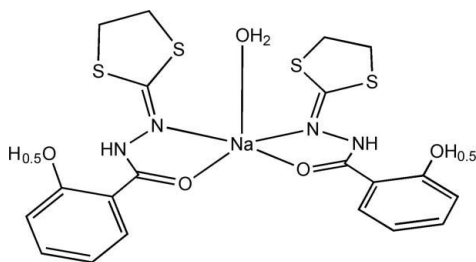
Received 12 May 2012; accepted 21 May 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.007$  Å;  $R$  factor = 0.047;  $wR$  factor = 0.126; data-to-parameter ratio = 15.3.

The title compound,  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_9.5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , is a molecular sodium complex with *N'*-(1,3-dithiolan-2-yl)-2-hydroxybenzohydrazide ligands with the negative charge spread evenly over both, and a water molecule. The  $\text{Na}^{\text{I}}$  ion coordination is distorted trigonal-bipyramidal, formed by two N and three O atoms, with the  $\text{Na}^{\text{I}}$  ion lying on a twofold rotation axis. Intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds occur. Molecules pack as discrete units and the crystal packing is stabilized by strong  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds, which give rise to chains along [010]; the chains are interlinked by strong  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds.

## Related literature

For general background to the 2-salicylihydrazono-1,3-dithiolane ligand ( $\text{H}_2\text{L}$ ) and its metal complexes, see: Beghidja *et al.* (2005, 2006); Bouchameni *et al.* (2011). For background to dithiocarbazates, see: Wang *et al.* (2002); Zhou *et al.* (2007) and for their biological activity, see: Tarafder *et al.* (2000, 2001).



## Experimental

### Crystal data

$[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_9.5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$V = 1184.99$ (17) Å <sup>3</sup>
$M_r = 548.68$	$Z = 2$
Monoclinic, $C2$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 16.6960$ (16) Å	$\mu = 0.46$ mm <sup>-1</sup>
$b = 5.9330$ (3) Å	$T = 298$ K
$c = 13.5240$ (12) Å	$0.14 \times 0.10 \times 0.08$ mm
$\beta = 117.804$ (3)°	

### Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer	2083 reflections with $I > 2\sigma(I)$
3660 measured reflections	$R_{\text{int}} = 0.050$
2463 independent reflections	

### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.126$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.33$ e Å <sup>-3</sup>
$S = 1.00$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.43$ e Å <sup>-3</sup>
2463 reflections	Absolute structure: Flack (1983), 970 Friedel pairs
161 parameters	Flack parameter: $-0.06$ (13)
5 restraints	

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Na1—O1	2.320 (3)	Na1—N2	2.666 (4)
Na1—O3	2.214 (6)		

**Table 2**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
N1—H1 $\cdots$ O2	0.88	1.88	2.596 (4)	137
O2—H2 $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0.89 (5)	1.61 (9)	2.467 (4)	160 (14)
O3—H3 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.95 (4)	1.90 (4)	2.788 (5)	155 (4)

Symmetry codes: (i)  $-x + 1, y, -z + 2$ ; (ii)  $-x + 1, y + 1, -z + 1$ .

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 1998); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

The authors thank the MESRS (Algeria) for financial support (PNR project).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BQ2359).

## References

- Beghidja, C., Rogez, G., Kortus, J., Wesolek, M. & Welter, R. (2006). *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3140–3141.  
 Beghidja, C., Wesolek, M. & Welter, R. (2005). *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3881–3888.  
 Bouchameni, C., Beghidja, C., Beghidja, A., Rabu, P. & Welter, R. (2011). *Polyhedron*, **30**, 1774–1778.  
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Tarafder, M. T. H., Ali, M. A., Saravanan, N., Weng, W. Y., Kumar, S., Umar-Tsafe, N. & Crouse, K. A. (2000). *Transition Met. Chem.* **25**, 295–298.
- Tarafder, M. T. H., Kasbollah, A., Crouse, K. A., Ali, A. M., Yamin, B. M. & Fun, H. K. (2001). *Polyhedron*, **20**, 2363–2370.
- Wang, X., Deng, Z., Jin, B., Tian, Y. & Lin, X. (2002). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **75**, 1269–1273.
- Zhou, H. D., Wang, P., Cheng, L., Gao, Y., Zhu, Y., Wu, J., Tian, Y., Tao, Z., Jiang, M. & Fun, H. K. (2007). *J. Mol. Struct.* **826**, 205–210.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2012). E68, m827–m828 [doi:10.1107/S1600536812023239]

## Aquabis[*N'*-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazidato(0.5-)- $\kappa^2 N', O$ ]sodium(I)

Chahra Bouchameni, Chahrazed Beghidja, Adel Beghidja and Mehdi Boutebdja

### Comment

Dithiocarbazate R—NH<sub>2</sub>NHCS<sub>2</sub> (DTC) and its substituted compounds remain of interest to researchers because of their wide variation in structure and properties (Zhou *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2002). Some of these compounds have been widely studied for their antibacterial and antifungal activities (Tarafder *et al.*, 2000; Tarafder *et al.*, 2001). The ligand H<sub>2</sub>L was synthesized as previously described (Beghidja *et al.*, 2005). The molecular structure of the title compound is illustrated in Fig. 1. The sodium cation is chelated by two H<sub>1.5</sub>L<sup>-1/2</sup> bidentate anions coordinated by the hydrazide group *via* O1 and N2 atoms. Na1—O1 = 2.316 (3) Å, Na1—N2 = 2.664 (3) Å. The geometry around the metal is a distorted trigonal bipyramid with a water molecule lying in the axial position through O3. Na1—O3 = 2.213 (5) Å. The crystal structure can be described as a one-dimensional set of chains, interlinked by strong hydrogen-bonds type O—H $\cdots$ O, along the *b* axis, between O3—H3 $\cdots$ O1. These chains are interconnected along the *c* axis *via* strong hydrogen-bonds type O—H $\cdots$ O between O2—H2 $\cdots$ O2 (Fig 2).

### Experimental

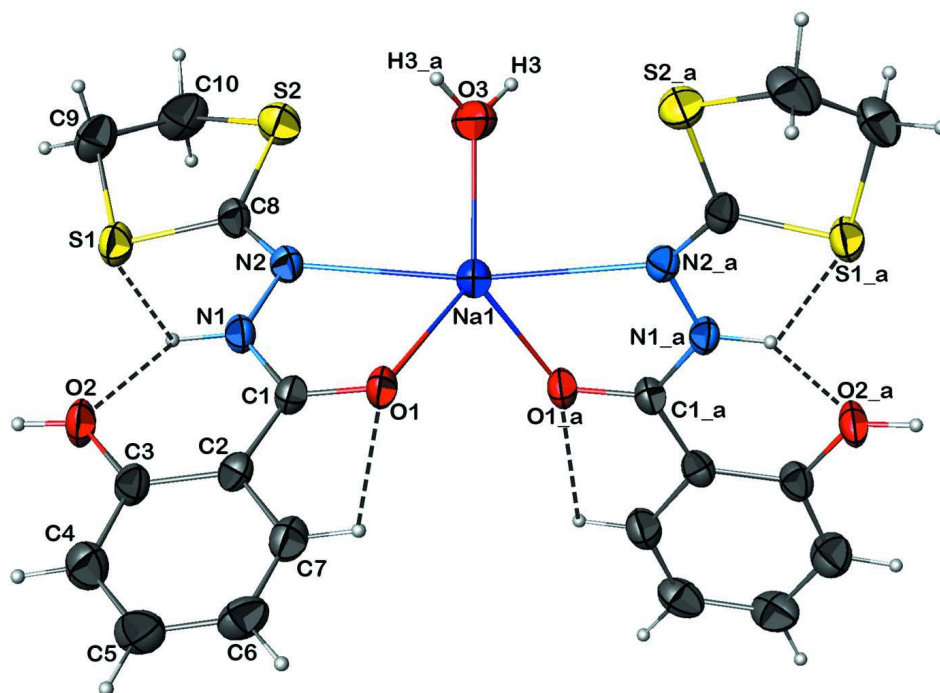
The reaction of H<sub>2</sub>L (0.05 g, 2 x 10<sup>-4</sup> mol) with Mn(OH)<sub>3</sub> (0.0106 g, 10<sup>-4</sup> mol) and NaOH (0.01 g, 2 x 10<sup>-4</sup> mol) in ethanol solution leads to a yellow solution which was left to stand undisturbed at room temperature. Several days later, x-ray quality colorless single crystals were obtained by slow evaporation, which were filtrated and characterized.

### Refinement

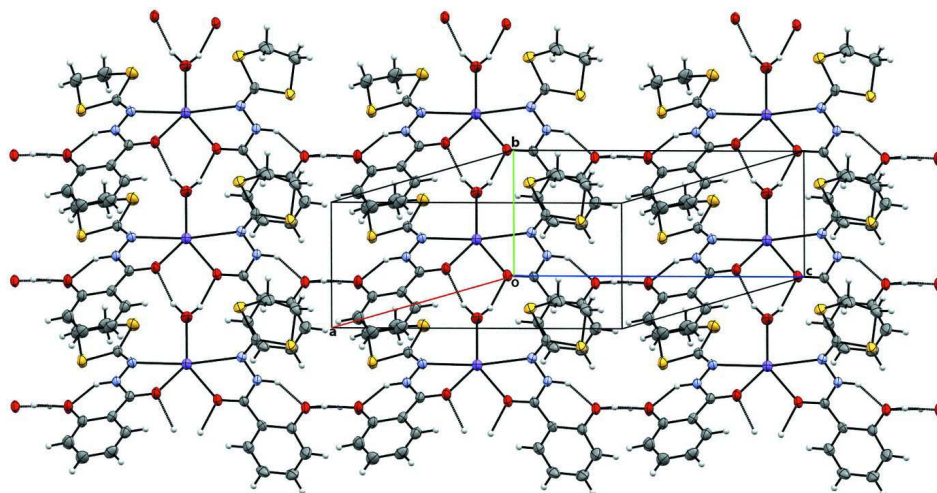
The positions of the H atoms of the water molecule and hydroxyl group were located in the electron density maps; other H atoms were placed in calculated positions and refined as riding with C—H = 0.95 Å, U<sub>iso</sub> = 1.2U<sub>eq</sub>(C) for aromatic groups; N—H = 0.86 Å, U<sub>iso</sub> = 1.2U<sub>eq</sub>(N); O—H = 0.90–0.95 Å, U<sub>iso</sub> = 1.5U<sub>eq</sub>(O).

### Computing details

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 1998); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008).

**Figure 1**

ORTEP view of the title compound with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level. The intramolecular hydrogen bond is shown as a dashed line. Symmetry code: (a) -x+1, y, -z+1.

**Figure 2**

Mercury view of the crystal structure of title compound along the *a* axis showing the two-dimensional network *via* a strong hydrogen bonds through O—H...O atoms.

Aquabis[N'-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazidato(0.5-)- $\kappa^2$ N',O]sodium(I)

Crystal data

[Na(C<sub>10</sub>H<sub>9.5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]  
*M<sub>r</sub>* = 548.68  
 Monoclinic, *C*2  
 Hall symbol: C 2y  
*a* = 16.6960 (16) Å  
*b* = 5.9330 (3) Å  
*c* = 13.5240 (12) Å  
 $\beta$  = 117.804 (3)°  
*V* = 1184.99 (17) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 2

*F*(000) = 568  
*D<sub>x</sub>* = 1.538 Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo *K* $\alpha$  radiation,  $\lambda$  = 0.71073 Å  
 Cell parameters from 2559 reflections  
 $\theta$  = 1.0–27.5°  
 $\mu$  = 0.46 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 298 K  
 Plates, colorless  
 0.14 × 0.10 × 0.08 mm

Data collection

Nonius KappaCCD  
 diffractometer  
 Radiation source: Rotating Anode  
 Horizontally mounted graphite crystal  
 monochromator  
 Detector resolution: 9 pixels mm<sup>-1</sup>  
 $\varphi$  scans, and  $\omega$  scans with  $\kappa$  offsets  
 3660 measured reflections

2463 independent reflections  
 2083 reflections with *I* > 2 $\sigma$ (*I*)  
*R*<sub>int</sub> = 0.050  
 $\theta_{\max}$  = 27.5°,  $\theta_{\min}$  = 1.7°  
*h* = -21→21  
*k* = -6→7  
*l* = -13→17

Refinement

Refinement on *F*<sup>2</sup>  
 Least-squares matrix: full  
*R* [*F*<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (*F*<sup>2</sup>)] = 0.047  
*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0.126  
*S* = 1.00  
 2463 reflections  
 161 parameters  
 5 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods  
 Secondary atom site location: difference Fourier  
 map

Hydrogen site location: inferred from  
 neighbouring sites  
 H atoms treated by a mixture of independent  
 and constrained refinement  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0458P)^2 + 2.9944P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.021$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.43 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 Absolute structure: Flack (1983), 970 Friedel  
 pairs  
 Flack parameter: -0.06 (13)

Special details

**Geometry.** Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

**Refinement.** Refinement on *F*<sup>2</sup> for ALL reflections except those flagged by the user for potential systematic errors. Weighted R-factors *wR* and all goodnesses of fit *S* are based on *F*<sup>2</sup>, conventional R-factors *R* are based on *F*, with *F* set to zero for negative *F*<sup>2</sup>. The observed criterion of *F*<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (*F*<sup>2</sup>) is used only for calculating -*R*-factor-obs etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on *F*<sup>2</sup> are statistically about twice as large as those based on *F*, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> */ <i>U</i> <sub>eq</sub>	Occ. (<1)
S1	0.34168 (7)	0.79324 (19)	0.76027 (8)	0.0330 (3)	
S2	0.33261 (8)	1.0904 (2)	0.57897 (10)	0.0388 (4)	
Na1	0.50000	0.7068 (4)	0.50000	0.0324 (8)	

O1	0.5618 (2)	0.4475 (5)	0.6448 (2)	0.0318 (9)	
O2	0.5000 (2)	0.3636 (5)	0.9088 (2)	0.0348 (10)	
O3	0.50000	1.0799 (9)	0.50000	0.057 (2)	
N1	0.4834 (2)	0.5736 (6)	0.7318 (2)	0.0245 (10)	
N2	0.4434 (2)	0.7412 (6)	0.6540 (3)	0.0261 (10)	
C1	0.5421 (3)	0.4301 (7)	0.7235 (3)	0.0261 (12)	
C2	0.5809 (3)	0.2538 (7)	0.8092 (3)	0.0249 (11)	
C3	0.5575 (3)	0.2237 (7)	0.8968 (3)	0.0282 (11)	
C4	0.5962 (3)	0.0414 (8)	0.9695 (4)	0.0393 (16)	
C5	0.6562 (3)	-0.1025 (9)	0.9594 (4)	0.0400 (16)	
C6	0.6809 (3)	-0.0701 (8)	0.8755 (4)	0.0373 (14)	
C7	0.6425 (3)	0.1041 (8)	0.8012 (3)	0.0325 (12)	
C8	0.3821 (3)	0.8554 (7)	0.6639 (3)	0.0262 (11)	
C9	0.2806 (3)	1.0562 (9)	0.7390 (4)	0.0400 (16)	
C10	0.2425 (3)	1.1176 (9)	0.6176 (4)	0.0453 (16)	
H1	0.47040	0.56020	0.78750	0.0290*	
H2	0.512 (8)	0.379 (19)	0.980 (3)	0.0680*	0.500
H3	0.470 (4)	1.171 (8)	0.435 (3)	0.0680*	
H4	0.58030	0.01670	1.02760	0.0470*	
H5	0.68110	-0.22480	1.01000	0.0480*	
H6	0.72380	-0.16700	0.86960	0.0450*	
H7	0.65820	0.12360	0.74260	0.0390*	
H9A	0.23110	1.03850	0.75920	0.0480*	
H9B	0.32190	1.17610	0.78640	0.0480*	
H10A	0.21950	1.27430	0.60530	0.0540*	
H10B	0.19180	1.01580	0.57130	0.0540*	

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
S1	0.0373 (6)	0.0381 (6)	0.0316 (5)	0.0081 (5)	0.0228 (5)	0.0031 (5)
S2	0.0465 (7)	0.0349 (6)	0.0353 (6)	0.0119 (5)	0.0194 (5)	0.0097 (5)
Na1	0.0457 (14)	0.0278 (13)	0.0329 (12)	0.0000	0.0260 (11)	0.0000
O1	0.0435 (17)	0.0330 (17)	0.0300 (15)	0.0067 (13)	0.0265 (14)	0.0027 (12)
O2	0.0449 (18)	0.0407 (19)	0.0274 (15)	0.0150 (15)	0.0240 (15)	0.0072 (13)
O3	0.113 (5)	0.029 (3)	0.040 (3)	0.0000	0.044 (3)	0.0000
N1	0.0286 (17)	0.0287 (18)	0.0195 (15)	0.0012 (15)	0.0139 (13)	0.0016 (14)
N2	0.0321 (18)	0.0259 (19)	0.0225 (16)	0.0035 (15)	0.0145 (14)	0.0029 (12)
C1	0.030 (2)	0.028 (2)	0.025 (2)	-0.0002 (17)	0.0167 (17)	-0.0024 (16)
C2	0.0249 (18)	0.027 (2)	0.0217 (17)	-0.0008 (16)	0.0100 (14)	-0.0048 (15)
C3	0.030 (2)	0.033 (2)	0.0213 (18)	0.0045 (17)	0.0116 (16)	0.0001 (16)
C4	0.046 (3)	0.041 (3)	0.029 (2)	0.008 (2)	0.016 (2)	0.0058 (18)
C5	0.045 (3)	0.036 (3)	0.029 (2)	0.012 (2)	0.009 (2)	0.0066 (19)
C6	0.036 (2)	0.033 (3)	0.037 (2)	0.011 (2)	0.012 (2)	-0.002 (2)
C7	0.033 (2)	0.036 (2)	0.033 (2)	-0.001 (2)	0.0193 (18)	-0.005 (2)
C8	0.029 (2)	0.030 (2)	0.0190 (18)	-0.0005 (16)	0.0108 (16)	0.0010 (15)
C9	0.038 (2)	0.044 (3)	0.043 (3)	0.009 (2)	0.023 (2)	-0.003 (2)
C10	0.040 (2)	0.045 (3)	0.045 (3)	0.022 (2)	0.015 (2)	0.003 (2)

Geometric parameters (Å, °)

S1—C8	1.764 (5)	N1—H1	0.8800
S1—C9	1.812 (6)	C1—C2	1.469 (6)
S2—C8	1.750 (4)	C2—C3	1.421 (6)
S2—C10	1.815 (6)	C2—C7	1.401 (7)
Na1—O1	2.320 (3)	C3—C4	1.401 (6)
Na1—O3	2.214 (6)	C4—C5	1.371 (8)
Na1—N2	2.666 (4)	C5—C6	1.390 (7)
Na1—O1 <sup>i</sup>	2.320 (3)	C6—C7	1.374 (6)
Na1—N2 <sup>i</sup>	2.666 (4)	C9—C10	1.503 (7)
O1—C1	1.256 (5)	C4—H4	0.9500
O2—C3	1.335 (6)	C5—H5	0.9500
O2—H2	0.89 (5)	C6—H6	0.9500
O3—H3 <sup>i</sup>	0.95 (4)	C7—H7	0.9500
O3—H3	0.95 (4)	C9—H9A	0.9900
N1—N2	1.373 (5)	C9—H9B	0.9900
N1—C1	1.342 (6)	C10—H10A	0.9900
N2—C8	1.285 (6)	C10—H10B	0.9900
S1…N1	2.880 (4)	C3…H1	2.5100
S1…C4 <sup>ii</sup>	3.614 (5)	C3…H2 <sup>ix</sup>	2.60 (11)
S2…C10 <sup>iii</sup>	3.660 (5)	C4…H9B <sup>xii</sup>	3.0300
S2…O3	3.4263 (15)	C4…H2 <sup>ix</sup>	2.98 (12)
S1…H1	2.4300	C4…H4 <sup>ix</sup>	2.9700
S1…H7 <sup>iv</sup>	3.1300	C6…H5 <sup>xiii</sup>	2.9300
S1…H4 <sup>ii</sup>	2.8600	C7…H5 <sup>xiii</sup>	3.0300
S2…H10A <sup>iii</sup>	2.9100	C7…H3 <sup>viii</sup>	2.88 (4)
S2…H10B <sup>v</sup>	3.1500	C9…H6 <sup>xiv</sup>	2.8800
Na1…C10 <sup>vi</sup>	3.633 (6)	C9…H4 <sup>ii</sup>	2.9300
Na1…C10 <sup>iii</sup>	3.633 (6)	H1…S1	2.4300
Na1…H10B <sup>vi</sup>	3.1000	H1…O2	1.8800
Na1…H10B <sup>iii</sup>	3.1000	H1…C3	2.5100
O1…O3 <sup>vii</sup>	2.788 (5)	H1…H2	2.5900
O1…N2	2.681 (5)	H2…H1	2.5900
O1…C9 <sup>vi</sup>	3.323 (7)	H2…H4	2.3800
O1…O3 <sup>viii</sup>	2.788 (5)	H2…O2 <sup>ix</sup>	1.61 (9)
O1…C10 <sup>vi</sup>	3.360 (7)	H2…C3 <sup>ix</sup>	2.60 (11)
O2…C4 <sup>ix</sup>	3.378 (6)	H2…C4 <sup>ix</sup>	2.98 (12)
O2…N1	2.596 (4)	H3…O1 <sup>xi</sup>	1.90 (4)
O2…C3 <sup>ix</sup>	3.298 (5)	H3…C1 <sup>xi</sup>	2.57 (4)
O2…O2 <sup>ix</sup>	2.467 (4)	H3…C2 <sup>xi</sup>	3.04 (4)
O3…O1 <sup>x</sup>	2.788 (5)	H3…C7 <sup>xi</sup>	2.88 (4)
O3…S2 <sup>i</sup>	3.4263 (15)	H3…H7 <sup>xi</sup>	2.3700
O3…O1 <sup>xi</sup>	2.788 (5)	H4…H2	2.3800
O3…S2	3.4263 (15)	H4…S1 <sup>xii</sup>	2.8600
O1…H7	2.4600	H4…O2 <sup>ix</sup>	2.8000
O1…H10B <sup>vi</sup>	2.8100	H4…C4 <sup>ix</sup>	2.9700
O1…H3 <sup>viii</sup>	1.90 (4)	H4…C9 <sup>xii</sup>	2.9300
O1…H9A <sup>vi</sup>	2.5700	H4…H4 <sup>ix</sup>	2.4200



O2...H2 <sup>ix</sup>	1.61 (8)	H4...H9B <sup>xii</sup>	2.4600
O2...H9B <sup>vii</sup>	2.8700	H5...C6 <sup>xv</sup>	2.9300
O2...H4 <sup>ix</sup>	2.8000	H5...C7 <sup>xv</sup>	3.0300
O2...H1	1.8800	H6...C9 <sup>xvi</sup>	2.8800
N1...S1	2.880 (4)	H6...H9A <sup>xvi</sup>	2.3400
N1...O1	2.257 (5)	H6...H9B <sup>xvi</sup>	2.5600
N1...O2	2.596 (4)	H7...O1	2.4600
N2...O1	2.681 (5)	H7...H3 <sup>viii</sup>	2.3700
C3...O2 <sup>ix</sup>	3.298 (5)	H7...S1 <sup>vi</sup>	3.1300
C4...O2 <sup>ix</sup>	3.378 (6)	H9A...O1 <sup>iv</sup>	2.5700
C4...S1 <sup>xii</sup>	3.614 (5)	H9A...C1 <sup>iv</sup>	3.0300
C4...C9 <sup>xii</sup>	3.495 (7)	H9A...H6 <sup>xiv</sup>	2.3400
C9...O1 <sup>iv</sup>	3.323 (7)	H9B...O2 <sup>x</sup>	2.8700
C9...C4 <sup>ii</sup>	3.495 (7)	H9B...C4 <sup>ii</sup>	3.0300
C10...O1 <sup>iv</sup>	3.360 (7)	H9B...H4 <sup>ii</sup>	2.4600
C10...Na1 <sup>iv</sup>	3.633 (6)	H9B...H6 <sup>xiv</sup>	2.5600
C10...Na1 <sup>v</sup>	3.633 (6)	H10A...S2 <sup>v</sup>	2.9100
C10...S2 <sup>v</sup>	3.660 (5)	H10B...Na1 <sup>iv</sup>	3.1000
C1...H9A <sup>vi</sup>	3.0300	H10B...O1 <sup>iv</sup>	2.8100
C1...H3 <sup>viii</sup>	2.57 (4)	H10B...S2 <sup>iii</sup>	3.1500
C2...H3 <sup>viii</sup>	3.04 (4)	H10B...Na1 <sup>v</sup>	3.1000
C8—S1—C9	94.8 (2)	O2—C3—C2	121.1 (4)
C8—S2—C10	94.8 (2)	O2—C3—C4	121.2 (4)
O1—Na1—O3	131.54 (8)	C3—C4—C5	122.0 (5)
O1—Na1—N2	64.63 (11)	C4—C5—C6	120.3 (5)
O1—Na1—O1 <sup>i</sup>	96.91 (13)	C5—C6—C7	119.1 (5)
O1—Na1—N2 <sup>i</sup>	122.01 (13)	C2—C7—C6	122.0 (4)
O3—Na1—N2	85.61 (9)	S1—C8—S2	115.2 (3)
O1 <sup>i</sup> —Na1—O3	131.54 (8)	S1—C8—N2	124.4 (3)
O3—Na1—N2 <sup>i</sup>	85.61 (9)	S2—C8—N2	120.5 (3)
O1 <sup>i</sup> —Na1—N2	122.01 (13)	S1—C9—C10	107.6 (4)
N2—Na1—N2 <sup>i</sup>	171.22 (15)	S2—C10—C9	107.9 (4)
O1 <sup>i</sup> —Na1—N2 <sup>i</sup>	64.63 (11)	C3—C4—H4	119.00
Na1—O1—C1	125.5 (3)	C5—C4—H4	119.00
C3—O2—H2	113 (8)	C4—C5—H5	120.00
Na1—O3—H3	125 (3)	C6—C5—H5	120.00
Na1—O3—H3 <sup>i</sup>	125 (3)	C5—C6—H6	120.00
H3—O3—H3 <sup>i</sup>	111 (4)	C7—C6—H6	120.00
N2—N1—C1	120.6 (3)	C2—C7—H7	119.00
Na1—N2—N1	108.7 (2)	C6—C7—H7	119.00
Na1—N2—C8	135.3 (3)	S1—C9—H9A	110.00
N1—N2—C8	115.4 (4)	S1—C9—H9B	110.00
C1—N1—H1	120.00	C10—C9—H9A	110.00
N2—N1—H1	120.00	C10—C9—H9B	110.00
N1—C1—C2	117.2 (4)	H9A—C9—H9B	108.00
O1—C1—N1	120.6 (4)	S2—C10—H10A	110.00
O1—C1—C2	122.3 (4)	S2—C10—H10B	110.00
C1—C2—C7	117.4 (4)	C9—C10—H10A	110.00

C3—C2—C7	118.8 (4)	C9—C10—H10B	110.00
C1—C2—C3	123.8 (4)	H10A—C10—H10B	108.00
C2—C3—C4	117.8 (4)		
C9—S1—C8—S2	-11.2 (3)	N2—N1—C1—C2	-179.2 (4)
C9—S1—C8—N2	168.7 (4)	Na1—N2—C8—S1	163.7 (2)
C8—S1—C9—C10	35.8 (4)	Na1—N2—C8—S2	-16.4 (6)
C10—S2—C8—S1	-11.6 (3)	N1—N2—C8—S1	-5.8 (5)
C10—S2—C8—N2	168.5 (4)	N1—N2—C8—S2	174.1 (3)
C8—S2—C10—C9	36.2 (4)	O1—C1—C2—C3	-177.5 (4)
O3—Na1—O1—C1	60.2 (4)	O1—C1—C2—C7	0.7 (6)
N2—Na1—O1—C1	2.4 (3)	N1—C1—C2—C3	2.1 (6)
O1 <sup>i</sup> —Na1—O1—C1	-119.8 (3)	N1—C1—C2—C7	-179.8 (4)
N2 <sup>i</sup> —Na1—O1—C1	175.9 (3)	C1—C2—C3—O2	-2.7 (7)
O1—Na1—N2—N1	-1.8 (2)	C1—C2—C3—C4	176.8 (4)
O1—Na1—N2—C8	-171.8 (5)	C7—C2—C3—O2	179.1 (4)
O3—Na1—N2—N1	-142.4 (2)	C7—C2—C3—C4	-1.4 (6)
O3—Na1—N2—C8	47.6 (4)	C1—C2—C7—C6	-178.4 (4)
O1 <sup>i</sup> —Na1—N2—N1	80.2 (3)	C3—C2—C7—C6	-0.1 (7)
O1 <sup>i</sup> —Na1—N2—C8	-89.8 (4)	O2—C3—C4—C5	-179.2 (4)
Na1—O1—C1—N1	-2.7 (6)	C2—C3—C4—C5	1.3 (7)
Na1—O1—C1—C2	176.9 (3)	C3—C4—C5—C6	0.3 (8)
C1—N1—N2—Na1	1.5 (4)	C4—C5—C6—C7	-1.8 (8)
C1—N1—N2—C8	173.7 (4)	C5—C6—C7—C2	1.7 (7)
N2—N1—C1—O1	0.4 (6)	S1—C9—C10—S2	-48.2 (4)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1$ ; (iv)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (v)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1$ ; (vi)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $-x+1, y-1, -z+1$ ; (ix)  $-x+1, y, -z+2$ ; (x)  $x, y+1, z$ ; (xi)  $-x+1, y+1, -z+1$ ; (xii)  $-x+1, y-1, -z+2$ ; (xiii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+2$ ; (xiv)  $x-1/2, y+3/2, z$ ; (xv)  $-x+3/2, y-1/2, -z+2$ ; (xvi)  $x+1/2, y-3/2, z$ .

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N1—H1...S1	0.8800	2.4300	2.880 (4)	112.00
N1—H1...O2	0.8800	1.8800	2.596 (4)	137.00
O2—H2...O2 <sup>ix</sup>	0.89 (5)	1.61 (9)	2.467 (4)	160 (14)
O3—H3...O1 <sup>xi</sup>	0.95 (4)	1.90 (4)	2.788 (5)	155 (4)
C4—H4...S1 <sup>xii</sup>	0.95	2.86	3.614 (5)	137
C7—H7...O1	0.95	2.46	2.790 (5)	100
C9—H9A...O1 <sup>iv</sup>	0.99	2.57	3.323 (7)	133

Symmetry codes: (iv)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (ix)  $-x+1, y, -z+2$ ; (xi)  $-x+1, y+1, -z+1$ ; (xii)  $-x+1, y-1, -z+2$ .

## Résumé

Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la problématique générale de l'exploration des possibilités de contrôle de synthèse et des propriétés physiques des complexes de coordination à base de métaux de transitions avec **l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (H<sub>2</sub>L)**.

Cette thèse résume la synthèse et la détermination de quelques complexes de coordination obtenus avec le ligand H<sub>2</sub>L et quelques métaux de transition tels que le MnII, CdII et ZnII.

Une série de complexes à base de manganèse (II) a été préparée dont deux ont des formules [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>] et [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub>. Py. MeCN. Ces composés ont fait l'objet de plusieurs analyses spectroscopiques, leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Le complexe binucléaire a fait l'objet d'une étude des propriétés magnétiques.

Une autre série de complexes à base de CdII ont fait l'objet d'études structurales et des propriétés fluorescentes : un monomère [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>], un trimer [MeOH<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>] et un polymère {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>.

La caractérisation structurale et fluorescente de deux nouveaux monomères Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub> ; [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et un polymère {Zn(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> de coordination à base de zinc (II) sont présentés en dernier.

Mots clés : Complexes mononucléaires, binucléaire, trinucéaire et polymère de coordination ; complexes à base de MnII, CdII et ZnII ; dérivés de dithiocarbazates ; diffraction des RX ; spectroscopie IR ; magnétisme moléculaire ; fluorescence.

## Summary

The work described in this manuscript is part of the general problem of exploration possibilities to control synthesis and physical properties of coordination complexes based on transition metals and the **2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoic acid (H<sub>2</sub>L)**.

This manuscript summarizes synthesis and determination of some coordination complexes obtained with H<sub>2</sub>L ligand and some transition metals like MnII, CdII et ZnII.

A series of manganese (II) complexes was prepared, which two, have the formulas [Mn<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>] et [Mn(HL)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub>. Py. MeCN. These complexes have been characterized by IR spectroscopy, elemental analysis, and single crystal X-ray diffraction. Magnetic properties of binuclear complex have been investigated.

Another series of three complexes based on CdII have been subject to structural and fluorescent studies: monomeric [Cd(HL)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>], trimeric [MeOH<sub>2</sub>][Cd<sub>2</sub>Na(HL)<sub>6</sub>] and polymeric {Cd(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>.

Structural and fluorescent characterisation of two monomeric [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] ; [Zn(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and polymeric {Zn(HL)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> complexes have been described lastly.

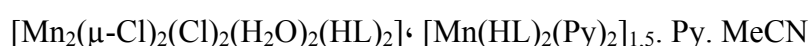
**Keywords:** mononuclear, binuclear, and trinuclear complexes, coordination polymer, derivatives dithiocarbazates, complexes based on MnII, CdII and ZnII ; X-ray diffraction, IR spectroscopy, magnetic properties, fluorescence properties.

## ملخص

العمل الموصوف في هذا المخطوط هو جزء من المشكلة العامة للاستكشاف احتمالات السيطرة على التصنيع والخصائص  
l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (H<sub>2</sub>L).  
2  
ylidenehydrazide benzoïque (H<sub>2</sub>L).

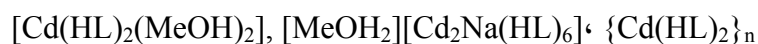
هذه الأطروحة تلخص تصنيع، دراسة وتعيين البنية لبعض المعقدات التساندية التي حضرت باستعمال بعض المعادن الانتقالية  
مثل المنغنيز الكادميوم والزنك مع السند L<sub>2</sub>H.

مجموعة من المعقدات التساندية حضرت باستعمال المنغنيز تحمل صيغة عامة :



هذه المعقدات كانت موضوع دراسة لعدة تحاليل طيفية. كما تم تحديد بنية هذه المركبات باستعمال الأشعة السينية الخاصة  
بالبلورات. المركب الثنائي المعدن كان موضوع دراسة لخواصه الفيزيائية.

مجموعة أخرى من المعقدات التساندية تم تحضيرها باستعمال الكادميوم تحمل صيغة عامة :



كانت هي كذلك موضوع دراسة هيكلية وكذلك الخصائص المغناطيسية و الفلورسنت.

الدراسة الهيكلية و الفلورسنت لثلاث مركبات قائمة على الزنك (II) تحمل صيغة عامة



تم تقديمها في آخر الأطروحة.

كلمات البحث: المعقدات وحيدات النواة ، ثنائي النواة و البوليميرية, المشتقات ocarbazinesidith, الأشعة السينية, التحليل  
الطيفي بالأشعة تحت الحمراء , الخصائص المغناطيسية و الفلورسنت.