

## Supporting Information

Structural and photoluminescent studies of lanthanide complexes with tripodal triRNTB (N-substituted tris(benzimidazol-2-ylmethyl)amine): ligand substituent, anionic and secondary ligand effects

Mei Pan, Xiang-Li Zheng, Yu Liu, Wei-Sheng Liu, and Cheng-Yong Su

10

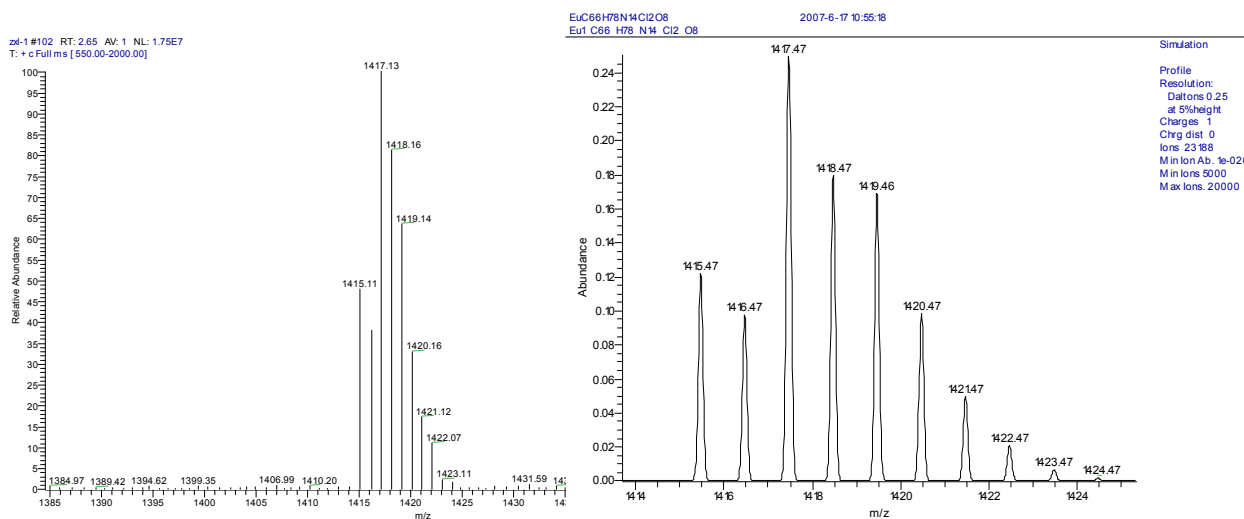


Figure S1 Partial ESI-MS spectrum of complex **2**: experimented (left) and simulated (right) for  $[\text{Eu}(\text{PrNTB})_2(\text{ClO}_4)_2]^+$  ( $m/z$  1417).

15

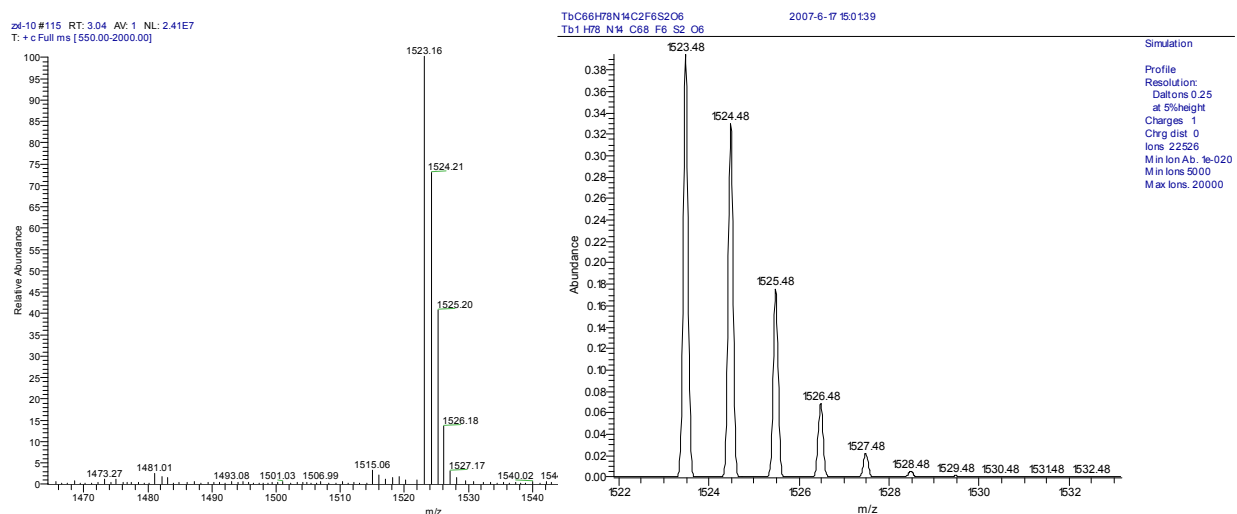


Figure S2 Partial ESI-MS spectrum of complex **12**: experimented (left) and simulated (right) for  $[\text{Tb}(\text{PrNTB})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^+$  ( $m/z$  1523).

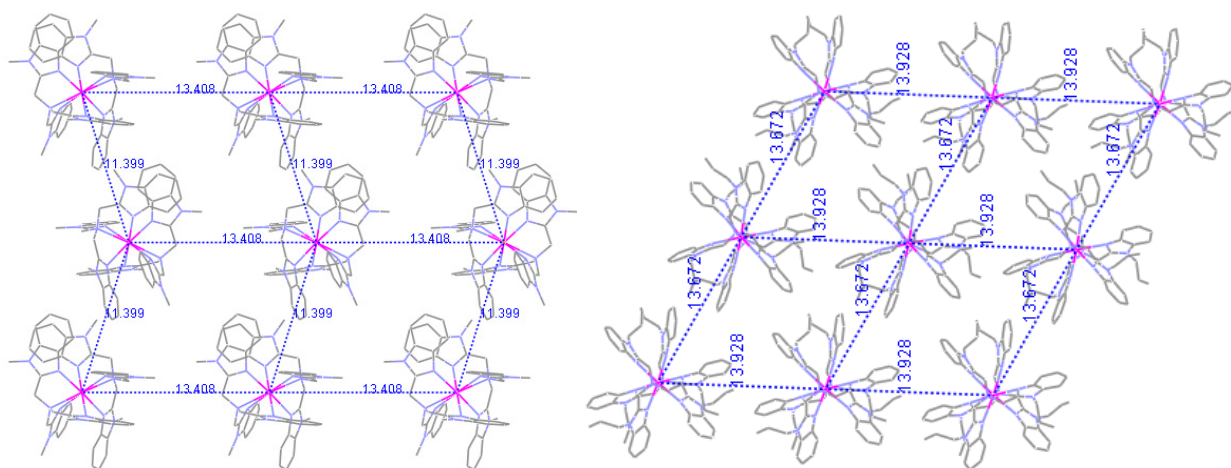


Figure S3 Crystal packing along *b* direction in complexes: (a) **18**, and (b) **5**.

**Table S1** Selected bond angles (deg) for the complexes.

<b>5 Complex 5</b>				
N13-Eu1-N11 100.80(9)	N13-Eu1-N6 82.50(9)	N11-Eu1-N6 74.65(9)	N13-Eu1-N2 174.76(9)	N1-Eu1-N2 83.80(9)
N6-Eu1-N2 101.24(9)		N13-Eu1-N9 100.88(9)	N11-Eu1-N9 101.36(9)	N6-Eu1-N9 175.28(9)
N2-Eu1-N9 75.60(9)				
N13-Eu1-N4 73.98(9)		N11-Eu1-N4 173.59(10)	N6-Eu1-N4 100.69(9)	N2-Eu1-N4 101.58(9)
N9-Eu1-N4 83.48(9)				
N13-Eu1-N8 63.34(8)		N11-Eu1-N8 62.78(8)	N6-Eu1-N8 116.43(8)	N2-Eu1-N8 117.40(8)
N9-Eu1-N8 62.92(9)				
N4-Eu1-N8 116.75(8)		N13-Eu1-N1 116.03(8)	N11-Eu1-N1 117.05(8)	N6-Eu1-N1 62.81(9)
N2-Eu1-N1 63.28(9)				
N9-Eu1-N1 117.87(9)		N4-Eu1-N1 63.32(9)	N8-Eu1-N1 179.17(9)	
<b>Complex 7</b>				
N4 -Eu1-N9 79.85(14)	N4 -Eu1 -N2 102.40(14)	N9 -Eu1 -N2 76.02(14)	N4 -Eu1 -N13 175.53(14)	N9 -Eu1 -N13 103.06(14)
N2 -Eu1 -N13 81.69(14)	N4 -Eu1 -N6 102.50(14)	N9 -Eu1 -N6 176.29(15)	N2 -Eu1 -N6 100.59(14)	N13 -Eu1 -N6 74.77(14)
N4 -Eu1 -N11 74.75(14)	N9 -Eu1 -N11 100.80(14)	N2 -Eu1 -N11 176.16(14)	N13 -Eu1 -N11 101.25(14)	N6 -Eu1 -N11 82.65(14)
N4 -Eu1- N8 115.48(14)	N9 -Eu1 -N8 63.49(13)	N2 -Eu1 -N8 116.07(14)	N13 -Eu1 -N8 63.59(14)	N6 -Eu1 -N8 117.42(13)
N11 -Eu1 -N8 63.65(14)	N4 -Eu1 -N1 63.60(14)	N9 -Eu1 -N1 115.48(13)	N2 -Eu1 -N1 63.80(14)	N13 -Eu1 -N1 117.38(14)
N6 -Eu1 -N1 63.64(13)	N11 -Eu1 -N1 116.39(14)	N8 -Eu1 -N1 178.85(14)		
<b>30 Complex 9</b>				
O15 -Eu1 -O1 74.09(6)	O15 -Eu1 -O8 78.18(6)	O1 -Eu1 -O8 75.32(6)	O15 -Eu1 -N2 123.54(6)	O1 -Eu1 -N2 139.04(6)
O8 -Eu1 -N2 73.57(6)	O15 -Eu1 -N6 133.80(6)	O1 -Eu1 -N6 74.08(7)	O8 -Eu1- N6 123.81(6)	N2 -Eu1 -N6 102.41(7)
O15 -Eu1 -N4 74.83(6)	O1 -Eu1 -N4 122.43(6)	O8 -Eu1 -N4 140.72(7)	N2 -Eu1 -N4 98.48(6)	N6 -Eu1 -N4 95.44(7)
O15 -Eu1 -O9 138.51(6)	O1 -Eu1 -O9 77.51(6)	O8 -Eu1 -O9 65.68(6)	N2 -Eu1 -O9 65.73(6)	N6 -Eu1 -O9 62.39(6)
N4 -Eu1 -O9 146.65(6)	O15 -Eu1 -O16 64.62(6)	O1 -Eu1 -O16 134.43(6)	O8 -Eu1 -O16 78.11(6)	N2 -Eu1 -O16 62.31(6)
N6 -Eu1 -O16 150.58(6)	N4 -Eu1 -O16 64.74(6)	O9 -Eu1 -O16 122.81(5)	O15 -Eu1 -N1 134.68(6)	O1 -Eu1 -N1 135.72(7)
O8 -Eu1 -N1 133.93(6)	N2 -Eu1 -N1 61.39(7)	N6 -Eu1 -N1 61.97(7)	N4 -Eu1 -N1 60.40(6)	O9 -Eu1 -N1 86.51(6)
O16 -Eu1 -N1 88.79(6)	O15 -Eu1 -O2 73.24(6)	O1 -Eu1 -O2 62.54(6)	O8 -Eu1 -O2 133.89(6)	N2 -Eu1 -O2 152.43(7)
N6 -Eu1 -O2 62.63(6)	N4 -Eu1 -O2 62.64(6)	O9 -Eu1 -O2 118.33(6)	O16 -Eu1 -O2 118.72(6)	N1 -Eu1 -O2 91.14(6)
<b>Complex 12</b>				
N1 -Eu1 -N3 95.42(11)	N1 -Eu1 -N5 108.81(10)	N3 -Eu1 -N5 99.39(10)	N1 -Eu1 -Cl1 85.93(8)	N3- Eu1 -Cl1 178.62(9)
N5 -Eu1 -Cl1 79.88(7)	N1- Eu1 -Cl3 82.21(8)	N3 -Eu1 -Cl3 88.79(7)	N5 -Eu1 -Cl3 165.38(8)	Cl1 -Eu1 -Cl3 91.67(3)

N1 -Eu1 -Cl2 167.66(7)    N3 -Eu1 -Cl2 85.84(8)    N5 -Eu1 -Cl2 83.01(8)    Cl1 -Eu1 -Cl2 92.89(4)    Cl3 -Eu1 -Cl2 85.55(4)  
 N1 -Eu1 -N7 63.69(10)    N3 -Eu1 -N7 63.14(9)    N5 -Eu1 -N7 63.10(10)    Cl1 -Eu1 -N7 117.37(7)    Cl3 -Eu1 -N7 131.48(8)  
 Cl2 -Eu1 -N7 126.99(8)

5 **Complex 13**

N11 -Tb1 -N51 82.09(19)    N11 -Tb1 -N21 101.67(18)    N51 -Tb1 -N21 175.24(18)    N11 -Tb1 -N41 176.7(2)    N51 -Tb1 -N41 101.01(19)  
 N21 -Tb1 -N41 75.31(19)    N11 -Tb1 -N31 101.50(19)    N51 -Tb1 -N31 74.74(19)    N21 -Tb1 -N31 101.49(19)    N41-Tb1-N31 80.62(19)  
 10 N11-Tb1-N61 74.78(19)    N51-Tb1-N61 101.82(19)    N21-Tb1-N61 82.11(19)    N41-Tb1-N61 103.2(2)    N31-Tb1-N61 175.38(18)  
 N11-Tb1-N2 117.12(18)    N51-Tb1-N2 63.76(19)    N21-Tb1-N2 116.33(19)    N41-Tb1-N2 63.69(18)    N31-Tb1 -N2 116.21(19)  
 N61-Tb1-N2 64.05(19)    N11-Tb1-N1 63.52(18)    N51-Tb1- N1 116.21(18)    N21-Tb1-N1 63.63(18)    N41-Tb1-N1 115.69(18)  
 15 N31-Tb1-N1 63.19(19)    N61-Tb1-N1 116.59(19)    N2 -Tb1-N1 179.28(18)

**Complex 18**

N11- Tb1 -N5 81.9(2)    N11- Tb1- N7 74.7(2)    N5 -Tb1 -N7 99.6(2)    N11 -Tb1 -N13 97.3(3)    N5 -Tb1 -N13 174.8(2)  
 20 N7 -Tb1 -N13 85.1(2)    N11 -Tb1 -N3 169.5(2)    N5 -Tb1 -N3 107.2(2)    N7 -Tb1 -N3 98.3(2)    N13 -Tb1 -N3 74.1(2)  
 N11 -Tb1 -N9 107.7(2)    N5 -Tb1 -N9 77.2(2)    N7 -Tb1 -N9 175.5(2)    N13 -Tb1 -N9 98.3(2)    N3 -Tb1 -N9 79.8(2)  
 N11 -Tb1 -N1 117.2(2)    N5 -Tb1 -N1 63.4(2)    N7 -Tb1 -N1 63.0(2)    N13 -Tb1 -N1 121.2(2)    N3 -Tb1 -N1 64.5(2)  
 N9 -Tb1 -N1 112.5(2)    N11 -Tb1 -N8 63.4(2)    N5- Tb1 -N8 112.2(2)    N7 -Tb1 -N8 121.4(2)    N13- Tb1 -N8 63.1(2)  
 N3 -Tb1 -N8 115.9(2)    N9 -Tb1 -N8 63.0(2)    N1- Tb1 -N8 174.9(2)

25 **Complex 22**

O1 -Tb1 -O1#1 93.33(13)    O(1)-Tb(1)-O(1)#2 93.33(13)    O1 -Tb1 -N2#2 85.85(13)    O1#1 -Tb1 -N2#2 78.03(13)  
 O1#2 -Tb1 -N2#2 171.25(13)    N2 -Tb1 -N2 102.46(10)    N2 -Tb1 -N2 102.46(10)    O1- Tb1 -N1 122.87(9)    N2 -Tb1 -N1 64.20(9)

30 **Complex 27**

O15- Sm1 -O8 75.42(10)    O15- Sm1 -O1 74.25(9)    O8 -Sm1 -O1 78.74(9)    O15 -Sm1 -N6 138.34(9)    O8 -Sm1 -N6 73.29(10)  
 O1 -Sm1 -N6 124.41(9)    O15 -Sm1 -N2 73.99(10)    O8 -Sm1 -N2 122.77(9)    O1 -Sm1 -N2 134.37(9)    N6 -Sm1 -N2 101.04(9)  
 35 O15 -Sm1 -N4 124.11(9)    O8 -Sm1 -N4 141.08(10)    O1 -Sm1 -N4 76.08(9)    N6 -Sm1 -N4 97.44(9)    N2 -Sm1 -N4 95.95(10)  
 O15 -Sm1 -O9 77.02(9)    O8 -Sm1 -O9 64.72(9)    O1 -Sm1 -O9 138.00(9)    N6 -Sm1 -O9 65.07(9)    N2 -Sm1 -O9 61.96(9)  
 N4 -Sm1 -O9 145.91(9)    O15- Sm1 -O2 134.37(9)    O8- Sm1 -O2 78.16(9)    O1 -Sm1 -O2 64.50(8)    N6 -Sm1 -O2 63.32(8)  
 40 N2 -Sm1- O2 150.91(9)    N4 -Sm1 -O2 64.37(10)    O9 -Sm1 -O2 122.73(8)    O15 -Sm1 -O16 62.65(10)    O8 -Sm1 -O16 134.01(9)  
 O1 -Sm1 -O16 72.71(10)    N6 -Sm1 -O16 152.53(10)    N2- Sm1-O16 63.87(9)    N4 -Sm1 -O16 63.75(9)    O9 -Sm1 -O16 118.87(9)  
 O2 -Sm1 -O16 118.33(9)    O15 -Sm1 -N1 135.10(10)    O8 -Sm1 -N1 132.85(9)    O1 -Sm1 -N1 135.81(8)    N6 -Sm1 -N1 60.74(10)  
 45 N2- Sm1- N1 61.36(9)    N4 -Sm1 -N1 60.15(9)    O9 -Sm1 -N1 85.89(9)    O2 -Sm1 -N1 89.69(9)    O16 -Sm1 -N1 91.89(9)

**Complex 29**

O5-Sm1-O7 70.5(2)    O5-Sm1- O1 68.8(2)    O7-Sm1- O1 72.3(2)    O5-Sm1-O2 115.5(2)    O7-Sm1-O2 71.8(2)  
 50 O1-Sm1-O2 50.6(2)    O5-Sm1-O4 49.9(2)    O7- Sm1-O4 117.5(2)    O1-Sm1- O4 70.6(2)    O2-Sm1-O4 115.1(2)  
 O5-Sm1-O8 71.8(2)    O7-Sm1-O8 50.7(2)    O1-Sm1-O8 118.4(2)    O2-Sm1 -O8 116.5(2)    O4-Sm1 -O8 113.8(2)  
 O5-Sm1-N2 119.4(2)    O7-Sm1-N2 143.1(2)    O1-Sm1-N2 78.8(2)    O2-Sm1-N2 72.2(2)    O4-Sm1-N2 71.7(2)  
 O8-Sm1-N2 162.7(2)    O5- Sm1-N4 78.0(2)    O7-Sm1-N4 118.5(2)    O1-Sm1-N4 139.2(2)    O2-Sm1-N4 166.0(2)  
 O4 -Sm1-N4 69.9(2)    O8-Sm1-N4 70.0(2)    N2-Sm1-N4 98.3(2)    O5-Sm1-N6 141.6(2)    O7-Sm1-N6 76.2(2)  
 55 O1-Sm1-N6 118.3(2)    O2-Sm1-N6 69.7(2)    O4-Sm1-N6 166.1(2)    O8-Sm1-N6 72.6(2)    N2-Sm1-N6 98.7(2)  
 N4-Sm1-N6 102.5(2)    O5 -Sm1 -N1 139.4(2)    O7-Sm1-N1 135.7(2)    O1-Sm1-N1 139.4(2)    O2-Sm1-N1 103.7(2)  
 O4-Sm1-N1 104.4(2)    O8-Sm1-N1 100.7(2)    N2-Sm1-N1 62.1(2)    N4-Sm1-N1 62.4(2)    N6-Sm1-N1 61.7(2)  
 O5-Sm1-N8 91.3(2)    O7 -Sm1 -N8 68.1(2)    O1-Sm1-N8 25.3(2)    O2-Sm1-N8 25.5(2)    O4 -Sm1 -N8 93.7(2)  
 O8-Sm1 -N8 118.8(2)    N2-Sm1-N8 75.9(2)    N4-Sm1-N8 163.6(2)    N6-Sm1-N8 93.6(2)    N1-Sm1-N8 124.8(2)  
 60 O5-Sm1-N10 66.8(2)    O7-Sm1-N10 25.1(2)    O1-Sm1-N10 94.2(2)    O2-Sm1-N10 94.9(2)    O4-Sm1-N10 116.5(2)  
 O8-Sm1 N10 25.8(2)    N2-Sm1-N10 167.1(2)    N4-Sm1-N10 94.0(2)    N6-Sm1-N10 74.9(2)    N1-Sm1 -N10 121.7(2)  
 N8-Sm1-N10 93.1(2)