

Erik Mora Paniagua

Reacciones de bromación,
activación de enlaces σ y
acoplamiento c-c para la
preparación de emisores
fosforescentes de iridio(III)

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Oñate Rodríguez, Enrique

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

REACCIONES DE BROMACIÓN, ACTIVACIÓN DE
ENLACES Σ Y ACOPLAMIENTO C-C PARA LA
PREPARACIÓN DE EMISORES
FOSFORESCENTES DE IRIDIO(III)

Autor

Erik Mora Paniagua

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Oñate Rodríguez, Enrique

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2022



Universidad
Zaragoza

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**REACCIONES DE BROMACIÓN, ACTIVACIÓN
DE ENLACES σ Y ACOPLAMIENTO C-C PARA LA
PREPARACIÓN DE EMISORES
FOSFORESCENTES DE IRIDIO(III)**

Memoria presentada para acceder al título de Doctor, por el licenciado

Erik Mora Paniagua

Zaragoza, 2022

Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo, Profesor de Investigación de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

y

Enrique Oñate Rodríguez, Científico Titular de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

Hacen constar:

Que la presente memoria: *“Reacciones de bromación, activación de enlaces σ y acoplamiento C-C para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III)”* ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, ____de _____ de 2022

Fdo: Dr. Enrique Oñate

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

El trabajo expuesto en la memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones y patentes:

- Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Pyridyl-Directed C–H and C–Br Bond Activations Promoted by Dimer Iridium-Olefin Complexes. *Organometallics* **2018**, *37*, 3770-3779.
- Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions for Increasing the Efficiency of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2883-2887.
- Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Bromination and C–C Cross-Coupling Reactions for the C–H Functionalization of Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2021**, *40*, 3211-3222.
- Organic Electroluminescent Materials and Devices. Tsai, J.-Y.; Boudreault, P.-L. T.; Mora, E. US 2020111976 (A1), **2020**
- Organic Electroluminescent Materials and Devices. Tsai, J.-Y.; Dyatkin, A. B.; Shih, W.-C.; Ji, Z., Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E. US 2021300956 (A1), **2021**
- Organic Electroluminescent Materials and Devices. Tsai, J.-Y.; Dyatkin, A. B.; Yeager, W.; Macinnis, M.C.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E. KR 20210054466 (A), **2021**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Universal Display Corporation (UDC) la financiación de mi contratación como personal investigador en el grupo Organometálicos y Catálisis de la Universidad de Zaragoza. Este contrato me ha permitido realizar la presente tesis doctoral.

Agradezco a la Universidad de Zaragoza y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por poner a mi alcance los medios necesarios para realizar esta tesis doctoral.

Además, agradezco la financiación a través de los siguientes proyectos de investigación:

- Diputación general de Aragón (DGA): E60_17R, E06_20R y LMP148_18.
- Ministerio de economía y competitividad (MINECO): CTQ2017-82935-P y RED2018-102387-T y red de Excelencia Consolider CTQ2016-81797-REDC.

Abreviaturas	I
--------------	---

Introducción

I.1. Luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia	1
I.2. Complejos de iridio(III) como emisores y control de sus propiedades	2
I.3. Complejos de iridio(III) heterolépticos luminiscentes	7
I.4. Objetivos de la tesis	15
I.5. Estructura de la tesis	15

Discusión de resultados

Capítulo 1: Reacciones de bromación y acoplamiento cruzado C-C para la funcionalización de enlaces C-H de emisores de iridio(III)

1.1. Introducción	19
1.2. Reacciones de bromación	22
1.3. Reacciones de acoplamiento cruzado	30
1.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los nuevos emisores [3b+3b+3b']	32
1.5. Conclusiones	39

Capítulo 2: Activaciones de enlaces C-Br y C-H promovidas por complejos IrCl(olefina) y reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura para la obtención de complejos *tris*-heterolépticos fosforescentes de iridio(III)

2.1. Introducción	43
2.2. Activación del enlace C-H	47
2.3. Activaciones de enlaces C-H y C-Br	49

2.4. Activación del enlace C-Br	52
2.5. Reacciones de acoplamiento cruzado	61
2.6. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos 17 , 25 y 26	63
2.7. Conclusiones	68
Conclusiones generales	73
Parte experimental	
E.I. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	77
E.II. Materiales	78
E.III. Análisis de rayos X	78
E.IV. Cálculos teóricos	79
E.V. Síntesis y caracterización de los compuestos	
Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{MeBr-py)}\}_2]_2$ (2)	80
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{MeBr-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,N-[OC(O)-py]}\}$ (3)	81
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$ (5)	83
Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (7)	85
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-Mepy]}\}$ (8)	86
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$ (9)	88
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{PhMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$ (10)	89
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-Mepy]}\}$ (11)	90
Preparación de $(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}_2$ (14)	92

Preparación de $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{BrH}_3\text{-py}]\}_2$ (16)	93
Preparación de $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{BrH}_3\text{-py}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}$ (17)	94
Preparación de $\text{IrCl}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\{\kappa^1\text{-N}\text{-}[\text{py-C}_6\text{BrH}_4]\}$ (19)	96
Preparación de $\text{IrClBr}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (20)	97
Preparación $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-C},\eta^2\text{-}[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-}(\text{C}^3\text{-acac})]\}$ (21)	99
Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (22)	100
Preparación de $[\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$ (23)	102
Reacción de 23 con acetilacetona	104
Reacción de 13 con 2-(2-bromofenil)piridina en 2-etoxietanol	104
Preparación de $\text{IrBr}_2\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (24)	105
Preparación $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}$ (25)	106
Preparación $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}$ (26)	108
Referencias	113
Anexos	
Anexo I: Datos fotofísicos de los complejos 3, 5, 8-11	
Espectros de absorción UV-vis de los complejos 3, 5, 8-11	AI.1
Análisis de los espectros de emisión UV-vis calculados para los complejos 3, 5, 8-11	AI.3
Voltamogramas cíclicos de los complejos 3, 5, 8-11	AI.9
Orbitales moleculares de los complejos 3, 5, 8-11	AI.10

Índice

Espectros de emisión y excitación de los complejos 3, 5, 8-11	AI.22
Densidades de espín de los complejos 3, 5, 8-11	AI.28
Orbitales naturales de transición de los complejos 3, 5, 8-11	AI.29
Anexo II: Datos fotofísicos para los complejos 17, 25 y 26	
Espectros de absorción UV-vis de los complejos 17, 25 y 26	AII.1
Análisis de los espectros de emisión UV-vis calculados para los complejos 17, 25 y 26	AII.2
Voltamogramas cíclicos de los complejos 17, 25 y 26	AII.6
Orbitales moleculares de los complejos 17, 25 y 26	AII.7
Espectros de emisión y excitación de los complejos 17, 25 y 26	AII.13
Densidades de espín de los complejos 17, 25 y 26	AII.16
Orbitales naturales de transición de los complejos 17, 25 y 26	AII.17

Abreviaturas

Å	Ångstrom, 10^{-10} m
a	Señal ancha (IR)
acac	Acetilacetato
APT	Experimento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Attached Proton Test)
ATR	IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
a.u.	Unidades atómicas (Atomic Units)
b	Bidentado
B3LYP	Funcional híbrido de tres parámetros de Becke con correlaciones de Lee, Yang y Parr (Hybrid Functional Becke 3-parameters with Lee, Yang and Parr correlations)
Bu	Butilo, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$
°C	Grado Celsius
COD	1,5-Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
COSY	Experimento de RMN de correlación homonuclear a un enlace (Correlations Spectroscopy)
d	Doblete (RMN)
Δ	Calor
Δ_0	Diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g
δ	Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)
DFT	Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)
E	Potencial de oxidación y reducción
ε	Coefficiente de extinción molar
ECP	Potencial efectivo del núcleo (Effective Core Potential)
e_g	Orbitales del metal degenerados en entorno octaédrico $d(x^2-y^2)$ y $d(z^2)$
η	Hapticidad del ligando

eV	Electronvoltio
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferrocenio
<i>fac</i>	Facial
h	Horas
HLG	Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO (HOMO-LUMO Gap)
HMBC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
Hpic	Ácido 2-picolínico
HRMS	Espectroscopía de masas de alta resolución (High-Resolution Mass Spectrometry)
HSQC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (Heteronuclear Single Quantum Correlation)
Hz	Hercio
ⁱ Pr	Isopropilo, -CH(CH ₃) ₂
IR	Infrarrojo
ISC	Cruce entre sistemas (Intersystem Crossing)
J	Constante de acoplamiento (RMN)
K	Grado Kelvin
κ	Denticidad del ligando
kcal	Kilocaloría
k _{nr}	Constante de velocidad no radiativa
k _r	Constante de velocidad radiativa
L	Ligando

LC	Transiciones centradas en el ligando (Ligand Centered Transitions)
LLCT	Transferencia de carga ligando-ligando (Ligand to Ligand Charge Transfer)
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
μ	Puente
μA	Microamperios
M	Centro metálico
m	Metro
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por matriz (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)
MC	Transición centrada en el metal (Metal-Centered Transition)
Me	Metilo
mer	Meridional
mg	Miligramo
MHz	Megahercio
μs	Microsegundos
mL	Mililitro
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando (Metal to Ligand Charge Transfer)
m/z	Relación masa-carga
ν	Número de onda (IR)
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
NHC	Carbeno N-heterocíclico (N-heterocyclic carbene)
nm	Nanómetro
NTO	Orbitales Naturales de Transición (Natural Transition Orbitals)
<i>o</i>	Posición orto
OAc	Acetato, CH_3COO^-
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (Organic Light-Emitting Diode)

OM	Orbital Molecular
OMs	Metanosulfato, CH ₃ SO ₃ ⁻
ORTEP	Programa para representar estructuras de rayos X incluyendo los elipsoides de desplazamiento térmico original de Oak Ridge (Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program)
π	Orbitales atómicos enlazantes p de baja energía
π^*	Orbitales atómicos antienlazantes p de alta energía
Ph	Fenilo, -C ₆ H ₅
Pic	Picolinato
PMMA	Poli(metil metacrilato)
ϕ	Rendimiento cuántico
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
Ψ	Función de onda
ppy	2-fenilpiridina
py	Piridina
Rac	Racémico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Segundo
S	Espín
S ₀	Estado singlete fundamental
S ₁	Estado singlete excitado
Sphos	Diciclohexil(2',6'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il)fosfano
SOC	Acoplamiento espín-órbita (Spin-Orbit Coupling)
SSD	Stuttgart/Dresden ECP
T	Temperatura
t	Triplete (RMN)

τ	Tiempo de vida
T_1	Primer estado excitado triplete
t_{2g}	Orbitales del metal degenerados en entorno octaédrico d(xy), d(yz) y d(xz)
t.a.	Temperatura ambiente
TD-DFT	Teoría del Funcional de Densidad Dependiente del Tiempo (Time-Dependent Density Functional Theory)
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Tiempo de vuelo (Time Of Flight)
UV/vis	Ultravioleta-visible
V	Voltio

INTRODUCCIÓN

I.1. Luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia

La luminiscencia es la emisión espontánea de radiación por parte de especies electrónicamente excitadas que no están en equilibrio térmico con su entorno.¹ Existen diversos tipos de luminiscencia y se clasifican según su modo de excitación. La fotoluminiscencia es la emisión de luz que surge de la fotoexcitación directa del emisor. La excitación desde un estado fundamental S_0 , por medio de la absorción de uno o más fotones, genera un estado electrónicamente excitado, que se relaja mediante la emisión espontánea de luz o de otra forma no radiativa.² Dentro de la fotoluminiscencia, se conocen los procesos de fluorescencia y fosforescencia. El primero tiene lugar cuando la relajación del estado excitado se produce conservando la multiplicidad del espín; esto es, desde un estado excitado singlete S_1 . Por el contrario, la fosforescencia implica un cambio en la multiplicidad del espín; la emisión tiene lugar desde un estado triplete T_1 (Figura I.1).³

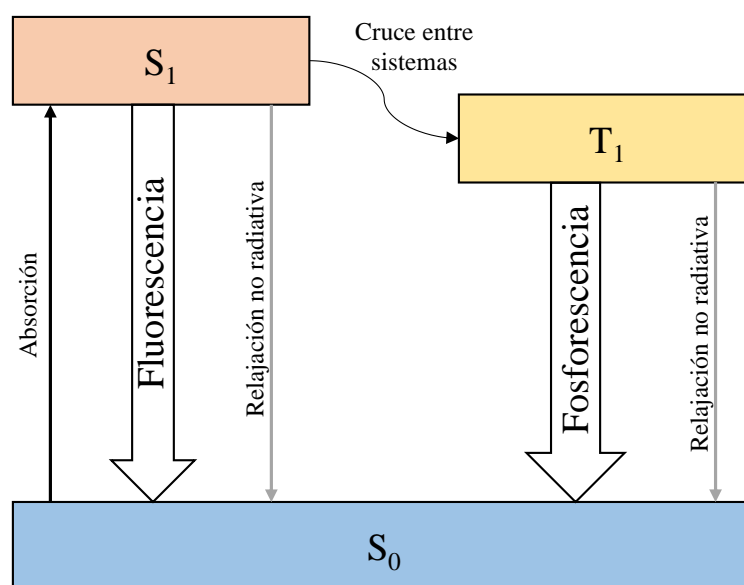


Figura I.1. Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski.

La transición $T_1 \rightarrow S_0$ origen de la fosforescencia está formalmente prohibida por las reglas de selección de espín ($\Delta S = 0$), y por tanto el proceso de relajación es más lento que para la fluorescencia. La primera puede persistir durante segundos ($10^{-6} - 1$ s), mientras que el tiempo de vida de la fluorescencia suele ser del orden de nanosegundos ($10^{-10} - 10^{-9}$ s).⁴

I.2 Complejos de iridio(III) como emisores y control de sus propiedades

Los complejos basados en metales de transición exhiben propiedades fosforescentes a temperatura ambiente porque presentan acoplamiento espín-órbita (SOC). Este acoplamiento promueve el intercambio rápido entre los sistemas de espín singlete y triplete, y de esta manera, posibilita alcanzar eficiencias cuánticas en la emisión cercanas al 100%.⁴⁻⁵

Los emisores organometálicos fosforescentes más estudiados son los complejos de metales de transición del grupo del platino.⁶ Los primeros trabajos en este campo se centraron, principalmente, en los complejos *tris*-bipiridina de rutenio(II), pero estos materiales ofrecen una capacidad de ajuste de su color de emisión limitada.⁷ De entre todos, los complejos de iridio(III) han demostrado ser los más prometedores porque el metal presenta un acoplamiento espín-órbita muy intenso y un solapamiento muy eficiente de sus orbitales con los de los ligandos. Estas características hacen que los complejos de Ir(III) presenten una alta estabilidad térmica, alta eficiencia cuántica, tiempos de vida relativamente cortos y un eficiente control sobre el color de la emisión a través de la modificación de la estructura de los ligandos.⁸ Todo ello los convierte en candidatos perfectos para la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs).

Los ligandos empleados más habitualmente en la preparación de moléculas luminiscentes son ligandos aromáticos polidentados. Los ligandos polidentados ofrecen

una mayor estabilidad unida a una mayor rigidez estructural. Los emisores fosforescentes deben de ser térmicamente estables, ya que la mayoría de los métodos de fabricación de dispositivos OLEDs se basan en la deposición mediante sublimación a vacío.⁹ El uso de ligandos de campo fuerte en complejos octaédricos de iridio aumenta la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g (Δ_0), estabiliza la molécula fijando los ligandos entorno al centro metálico y hace menos accesibles estados excitados no radiativos centrados en el metal. Por estas razones, los complejos de iridio(III) con ligandos ciclometalados han demostrado ser altamente eficientes como emisores fosforescentes y se han estudiado exhaustivamente en los últimos años.^{6c,6g,10}

Los orbitales frontera implicados en la emisión se distribuyen por toda la molécula, en los complejos luminiscentes de Ir(III). Como consecuencia, las transiciones esperables son las siguientes (Figura I.2):¹¹

- Transiciones metal-metal: son transiciones electrónicas que se producen entre los orbitales d del centro metálico (MC).
- Transferencia de carga del metal al ligando (MLCT): un electrón en un orbital d del metal se excita para pasar a un orbital π^* del ligando.
- Transiciones centradas en el ligando (LC): un electrón excitado es promovido de un orbital π del ligando a un orbital antienlazante π^* del mismo ligando
- Transferencia de carga ligando-ligando (LLCT): un electrón en el orbital π de un ligando pasa a un orbital π^* de otro ligando.

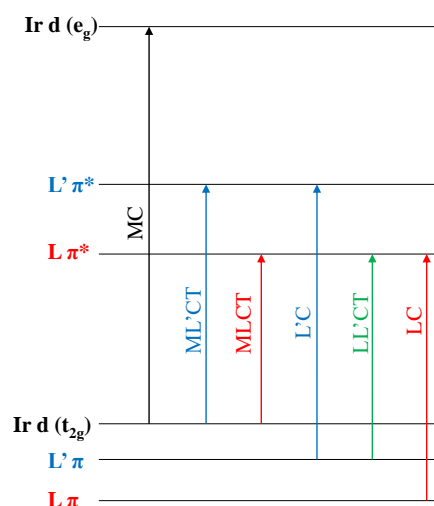


Figura I.2. Transiciones posibles en un complejo $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{L}')]$.

El fuerte acoplamiento espín-órbita causado por el centro de iridio(III) permite el cruce entre sistemas (ISC), dando lugar a estados excitados triplete emisivos.¹² Los estados triplete menos energéticos y, por tanto, responsables de la emisión son $^3\text{MLCT}$ y ^3LC .¹³ Como consecuencia, el estado excitado T_1 , origen de la fosforescencia, es el resultado de una combinación lineal entre ambos (Figura I.3).^{11,14} La fosforescencia generada a partir de los estados de transición ^3LC se puede distinguir de aquella generada por los estados $^3\text{MLCT}$ mediante la forma espectral, su tiempo de vida (τ) y los comportamientos rigidocrómicos y solvatocrómicos:¹⁵

- La emisión desde un estado ^3LC da lugar a estructuras vibrónicas en sus espectros, mientras que la fosforescencia desde $^3\text{MLCT}$ da bandas sin estructura.
- El tiempo de vida (τ) para la emisión ^3LC es mayor que para $^3\text{MLCT}$.
- La emisión $^3\text{MLCT}$ sufre un desplazamiento hipsocrómico cuando el medio se vuelve rígido (p. ej. cuando el disolvente se congela).

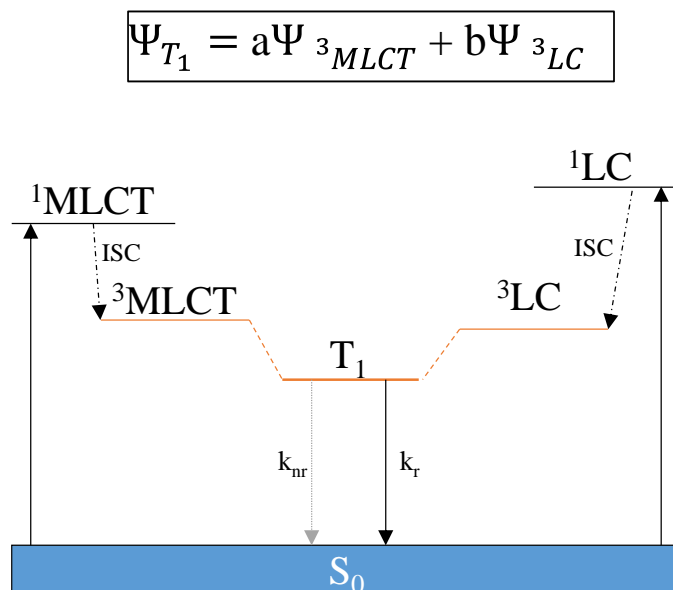
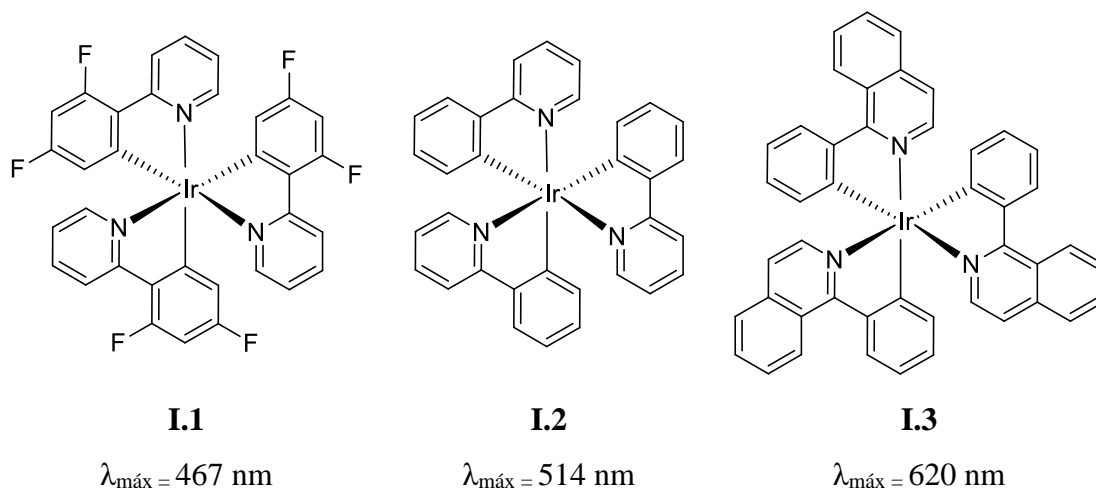


Figura I.3. Composición del estado excitado T_1 responsable de la fosforescencia en complejos ortometalados de Ir(III).

La relajación desde los estados excitados ($T_1 \rightarrow S_0$) puede proceder a través de un mecanismo radiativo (caracterizado por con una constante de velocidad k_r), o bien de forma no radiativa (k_{nr}). Uno de los requerimientos para el uso de los complejos fosforescentes en la fabricación de dispositivos OLED es que presenten un alto rendimiento cuántico ($\Phi = k_r / (k_r + k_{nr})$). En general, los métodos más usados para conseguir complejos de iridio(III) con rendimientos cuánticos altos se basan en el control de la isomería geométrica, la restricción de los movimientos intramoleculares a través de la rigidez estructural, la optimización de la mezcla entre los estados 3LC y 3MLCT y la desestabilización de los estados no emisivos accesibles térmicamente.⁸

Es posible controlar la emisión de los complejos de iridio(III) ajustando la energía relativa de los orbitales del metal y de los ligandos.¹⁶ Los métodos más utilizados son el cambio del grado de conjugación π de los ligandos^{15a,16-17} y la funcionalización de los ligandos con grupos electroattractores o electrodadores. Los complejos **I.1-I.3** son claros ejemplos de esto (Esquema I.1).¹⁸



Esquema I.1. Cambio en los máximos de emisión en función de la estructura de los ligandos.

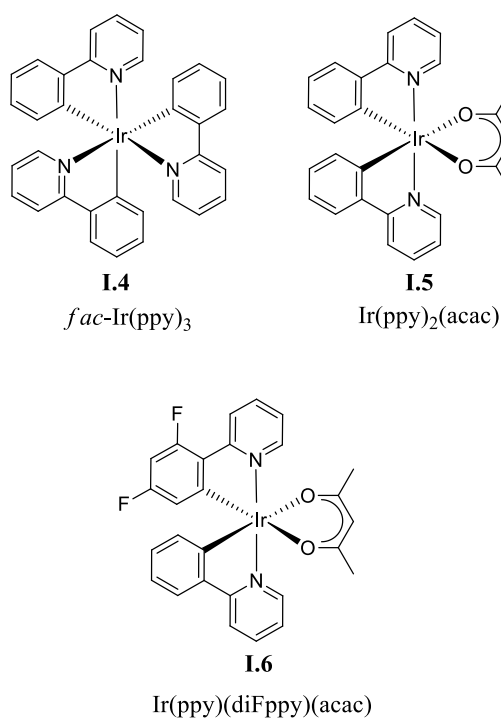
Una de las formas más efectivas de ajustar la energía de los estados excitados es modificando el grado de conjugación π de los ligandos. Al aumentar el grado de conjugación de los ligandos los estados excitados emisivos $^3\text{MLCT}$ y ^3LC se estabilizan, dando lugar a transiciones de menor energía y observándose un desplazamiento al rojo en los máximos de emisión.^{15b,19} Sin embargo, la reducción de las energías de emisión puede dar lugar a relajaciones no radiativas ya que los modos vibracionales del estado fundamental y el estado excitado son capaces de acoplarse de forma más sencilla.²⁰

Otra de las formas más utilizadas para ajustar las energías del estado excitado de los complejos de iridio(III) es la funcionalización de los ligandos a través de la modificación de sus propiedades electrónicas. La introducción de grupos electrodonadores (p. ej. $-\text{OCH}_3$) en los ligandos desestabiliza los orbitales π de los ligandos y el orbital t_{2g} del metal, dando lugar a transiciones menos energéticas, mientras que la introducción de grupos electroattractores (p. ej. $-\text{F}$) tiene el efecto contrario.^{10a,21} El aumento de las energías de emisión mediante la desestabilización de los estados $^3\text{MLCT}$ y ^3LC da lugar a estados ^3MC no emisivos térmicamente accesibles, aumentando así las relajaciones no radiativas.²²

La energía del estado triplete también se puede ajustar mediante el control de los orbitales del centro metálico de iridio(III). Los ligandos de campo fuerte son capaces de estabilizar el orbital t_{2g} del metal sin variar la energía de los orbitales antienlazantes π^* de los ligandos, lo que da lugar a transiciones 3MLCT de mayor energía.²³

I.3 Complejos de iridio(III) heterolépticos luminiscentes

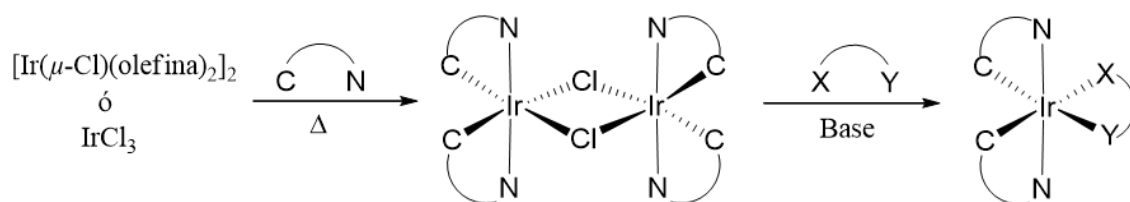
El Esquema I.2 muestra la estructura básica de los complejos fosforescentes de Ir(III). Ellos pueden ser homolépticos o heterolépticos. Los complejos homolépticos contienen tres ligandos iguales, comúnmente ligandos monoaniónicos ciclometalados derivados de la 2-fenilpiridina (**I.4**). Los compuestos heterolépticos más habituales incluyen dos ligandos ortometalados del tipo 2-fenilpiridina y un tercer ligando distinto del tipo acetilacetonato (acac; **I.5**).^{15a,24} También se conocen derivados *tris*-heterolépticos con tres ligandos bidentados ortometalados diferentes (**I.6**).²⁵



Esquema I.2. Complejos homolépticos y *bis*- y *tris*-heterolépticos de Ir(III) con ligandos 2-fenilpiridina.

Cálculos TD-DFT muestran que el estado triplete responsable de la fosforescencia en los complejos de Ir(III) se origina generalmente a través de transiciones electrónicas entre los orbitales HOMO y LUMO.²⁶ Los ligandos no cromóforos controlan la energía del orbital t_{2g} del metal, es decir, la energía del HOMO centrado en el metal.²⁷ Por tanto, estos ligandos son capaces de modificar la energía de la transición $^3\text{MLCT}$ sin alterar la ^3LC .^{23a,28} Por su parte, los ligandos cromóforos suelen ser responsables del LUMO del complejo, dando lugar a un estado triplete de menor energía y contribuyendo a transiciones ^3LC .²⁹ Dado que las emisiones son dependientes de los ligandos, existe un creciente interés en la preparación de complejos heterolépticos, particularmente aquellos con tres ligandos distintos. Se piensa que la adecuada selección de éstos debe permitir diseñar las moléculas de acuerdo con los requerimientos específicos de una determinada aplicación.^{9b}

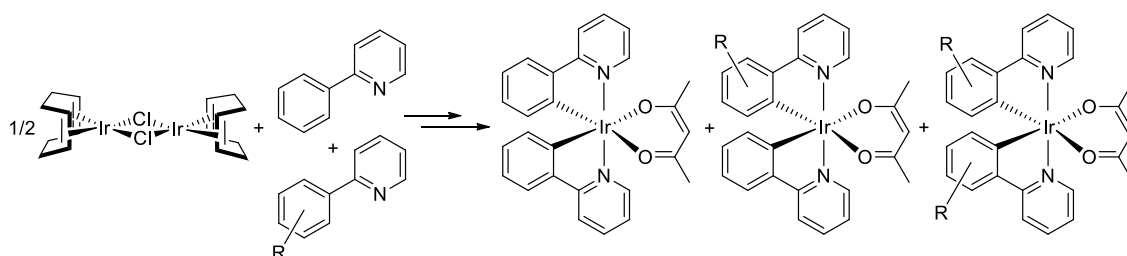
Los complejos heterolépticos con tres ligandos bidentados dadores de tres electrones (3b) de dos tipos diferentes, por ejemplo dos derivados de la 2-fenilpiridina ortometalada y un tercer ligando diferente ($[3b+3b'+3b'']$), se preparan habitualmente a partir de los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)]_2$. Estos dímeros se sintetizan, a su vez, a partir de IrCl_3 o de dímeros de iridio(I) con olefinas $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{olefina})_2]_2$ (Esquema I.3).³⁰



Esquema I.3. Ruta sintética para obtener complejos heterolépticos $[3b+3b'+3b'']$.

La síntesis selectiva de complejos *tris*-heterolépticos con tres ligandos bidentados diferentes $[3b+3b'+3b'']$ constituye un verdadero reto. Los caminos de síntesis basados en procedimientos “*one-pot*” suelen emplear también como productos de partida IrCl_3 o

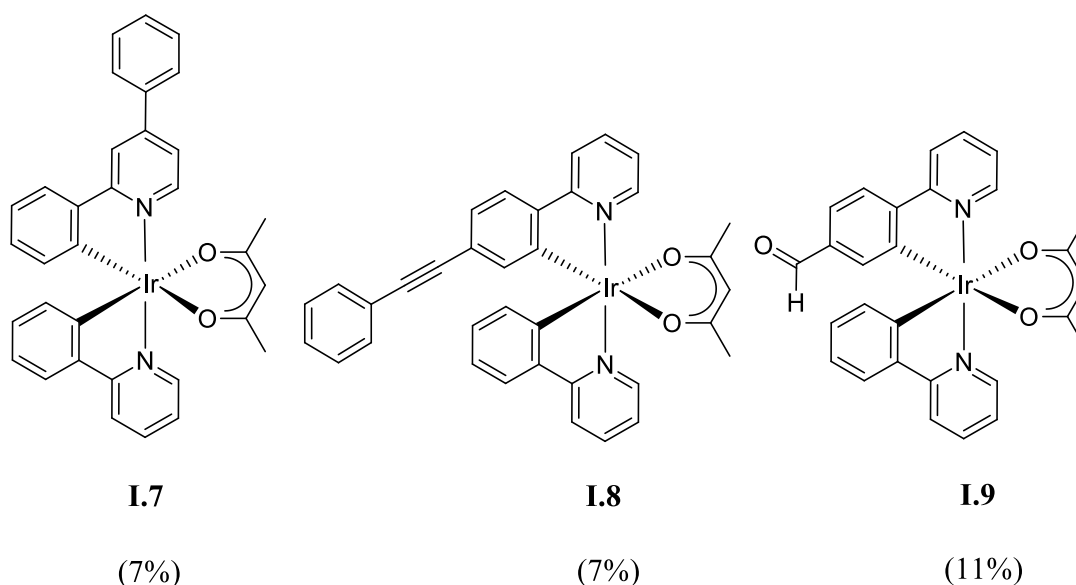
dímeros de Ir(I) con olefinas (Esquema I.4)^{25a,25b,31} Este tipo de procedimientos utiliza condiciones drásticas de reacción, incluyendo altas temperaturas, que dan lugar a procesos de redistribución de ligandos *cuasi* estadística. Estas condiciones generan mezclas complejas de los distintos productos con rendimientos individuales máximos próximo al 30%, antes de la preceptiva separación. La síntesis a través de la coordinación secuencial de los diferentes ligandos es un proceso muy laborioso que implica un gran número de pasos intermedios de reacción, que solo ha tenido relativo éxito cuando los tres ligandos son muy distintos.³²



Esquema I.4. Ejemplo de síntesis “*one-pot*” con redistribución de los ligandos.

Beeby y colaboradores sintetizaron y purificaron los primeros complejos puros *tris*-heterolépticos de iridio(III) formados por dos ligandos ortometalados del tipo 2-fenilpiridina y un grupo acac (**I.7-I.9** en Esquema I.5). Estos compuestos se prepararon a partir de la reacción de IrCl_3 con una mezcla 1:1 de dos ligandos aril-N-heterocíclicos diferentes siguiendo el procedimiento expuesto en el esquema I.3. La reacción dio lugar, de forma mayoritaria, a la formación de especies bimetalicas de iridio con dos puentes cloro y cuatro ligandos quelato ortometalados. El crudo de reacción corresponde a una mezcla compleja de siete compuestos con las diferentes combinaciones de los ligandos aril-N-heterocíclicos ($3b:3b' = 4:0, 3:1, 2:2$ (3 isómeros), 1:3 y 0:4). El tratamiento de la mezcla con acetilacetona en medio básico resultó en la formación de tres complejos heterolépticos mononucleares: $[\text{Ir}(3b)_2(\text{acac})]$, $[\text{Ir}(3b')_2(\text{acac})]$ e $[\text{Ir}(3b)(3b')(\text{acac})]$.

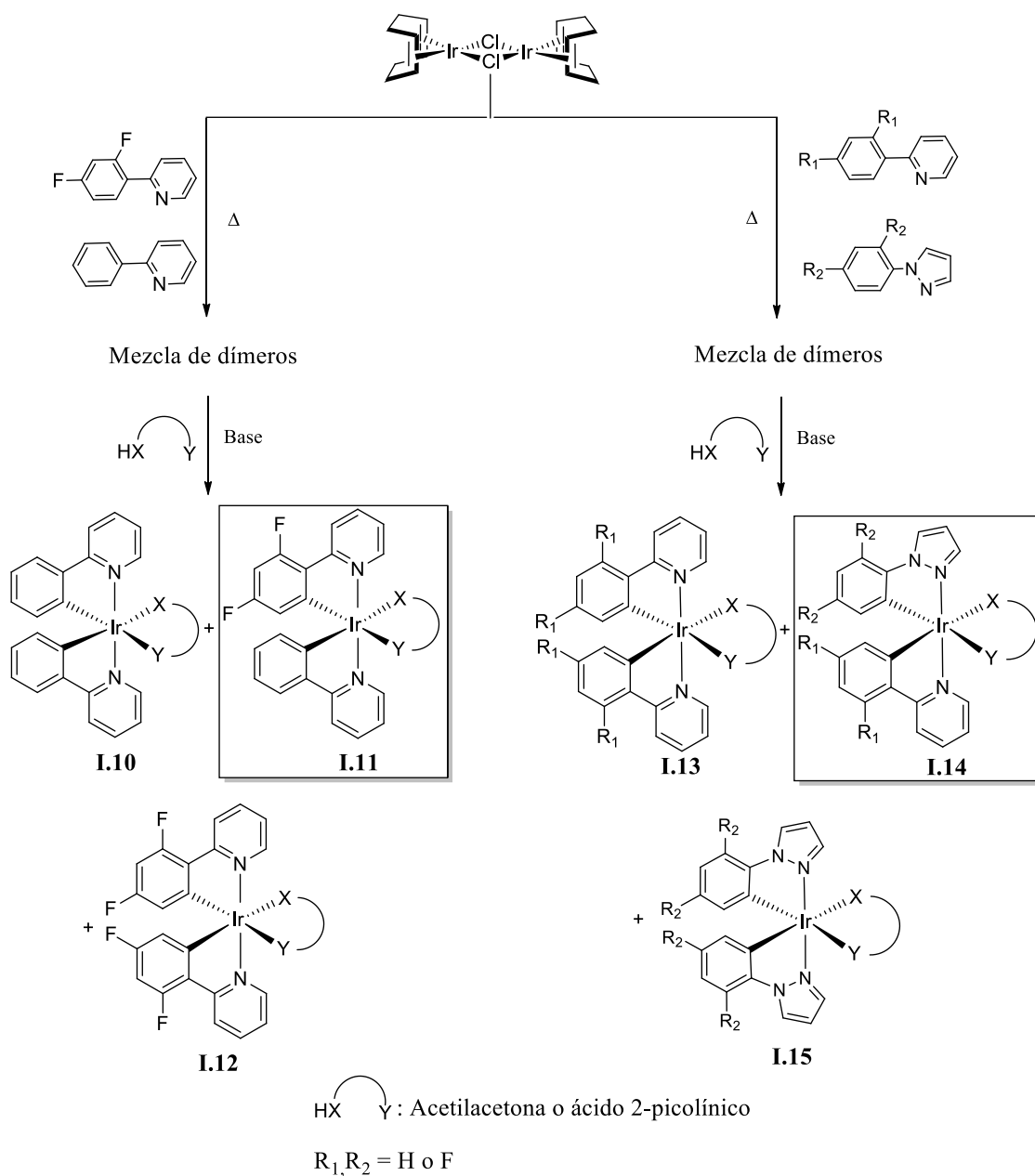
Finalmente, la separación por cromatografía de columna permitió obtener los complejos *tris*-heterolépticos puros con rendimientos que variaban entre el 7 y el 11%.^{25a}



Esquema I.5. Complejos *tris*-heterolépticos sintetizados por Beeby y colaboradores y sus respectivos rendimientos.

Baranoff y colaboradores han desarrollado una metodología similar a la del grupo de Beeby, utilizando el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) como producto de partida (Esquema I.6). Este dímero reacciona con los ligandos 2-fenilpirina (ppy) y 2-(2,4-difluorofenil)piridina (dFppy) o un ligando aril-N-heterocíclico y un ligando aril-pirazol para formar una mezcla compleja de dímeros $(3b)_a(3b')_{2-a}\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(3b)_c(3b')_{2-c}$ ($a, c = 0, 1, 2$). Al igual que en el procedimiento de Beeby, la mezcla está formada por siete dímeros correspondientes a todas las posibles combinaciones de ligandos quelato ortometalados, más sus posibles isómeros de coordinación. La reacción de la mezcla con acetilacetona o ácido 2-picolínico (Hpic) en medio básico permite la preparación de los correspondientes complejos mononucleares de iridio con el ligando acac (o pic) y otros dos ligandos aril-N-heterocíclicos iguales o distintos (Esquema I.6).

La posterior separación por cromatografía de columna permite aislar los complejos *tris*-heterolépticos deseados **I.11** e **I.14** con rendimientos entre moderados y bajos.^{25b,33}



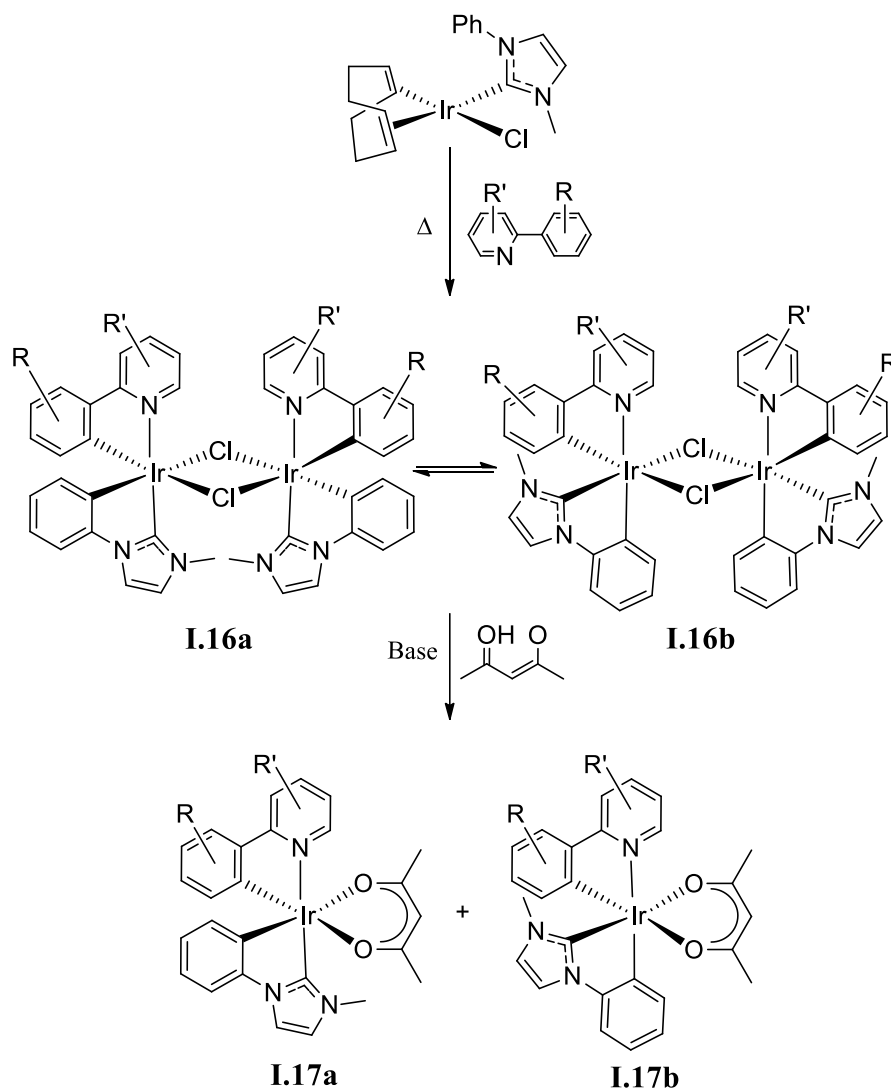
Esquema I.6. Método utilizado por Baranoff para obtener complejos heterolépticos.

Nuestro grupo de investigación ha descrito la preparación de complejos *tris*-heterolépticos de iridio con un ligando ciclometalado carbeno N-heterocíclico (NHC), un derivado ortometalado de tipo 2-fenilpiridina y un tercer ligando acetilacetona, o alternativamente aril-N-heterocíclico ortometalado, a partir de $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ (**I.16**-

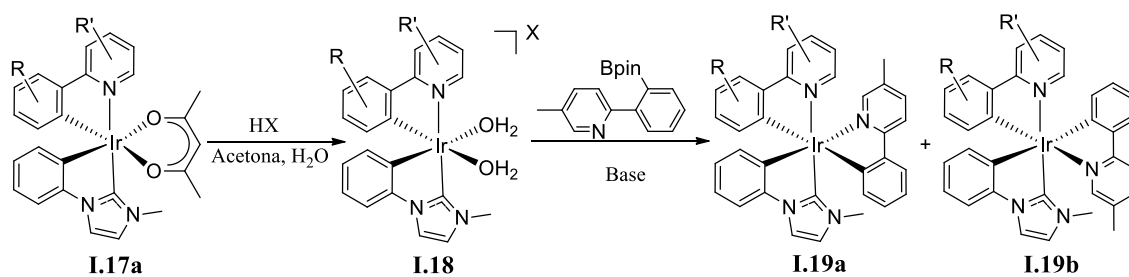
I.19 en Esquema I.7). El complejo plano-cuadrado de iridio reacciona con una molécula del tipo 2-fenilpiridina para dar una mezcla de dos dímeros simétricos $(3b)(3b')Ir(\mu-Cl)_2Ir(3b)(3b')$, los isómeros **I.16a** (imidazol *trans* a piridina) e **I.16b** (fenilo *trans* a piridina), que se encuentran en un equilibrio dinámico en disolución. El tratamiento posterior de esta mezcla con acetilacetona en medio básico conduce a la formación de dos complejos *tris*-heterolépticos de iridio, los isómeros **I.17a** e **I.17b** con los grupos imidazol *trans* o *cis* al grupo piridina respectivamente que contienen un ligando acac, y ligandos de los tipos fenilpiridina y carbeno N-heterocíclico ortometalados. Estos isómeros se pudieron separar mediante cromatografía de columna, lo que permitió aislarlos puros con rendimientos entre moderados y bajos (Esquema I.7a). El ligando acac de estos complejos se puede sustituir por moléculas de agua, mediante la protonación, en presencia de agua, con el ácido de un anión con baja capacidad coordinante. El catión *bis*-(aquo) resultante, **I.18**, es capaz de reaccionar con 2-(2-pinacolborilfenil)-5-metilpiridina a temperatura ambiente para dar dos nuevos complejos *tris*-heterolépticos **I.19a** y **I.19b**, con dos ligandos ortometalados derivados de la fenilpiridina y un tercero fenil-carbeno N-heterocíclico, como una mezcla de dos isómeros de coordinación. (Esquema I.7b).³⁴

Una aproximación interesante para tratar de solucionar el problema de la redistribución de los ligandos consiste en enlazar dos de ellos, 3b y 3b', mediante una cadena (**I.20** en Esquema I.8). El proceso formalmente da lugar a un nuevo ligando tetradentado dador de 6 electrones (6tt). De esta manera se conserva la estructura básica del emisor, aumentando la rigidez estructural, mientras se reduce la posibilidad de redistribución de los ligandos. Esto redundaría en un mayor rendimiento de la reacción, lo que facilita la separación cromatográfica. Sin embargo, las condiciones de reacción son muy específicas para cada ligando y resulta muy laborioso encontrar metodologías generales que conduzcan a la tetracoordinación.³⁵

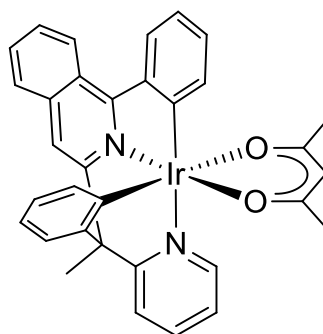
a)



b)



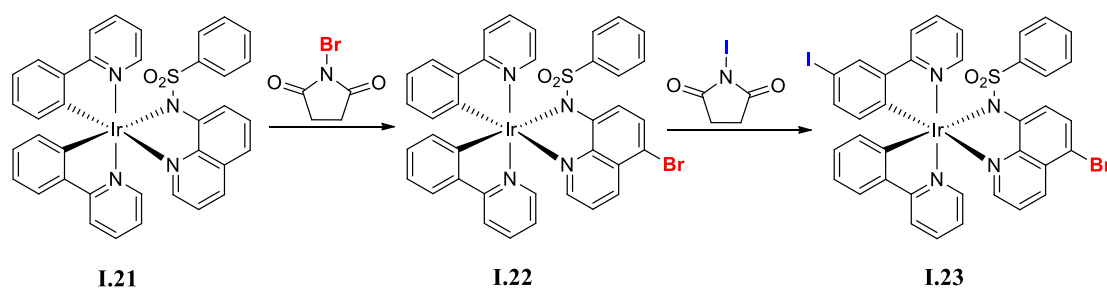
Esquema 1.7. a) Utilización de un ligando NHC para la preparación de complejos *tris*-heterolépticos con un ligando auxiliar. b) Adición de un segundo ligando aril-N-heterocíclico.

**I.20**

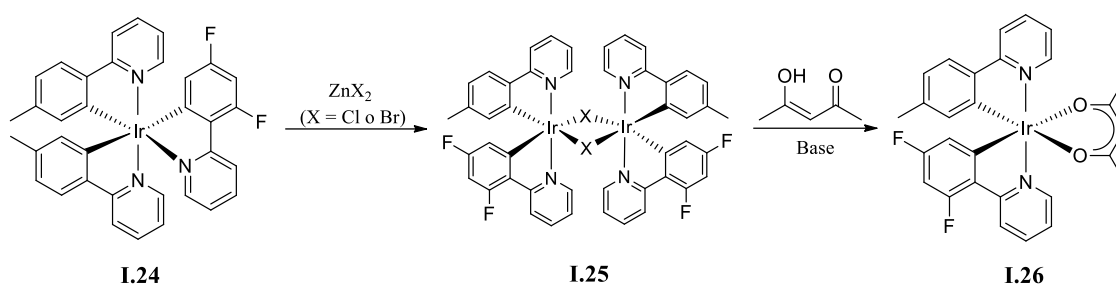
Esquema I.8. Complejo [6tt+3b] como alternativa a los complejos [3b+3b'+3b'']

Un esfuerzo considerable se está realizando actualmente para desarrollar nuevas metodologías que permitan alcanzar mayores rendimientos. Los procesos sintéticos se basan en reacciones de adición electrofílica y en degradaciones ácidas selectivas. El Esquema I.9 resume estos procedimientos con los complejos **I.21-I.26**. Una limitación importante de los procedimientos descritos hasta ahora es que los complejos de partida son ya derivados heterolépticos, del tipo [3b+3b'+3b''], y la naturaleza de los ligandos b y b' debe ser muy diferente, para que las reacciones llevadas a cabo muestren una relativa selectividad.³²

a)



b)



Esquema I.9. a) Adiciones electrofílicas selectivas dirigida por el HOMO de los ligandos. b) Degradaciones ácidas selectivas con ácidos de Lewis.

I.4 Objetivos de la tesis

El trabajo de investigación de esta tesis ha estado financiado por la empresa Universal Display Corporation (UDC). De acuerdo con nuestro sponsor, nos propusimos como objetivo: desarrollar métodos de síntesis generales, más eficientes que los mencionados previamente en esta introducción, para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) *bis* y *tris*-heterolepticos y el estudio de sus propiedades fotofísicas. Para ello diseñamos estrategias de síntesis, basadas en reacciones de adición electrofílica y activaciones competitivas de enlaces σ , para generar intermedios sintéticos con ligandos halogenados, susceptibles de experimentar posteriormente procesos de funcionalización. La motivación de la posfuncionalización era comprobar hasta qué punto es posible modular las propiedades fotofísicas de los emisores mediante cambios sutiles en los sustituyentes de los ligandos.

I.5 Estructura de la tesis

Los resultados obtenidos se recogen en dos capítulos, cada uno de ellos con una breve introducción, discusión de resultados y unas conclusiones parciales. Tras el último capítulo se incluyen las conclusiones generales, en las que se destacan las aportaciones

más relevantes del trabajo. A continuación, en la parte experimental se detallan los procedimientos sintéticos empleados en este trabajo, así como la caracterización de los complejos preparados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas. Seguidamente, se añade un apartado con la bibliografía empleada en el trabajo. Finalmente, se adjuntan los anexos que contienen los datos fotofísicos experimentales más relevantes y los resultados de los cálculos teóricos a nivel DFT de los nuevos complejos fosforescentes preparados.

El Capítulo 1 recoge la preparación de nuevos complejos emisores heterolépticos de iridio(III) a través de reacciones de bromación electrofílica selectiva, sobre los ligandos coordinados a los centros metálicos de un dímero de tipo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)]_2$, seguidas de la posfuncionalización de los ligandos bromados mediante reacciones de acoplamiento cruzado C-C Suzuki-Miyaura. En la primera parte del capítulo se discute la selectividad de la bromación en base al análisis del HOMO del compuesto bromado y de los intermedios de la sustitución. En la parte final se describen las propiedades fotofísicas de los nuevos emisores.

El Capítulo 2 describe reacciones de activación competitivas de enlaces σ de la 2-(2-bromofenil)piridina promovidas por dímeros de iridio del tipo $[\text{IrCl}(\text{olefina})_2]_2$, estabilizados con olefinas tales como cicloocteno y 1,5-ciclooctadieno. Los resultados muestran que la olefina y las condiciones de reacción determinan qué enlace σ se activa. Esto ha permitido desarrollar un método para obtener complejos *tris*-heterolépticos de iridio(III) con un ligando bromado en una posición esquiua. La posfuncionalización de este último mediante reacciones de acoplamiento cruzado muestra que la sustitución en esta posición determina el rendimiento cuántico, pero no la longitud de onda del máximo de emisión.

CAPÍTULO 1

Reacciones de bromación y acoplamiento cruzado C-C para la funcionalización de enlaces C-H de emisores de iridio(III)

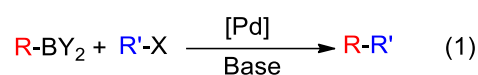
INTRODUCCIÓN

La funcionalización selectiva de enlaces C-H no activados es uno de los objetivos más importantes de la química moderna. La funcionalización de compuestos aromáticos resulta especialmente relevante, debido a que son moléculas ampliamente utilizadas en multitud de campos científicos, incluida la ciencia de materiales. Las reacciones de sustitución aromática electrofílica tradicionales están dirigidas por los sustituyentes del areno. Los grupos dadores de electrones promueven la sustitución en posiciones *orto* y *para*, mientras que los grupos electroattractores dirigen el electrófilo a posiciones *meta*, aunque en este último caso se necesiten condiciones de reacción más severas. En los últimos años, la funcionalización de enlaces C-H catalizada por complejos de metales de transición ha emergido como una alternativa prometedora. Sin embargo, aunque la funcionalización en posiciones *orto* parece estar bien resuelta, la funcionalización de enlaces C-H en posiciones *meta* y *para* continúa siendo un desafío.³⁶

Los haluros son grupos funcionales muy versátiles en el ámbito de la síntesis orgánica. Con la llegada de la química de acoplamiento cruzado, la importancia de los halogenuros de arilo se ha incrementado aún más, siendo actualmente clasificados como bloques de construcción centrales en la síntesis química.³⁷ Las rutas tradicionales para formar enlaces carbono-halógeno generalmente proporcionan bajas regio- y quimioselectividades y necesitan condiciones de reacción enérgicas, que son compatibles con pocos grupos funcionales. Para superar estos problemas, se están desarrollando reacciones de halogenación directa de enlaces C-H, catalizadas por complejos de metales de transición, que son muy prometedoras.³⁸ De entre todas las halogenaciones, la bromación despierta un gran interés cuando el haluro se debe usar como intermedio en la química de acoplamiento cruzado, ya que la fuerza del enlace C-haluro decrece al descender en el grupo 17 de la tabla periódica.³⁹

Las reacciones de bromación se pueden llevar a cabo con bromo molecular.⁴⁰ Sin embargo, este reactivo es peligroso, fuertemente irritante y sus reacciones raras veces son selectivas. Por este motivo, se han desarrollado diferentes agentes bromantes. Entre ellos, la *N*-bromosuccinimida (NBS) ocupa una posición prominente debido a su accesibilidad, fácil manejo y relativa estabilidad.^{39,41} Para este reactivo como fuente de bromo, Ackermann y colaboradores han preparado un catalizador heterogéneo de rutenio, que promueve la bromación selectiva de enlaces C-H de arilpiridinas y purinas en posición *meta*,⁴² mientras que Huang y colaboradores han desarrollado un sistema homogéneo de rutenio, que cataliza la bromación selectiva en posición *meta* de arenos sustituidos con grupos piridilo, pirimidilo y pirazolilo.⁴³ La propuesta mecanística incluye la formación de un intermedio clave resultante de la coordinación de dos heterociclos aril-sustituidos ortometalados. El centro metálico de los complejos parece dirigir la adición a su posición relativa *para*, que es rica en electrones. De acuerdo con esto, Aoki y colaboradores han descrito la bromación selectiva del enlace C-H dispuesto en posición *para* con respecto al enlace C-M de cromóforos ortometalados de 2-aril-piridina, en emisores homolépticos y heterolépticos fosforescentes de iridio(III).^{32,44} Cálculos DFT han ubicado un porcentaje notable del HOMO del precursor en la posición que resulta bromada. Por otro lado, varios grupos de investigación⁴⁵ han utilizado tribromuro de piridinio, en presencia de una cantidad catalítica de polvo de hierro, o interhalógenos, en combinación con una base (aminas, carbonato, sales de ácidos carboxílicos, etc) y un ácido de Lewis, para la bromación de diferentes clases de compuestos organometálicos σ -arilo, en posición *meta* con respecto al centro metálico, incluyendo también emisores homolépticos fosforescentes de iridio(III)^{45c} y complejos iridabenceno e iridabenzofurano.^{45d,45e}

Las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura son potentes herramientas para formar enlaces carbono-carbono⁴⁶ (ec 1). Estas reacciones tienen extensas aplicaciones en la preparación de productos farmacéuticos,⁴⁷ productos agroquímicos⁴⁸ y productos de alto valor añadido,⁴⁹ así como en la síntesis total de productos naturales.⁵⁰ La búsqueda de nuevos materiales tampoco es ajena a su importancia.⁵¹ Mediante ellas se han transformado complejos de iridio(III) con ligandos ciclometalados 2-fenilpiridina o relacionados en polímeros⁵² y dendrímeros⁵³ emisivos. El grupo de Freixa ha utilizado este procedimiento para agregar fracciones de azobenceno a un grupo fenilo, con el fin de estudiar el efecto de la extensión de la conjugación y los patrones de sustitución en el comportamiento fotocromático de los azobencenos agregados a ligandos 2-fenilpiridinas.⁵⁴ Recientemente se ha descrito también la posfuncionalización de los ligandos 3b' y 4b de complejos de iridio(III) [3b+3b+3b'] y [3b+3b+4b]⁺.^{30c,32a,55} En la misma línea, Williams y colaboradores han preparado emisores blancos multimetálicos de banda ancha, mediante el ensamblaje de complejos mononucleares con ligandos *bis*-terpiridilos con una conjugación extendida.⁵⁶ Un hecho común de estas reacciones es la formación de los nuevos enlaces carbono-carbono en posiciones sin impedimento estérico.



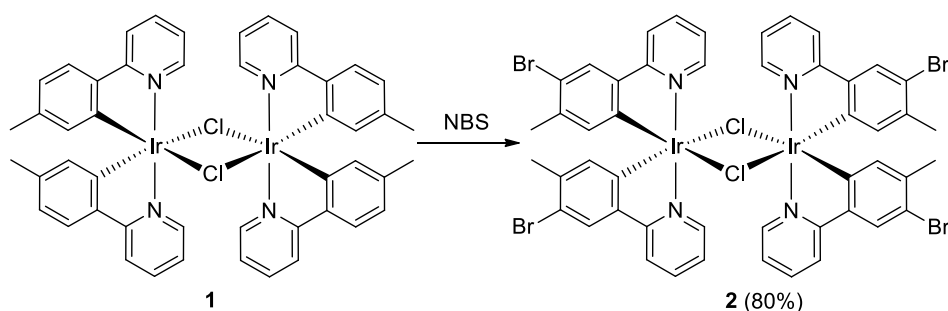
Una clase de emisores fosforescentes de iridio(III) interesante la constituyen los complejos formados por tres ligandos bidentados dadores de tres electrones (3b) de dos tipos diferentes, habitualmente dos 2-aril-piridinas ortometaladas y un tercer ligando diferente. Como se ha mencionado anteriormente, estas moléculas [3b+3b+3b'] se preparan, generalmente, a partir de los correspondientes dímeros [Ir(μ -Cl)(3b)₂]₂.³⁰ Por tanto, la bromación selectiva de estos compuestos de partida debería permitir desarrollar

metodologías sintéticas para la posfuncionalización desde el origen, reduciendo así los problemas de funcionalización competitiva y reacciones laterales. Para validar esta hipótesis, decidimos emplear el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}]_2$ (**1**) para desarrollar una familia de emisores fosforescentes de iridio(III), por medio de la bromación selectiva de los grupos fenilo en posición *para* con respecto al átomo de iridio, junto con la posterior funcionalización mediante reacciones de acoplamiento cruzado.

Este capítulo demuestra la viabilidad de esta metodología, presentando la preparación con alto rendimiento de tres tipos diferentes de emisores [3b+3b+3b'] bromados, su uso como sustratos en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio y las propiedades fotofísicas de los nuevos emisores resultantes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reacciones de bromación. El tratamiento de disoluciones del complejo **1**, en diclorometano, con dos equivalentes de NBS, a temperatura ambiente, durante 24 h produce la bromación selectiva del sustituyente fenilo de las cuatro fenilpiridinas ortometaladas, en posición *para* con respecto al átomo de iridio. No se observa bromación del metal central ni el intercambio Br/Cl entre el reactivo bromante y el complejo **1**. La reacción de funcionalización de los enlaces C-H da lugar a la formación del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{MeBr-py)}\}]_2$ (**2**), que se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 80% (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Bromación del dímero **1** con NBS.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del sólido, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestran señales debidas sólo a una clase de fenilpiridinas ortometaladas. Dado que la ruptura de los puentes cloro con diclorometano a temperatura ambiente es improbable, los datos espectroscópicos apuntan a una estructura simétrica para el dímero. En principio, son posibles tanto un par racémico como una forma meso (Figura 1.1).⁵⁷ Cálculos DFT (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**) muestran que la mezcla racémica, que está menos impedida estéricamente, es $6.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que la forma meso.

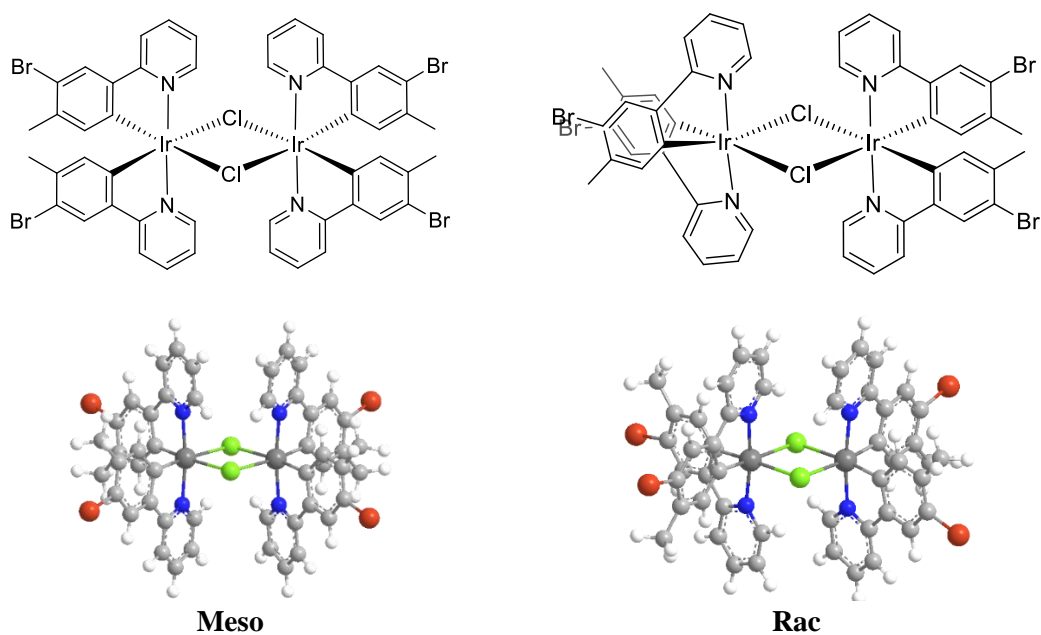
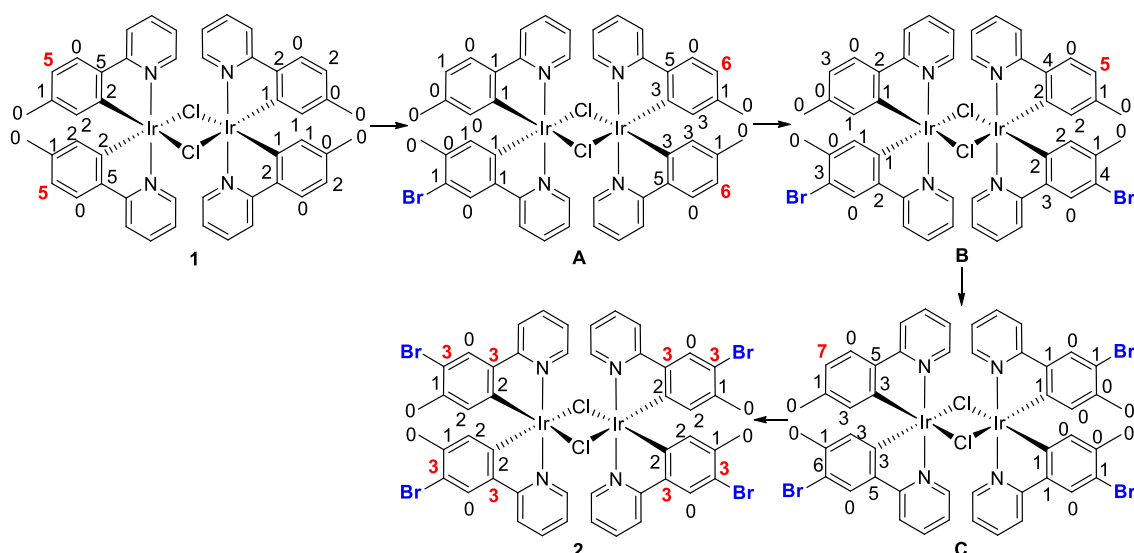


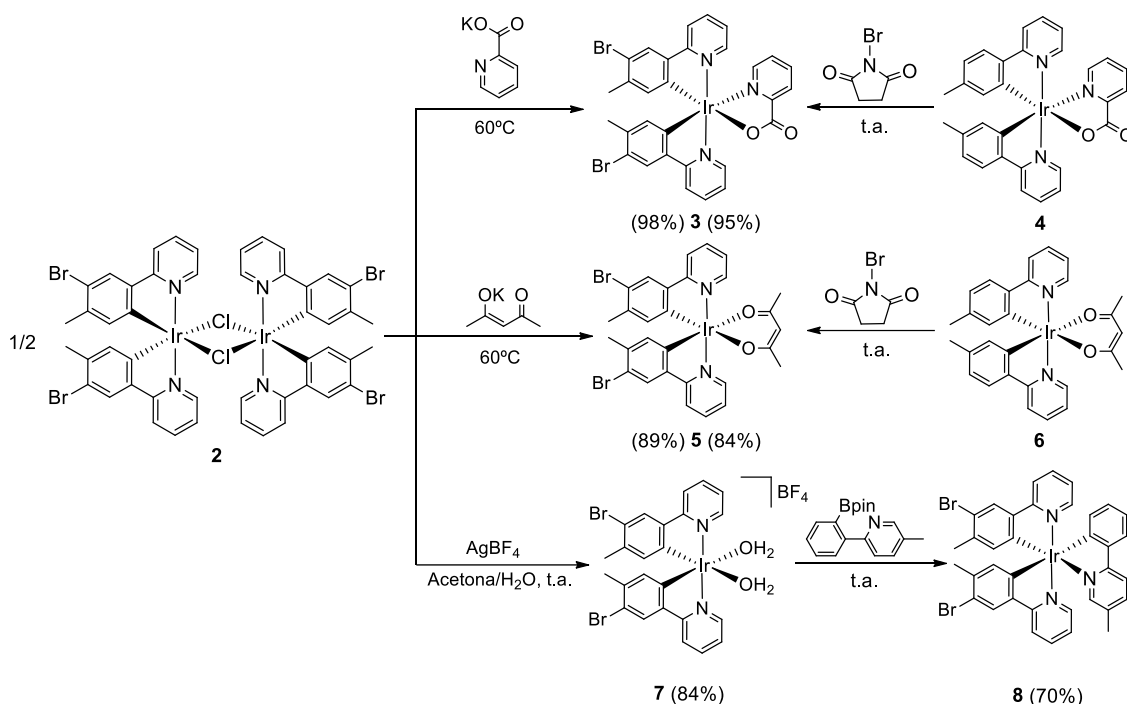
Figura 1.1. Estructuras optimizadas por DFT de los isómeros meso y racémico del complejo **2**.

Una característica notable que debemos destacar de la reacción de bromación de **1** es su alta selectividad, incluyendo la ausencia de intercambio Br/Cl. Este hecho no es consistente con una reacción de sustitución radicalaria. Leung y colaboradores han llevado a cabo el tratamiento del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}_2]_2$ con tribromuro de piridinio en presencia de polvo de hierro. A diferencia de la reacción presentada aquí, aislaron mezclas de $[\text{Ir}(\mu\text{-Br})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Br-py)}\}_2]_2$ y $\text{IrBr}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Br-py)}\}_2(\text{py})$.^{45c} La alta selectividad observada en la reacción del Esquema 1.1 apunta a una sustitución nucleofílica controlada por el HOMO, lo que está de acuerdo con la propuesta de Aoki y colaboradores.^{32,44} Con el fin de confirmar esta posibilidad, analizamos la distribución del HOMO en **1** y en los sucesivos intermedios bromados que conducen a **2** (Esquema 1.2). El HOMO de **1** se extiende a través de los centros metálicos (45%) y los cuatro grupos fenilo ortometalados (48%), con una contribución más alta en los dos que están coordinados al mismo átomo de iridio (16, 16, 7 y 7%). El análisis de la distribución dentro de estos anillos revela que los átomos de carbono dispuestos en posición *para* con respecto a los enlaces Ir-C tienen el porcentaje HOMO más alto (5% para cada uno). La bromación de uno de estos centros proporciona el intermedio monobromado **A**. El HOMO de este último está mayoritariamente localizado en los átomos de iridio (45%) y los anillos fenilo del fragmento mononuclear no bromado (19 y 18%). Los átomos de carbono dispuestos *trans* a los enlaces Ir-C muestran, de nuevo, un porcentaje HOMO mayor. La bromación de uno de ellos da lugar al intermedio dibromado **B**. Un análisis similar en **B** muestra que el próximo enlace C-H en funcionalizarse debe ser aquel dispuesto *trans* al enlace Ir-C de uno de los grupos fenilo no bromado. Su funcionalización da lugar a **C**, el cual posteriormente proporcionaría **2**. En resumen, de acuerdo con este análisis, la tetrabromación de **1** es un proceso secuencial, el cual tiene lugar en cada fragmento metálico mononuclear de forma alternada.



Esquema 1.2. Intermedios de la bromación de **1** para dar **2**, mostrando los porcentajes HOMO de los átomos de carbono de los grupos fenilo.

El dímero **2** es un excelente compuesto de partida para preparar emisores bromados [3b+3b+3b']. Como prueba de ello, se sintetizaron tres compuestos diferentes, con altos rendimientos, utilizando el dímero como producto de partida. (Esquema 1.3). El tratamiento de suspensiones de **2**, en tetrahidrofurano, con 2.1 equiv de ácido 2-picolínico y 2.1 equiv de KOH, a 60°C, durante 1.5 h produce cuantitativamente el derivado Ir{κ²-C,N-(C₆H₂MeBr-py)}₂{κ²-O,N-[OC(O)-py]} (**3**), el cual también se puede obtener con un rendimiento del 95%, mediante la bromación con NBS de Ir{κ²-C,N-(C₆H₃Me-py)}₂{κ²-O,N-[OC(O)-py]} (**4**),⁵⁸ en diclorometano, a temperatura ambiente. En principio, se debería esperar que la asimetría del ligando picolinato pudiese generar alguna preferencia en el orden de la bromación de los anillos fenilo de **4**. No obstante, el análisis del HOMO en estos anillos revela que los dos tienen el mismo porcentaje de distribución (Figura 1.2).



Esquema 1.3. Complejo **2** como producto de partida para la preparación de compuestos [3b+3b+3b’].

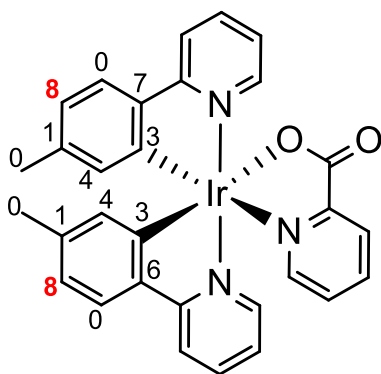


Figura 1.2. Porcentajes del HOMO de los átomos de carbono de los grupos fenilo de **4**.

El complejo **3** se aisló como un sólido amarillo y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.3 muestra una vista de la molécula. La geometría alrededor del átomo de iridio es el octaedro esperado con los grupos piridilo de los ligandos ortometalados situados mutuamente *trans* ($\text{N}(1)\text{-Ir-N}(2) = 176.16(18)^\circ$). El anión picolinato se encuentra en el plano perpendicular junto con los átomos de carbono

metalados de los grupos bromados ($O(1)-Ir-C(1) = 173.37(16)^\circ$ y $N(3)-Ir-C(13) = 171.56(18)^\circ$). La asimetría del anión picolinato tiene una fuerte influencia en los enlaces iridio-fenilo, como revelan las distancias de enlace $Ir-C(1)$ e $Ir-C(13)$. Así, el primero de ellos ($1.979(5) \text{ \AA}$) es aproximadamente 0.05 \AA más corto que el segundo ($2.026(5) \text{ \AA}$), indicando una marcada diferencia en la influencia *trans* entre el anillo piridilo y el sustituyente CO_2 . La estructura que muestra la Figura 1.3 es consistente con los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de los sólidos obtenidos, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente. El hecho más relevante es la presencia de dos singletes a 2.17 y 2.12 ppm en el espectro de 1H , debidos a los sustituyentes metilo de los grupos fenilo bromados no equivalentes.

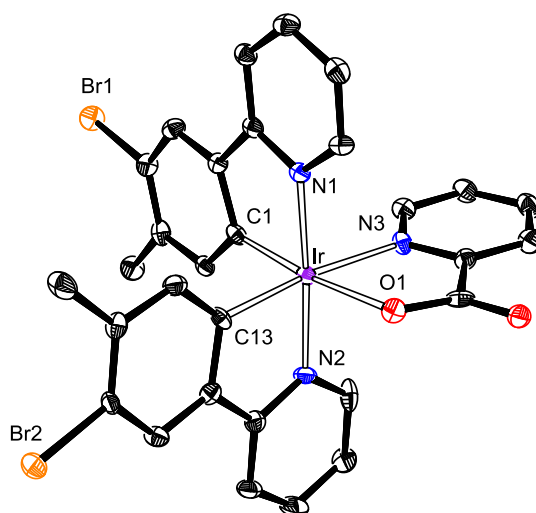


Figura 1.3. Diagrama ORTEP del complejo **3** (elipsoides de 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados. $Ir-N(1) = 2.034(4)$, $Ir-N(2) = 2.046(4)$, $Ir-N(3) = 2.136(4)$, $Ir-O(1) = 2.162(4)$, $Ir-C(1) = 1.979(5)$, $Ir-C(13) = 2.026(5)$, $N(1)-Ir-N(2) = 176.16(18)$, $O(1)-Ir-C(1) = 173.37(16)$, $N(3)-Ir-C(13) = 171.56(18)$.

Los puentes cloruro de **2** también se pueden reemplazar por un ligando acetilacetato (*acac*). La adición de 2.1 equiv de acetilacetona y 2.1 equiv de KOH a suspensiones, en tetrahydrofurano, del dímero **2** a $60^\circ C$ proporciona el derivado $Ir\{\kappa^2-C,N-(C_6H_2BrMe-py)\}_2\{\kappa^2-O,O-(acac)\}$ (**5**), casi cuantitativamente, después de 1.5 h. De

modo similar al compuesto **3**, el complejo amarillo **5** se preparó adicionalmente mediante la bromación del precursor mononuclear $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$ (**6**),²⁴ con un rendimiento del 84%. El complejo **5** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.4) se asemeja a la de **3** con el grupo acac en la posición del anión picolinato y ángulos N(1)-Ir-N(2), O(1)-Ir-C(13), y O(2)-Ir-C(1) de 175.7(4)°, 173.8(4), y 174.6(4)°, respectivamente. A diferencia de **3**, la simetría del ligando acac da lugar a enlaces iridio-fenilo estadísticamente iguales de 1.979(13) Å (Ir-C(13)) y 1.994(12) Å (Ir-C(1)). La presencia del grupo acac en el complejo está inequívocamente respaldada por sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente. El espectro de ^1H contiene los singletes característicos de un ligando acac coordinado de forma simétrica a 5.27 (CH) y 1.78 (Me) ppm, mientras que el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra tres señales a 185.2 (CO), 108.8 (CH) y 28.7 (Me) ppm.

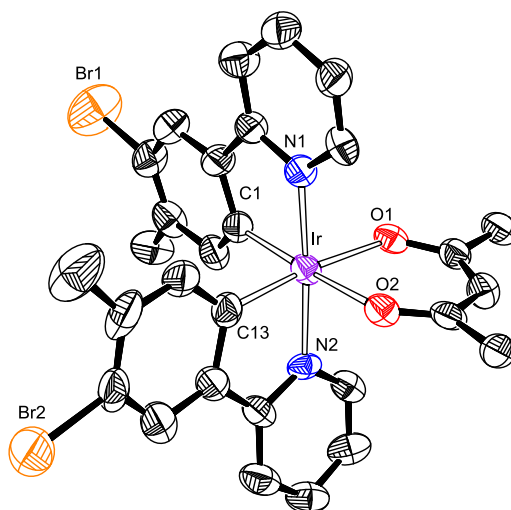


Figura 1.4. Diagrama ORTEP del complejo **5** (elipsoides de 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = 2.034(10), Ir-N(2) = 2.044(10), Ir-O(1) = 2.133(8), Ir-O(2) = 2.135(8), Ir-C(1) = 1.994(12), Ir-C(13) = 1.979(13), N(1)-Ir-N(2) = 175.7(4), O(1)-Ir-C(13) = 173.8(4), O(2)-Ir-C(1) = 174.6(4).

La adición secuencial de 2.0 equiv de AgBF_4 y agua a disoluciones de **2** en acetona genera cuantitativamente el complejo solvato $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**7**), que se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 84%. La presencia de ligandos acuo en esta especie se puede inferir de su espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente, que contiene una resonancia ancha centrada a 4.3 ppm. Los compuestos *cis*-bis(acuo) de iridio(III) son buenos receptores de grupos arilo desde proligandos arilo-borilados, mediante reacciones de transmetalación asistidas por bases.^{34,59} De acuerdo con esto, el tratamiento de disoluciones del compuesto **7**, en 2-propanol, con 1.5 equiv de 2-(2-pinacolborilfenil)-5-metilpiridina, en presencia de 40 equiv de K_3PO_4 , a temperatura ambiente, durante 24 h da el derivado $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-Mepy]}\}$ (**8**). El complejo **8** contiene un ligando 2-fenil-5-metilpiridina ortometalado en lugar de los aniones picolinato o acac. Este compuesto se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 70% (59% con respecto a **2**), después de su purificación por cromatografía de columna. Al igual que los complejos anteriores **3** y **5** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.5) demuestra la formación del derivado *tris*-piridilo y revela una disposición *mer* de los anillos piridilo. Así, el poliedro de coordinación alrededor del centro metálico se puede describir como un octaedro distorsionado con los grupos piridilo de los ligandos bromados dispuestos mutuamente *trans* ($\text{N(2)-Ir-N(3)} = 171.24(14)^\circ$), mientras que el átomo de nitrógeno del grupo piridilo disustituido y los átomos de carbono metalados de los grupos fenilo se encuentran en un plano perpendicular a la dirección N(2)-Ir-N(3) ($\text{N(1)-Ir-C(25)} = 172.64(15)^\circ$ y $\text{C(1)-Ir-C(13)} = 176.02(16)^\circ$). Las distancias de enlace iridio-fenilo de 2.077(4) (Ir-C(1)), 2.081(4) (Ir-C(13)), y 1.999(4) (Ir-C(25)) Å son comparables a las encontradas en los complejos **3** y **5**. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes

con la estructura que se muestra en la Figura 1.5. El hecho más destacado de estos espectros es la presencia de tres resonancias debidas a los diferentes grupos metilo del complejo, que aparecen a 2.20, 2.17 y 2.12 ppm en el espectro de ^1H y a 23.3, 23.2 y 18.3 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

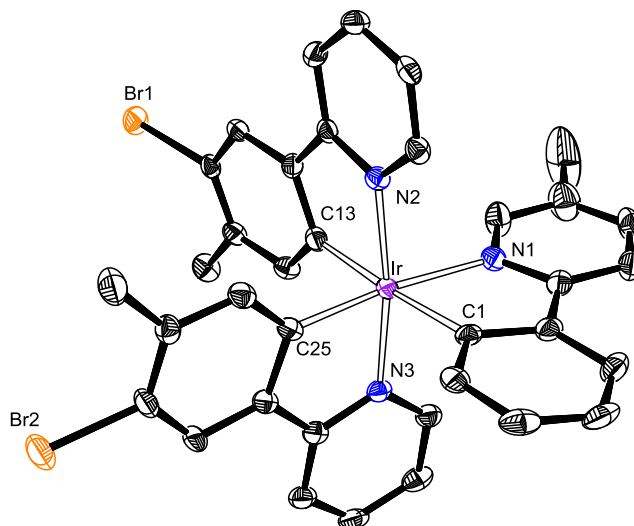
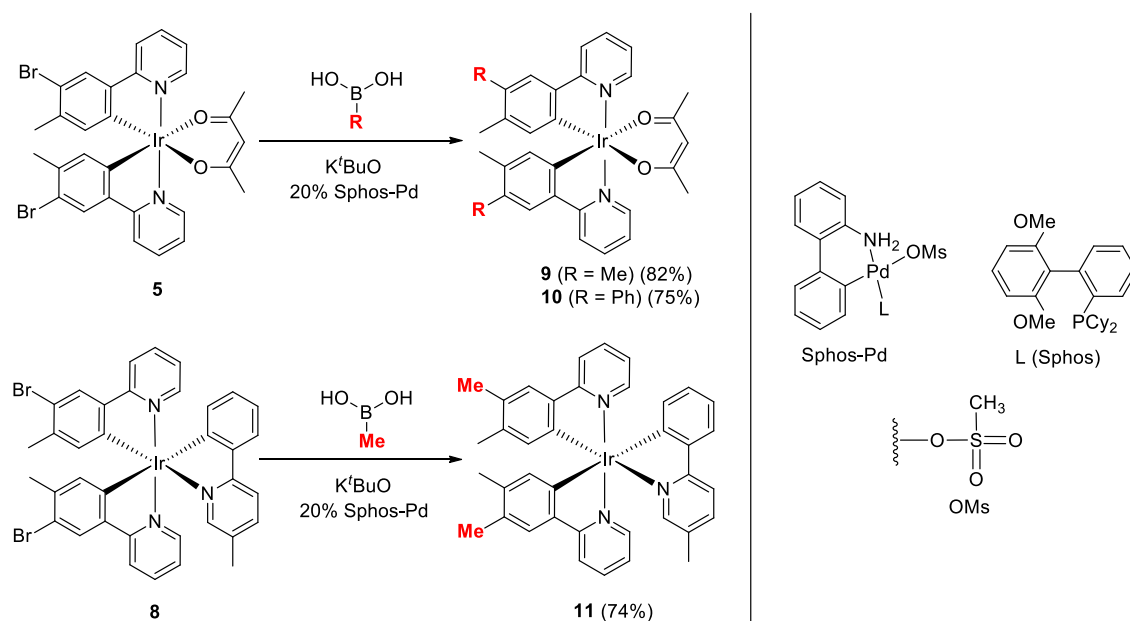


Figura 1.5. Diagrama ORTEP del complejo **8** (elipsoides de 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = 2.131(4), Ir-N(2) = 2.049(3), Ir-N(3) = 2.038(3), Ir-C(1) = 2.077(4), Ir-C(13) = 2.081(4), Ir-C(25) = 1.999(4), N(2)-Ir-N(3) = 171.24(14), N(1)-Ir-C(25) = 172.64(15), C(1)-Ir-C(13) = 176.02(16).

Reacciones de acoplamiento cruzado. Como se ha comentado previamente en la introducción de este capítulo las reacciones de formación de enlaces C-C mediante acoplamiento cruzado se han realizado normalmente en posiciones no impedidas desde un punto de vista estérico. A pesar de que los sustituyentes bromuro están impedidos estéricamente por la presencia de los grupos metilo en la posición *orto*, los complejos **5** y **8** se pueden posfuncionalizar mediante reacciones de acoplamiento cruzado del tipo Suzuki-Miyaura, usando R-B(OH)_2 (R = Me, Ph). Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de 4.0 equiv de K^tBuO , en mezclas 4:1 de tolueno:tetrahidrofurano como disolvente, a 90°C y utilizando 20% mol de Sphos-Pd como precursor catalítico. El

complejo Sphos-Pd pertenece a una familia de precatalizadores de paladio basados en un paladaciclo mesilato de 2-aminofenilo, que genera fácilmente la especie activa de paladio(0).⁶⁰ Bajo las condiciones de reacción, se formaron de forma cuantitativa los derivados $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{RMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$ (R = Me (**9**), Ph (**10**)) e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-Mepy]}\}$ (**11**) después de 24 h. Estos compuestos se purificaron mediante cromatografía de columna y se obtuvieron como sólidos amarillos con rendimientos del 82%, 75% y 74%, respectivamente (Esquema 1.4)



Esquema 1.4. Estructura de Sphos-Pd y reacciones de acoplamiento cruzado de **5** y **8**.

El complejo **11** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.6) confirma la posfuncionalización del compuesto bromado. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico se asemeja al del compuesto **8** con ángulos N(2a)-Ir-N(2), N(1)-Ir-C(8a), y C(1a)-Ir-C(8) de 172.42(14)°, 173.36(12)°, y 173.36(12)°, respectivamente.

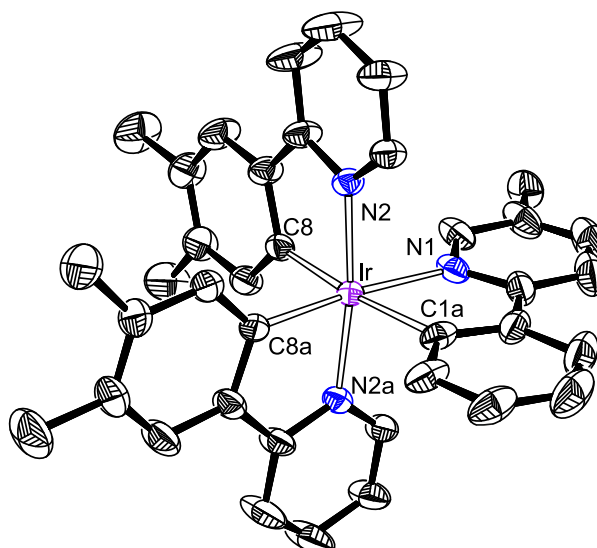


Figura 1.6. Diagrama ORTEP del complejo **11** (elipsoides de 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = 2.117(3), Ir-N(2) = 2.034(3), Ir-N(2a) = 2.034(3), Ir-C(1a) = 2.117(3), Ir-C(8) = 2.037(3), Ir-C(8a) = 2.037(3), N(2a)-Ir-N(2) = 172.42(14), N(1)-Ir-C(8a) = 173.36(12), C(1a)-Ir-C(8) = 173.36(12)°.

Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los nuevos emisores [3b+3b+3b']. La tabla 1.1 recoge algunas absorciones seleccionadas de los espectros UV/vis de disoluciones 1.0×10^{-5} M de **3**, **5**, **8-11**, en 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), a temperatura ambiente. Con el objetivo de asignar las absorciones, se realizaron cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**) utilizando tetrahidrofurano como disolvente.

Tabla 1.1. Absorciones experimentales seleccionados de los espectros UV/vis (en 2-MeTHF), energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF y su composición.

λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Energía exc. (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición ^a
Complejo 3					
270	95800	272	0.103	H-6→L+2 (54%)	(3b'→3b)
328	23200	327	0.044	H-3→L+2 (58%)	(Ir+3b→3b)
360	10800	359	0.0106	HOMO→L+3 (95%)	(Ir+3b→3b+3b')
408	6900	425(S ₁)	0.0578	HOMO→LUMO (85%)	(Ir+3b→3b+3b')
457	3900	472(T ₁)	0	HOMO→LUMO (65%)	(Ir+3b→3b+3b')
Complejo 5					
273	89374	268	0.4658	H-2→L+4 (42%)	(3b→3b)
373	4014	376	0.0453	H-1→L+1 (95%)	(Ir+3b'→3b)
420	2302	433(S ₁)	0.0547	HOMO→LUMO (97%)	(Ir+3b→3b)
470	1564	478(T ₁)	0	HOMO→LUMO (81%)	(Ir+3b→3b)
Complejo 8					
276	85800	276	0.0532	H-6→L+2 (32%) H-4→L+3 (25%)	(3b'→3b)
390	12300	378	0.0795	H-1→L+1 (79%)	(Ir+3b'→3b+3b')
455	5200	434(S ₁)	0.0452	HOMO→LUMO (95%)	(Ir+3b→3b)
490	1900	472(T ₁)	0	HOMO→LUMO (66%)	(Ir+3b→3b)
Complejo 9					
281	41500	260	0.0613	H-5→L+3 (40%)	(3b+3b'→3b)
320	17300	340	0.0988	H-3→LUMO (86%)	(Ir+3b→3b)
375	5500	374	0.0412	H-1→L+1 (93%)	(Ir+3b'→3b)
422	3100	441(S ₁)	0.0562	HOMO→LUMO (97%)	(Ir+3b→3b)
475	2500	490(T ₁)	0	HOMO→LUMO (82%)	(Ir+3b→3b)
Complejo 10					
278	103500	270	0.0657	H-8→L+1 (47%)	(3b+3b'→3b)
340	14200	339	0.101	H-3→LUMO (89%)	(Ir+3b→3b)
379	7400	374	0.0436	H-1→L+1 (86%)	(Ir+3b'→3b)
429	3700	437(S ₁)	0.0581	HOMO→LUMO (97%)	(Ir+3b→3b)
476	300	483(T ₁)	0	HOMO→LUMO (80%)	(Ir+3b→3b)
Complejo 11					
276	114500	280	0.0725	H-7→L+1 (51%)	(3b→3b+3b')
345	21700	350	0.0435	H-2→LUMO (70%)	(Ir+3b+3b'→3b+3b')
391	12300	383	0.0385	H-1→L+1 (93%)	(Ir+3b+3b'→3b+3b')
436	7100	442(S ₁)	0.439	HOMO→LUMO (85%)	(Ir+3b→3b+3b')
477	4500	482(T ₁)	0	HOMO→LUMO (56%)	(Ir+3b→3b+3b')

^a 3b = { κ^2 -C,N-(C₆H₂BrMe-py)}, { κ^2 -C,N-(C₆H₂RMe-py)}; 3b' = { κ^2 -O,N-[OC(O)-py]}, { κ^2 -O,O-(acac)}, { κ^2 -C,N-[C₆H₄-Mepy]}.

Los espectros se pueden dividir en tres zonas diferentes: < 300, 300–450, y > 450 nm. Las bandas de absorción que aparecen a mayor energía son debidas a las transiciones intra- e interligando ¹ π - π^* . Las bandas de absorción observadas en la región de energía

moderada, 300-450 nm, corresponden a transiciones permitidas por espín que implican transiciones electrónicas metal-ligando, interligando y ligando-ligando. Las absorciones débiles que aparecen como colas en los espectros, a energías más bajas de 450 nm, se asignaron a las transiciones formalmente prohibidas, principalmente HOMO-LUMO, causadas por el fuerte acoplamiento spin-orbita originado por el metal 5d. El HOMO está deslocalizado entre el átomo de iridio (39-50%) y los ligandos 3b (52-56%), mientras que el LUMO se extiende por los ligandos 3b (89-96%) para **5** y **8-10** y en los ligandos 3b (77 y 63%) y en el grupo 3b' (20 y 36% respectivamente) para **3** y **11** (Anexo I, AI.10-AI.21).

Las propiedades rédox de los nuevos emisores se estudiaron mediante voltametría cíclica, con el fin de obtener más información de los orbitales frontera de los complejos. Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de argón, en diclorometano, utilizando Bu₄NPF₆ como electrolito soporte (0.1 M). La tabla 1.2 reúne los potenciales electroquímicos medidos, tomando como referencia el par Fc/Fc⁺. La tabla recoge además los niveles de energía HOMO, calculados de los potenciales de oxidación, y los niveles de energía LUMO, estimados a partir de la separación óptica obtenida desde el inicio de la emisión, así como valores calculados por DFT. Los complejos **3**, **5**, **9** y **10** exhiben oxidaciones Ir(III)/Ir(IV) cuasi reversibles, entre 0.23 y 0.60 V, mientras que los complejos **8** y **11** muestran oxidaciones cuasi reversibles de Ir(III)/Ir(IV) y de Ir(IV)/Ir(V) a 0.21 y 0.76 V y 0.00 y 0.58 V, respectivamente. No se observaron picos de reducción en el intervalo de -1.5 a 1.5 V. Las diferencias de energía HOMO-LUMO obtenidas mediante cálculos DFT están entre 3.51 y 3.64 eV y dependen del ligando 3b', decreciendo cuando se intercambia el anión picolinato con un grupo acac y este último por un ligando ortometalado 2-fenil-5-metilpiridina. Además, también disminuyen

cuando el átomo de bromo de los ligandos **3b** se reemplaza por grupos metilo o fenilo; esto es, de acuerdo con la secuencia **3** > **5** > **8** = **10** ≥ **9** > **11**.

Tabla 1.2. Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **3**, **5**, **8-11**.

Complejo	$E^{1/2}_{ox}$ (V)	obs (eV)			calcd (eV)		HLG ^{d,e}
		HOMO ^a	E_{00} ^b	LUMO ^c	HOMO ^d	LUMO ^d	
3	0.60	-5.40	2.60	-2.80	-5.16	-1.52	3.64
5	0.43	-5.23	2.55	-2.68	-5.04	-1.42	3.62
8	0.21, 0.76	-5.01	2.62	-2.39	-4.95	-1.37	3.58
9	0.23	-5.03	2.52	-2.51	-4.80	-1.23	3.57
10	0.32	-5.12	2.57	-2.55	-4.89	-1.31	3.58
11	0.00, 0.58	-4.80	2.61	-2.18	-4.71	-1.20	3.51

^aHOMO = $-[E_{ox}$ vs Fc/Fc⁺ + 4.8] eV. ^b E_{00} = inicio de la emisión en 2-MeTHF a 77 K. ^cLUMO = HOMO + E_{00} . ^dValores de los cálculos DFT. ^eHLG = LUMO – HOMO.

Los complejos **3**, **5**, **8-11** son emisores fosforescentes en la región del espectro electromagnético correspondiente al verde-amarillo (488-580 nm) bajo fotoexcitación, en films de poli(metilmetacrilato) (PMMA) dopados al 5 % en peso a temperatura ambiente y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y 77 K (Figura 1.7). La Tabla 1.3 resume sus propiedades fotofísicas más destacadas, incluyendo: las longitudes de onda de las emisiones experimentales y calculadas, los tiempos de vida observados, los rendimientos cuánticos y las constantes radiativas y no radiativas.

Las longitudes de onda experimentales están de acuerdo con las calculadas a partir de la diferencia de energías entre los estados triplete T_1 y singlete S_0 optimizados en tetrahidrofurano. Esto indica que la emisión debe ser asignada a los estados excitados T_1 . Las longitudes de onda de la emisión dependen de la naturaleza química del ligando **3b**'. La energía incrementa en la secuencia **8** < **5** < **3**, observándose un efecto hipsocrómico del máximo de la emisión cuando el ligando ortometalado 2-fenil-5-metilpiridina se reemplaza por un grupo acac y este último por un anión picolinato (Figura 1.7a), en

concordancia con el incremento de las separaciones HOMO-LUMO que sigue la misma secuencia. Un hecho evidente que resulta de comparar los espectros de la Figura 1.7a es que los grupos picolinato y acac dan lugar a emisiones más estrechas que el ligando ortometalado 2-fenil-5-metilpiridina. Esto, que es muy deseable para aplicaciones OLED, parece estar relacionado con una diferencia menos pronunciada entre la estructura del estado excitado y el estado fundamental en **3** y **5** que en **8**.^{18e,28,61} Como se espera de la reducción de la separación HOMO-LUMO, como consecuencia de la sustitución del halógeno de los grupos fenilo de los ligandos **3b** por sustituyentes fenilo y metilo, las reacciones de acoplamiento cruzado dan lugar a emisores con sus máximos desplazados hacia el rojo, siendo más pronunciado para el complejo con el grupo metilo que para el del grupo fenilo (Figura 1.7b). Esto es consistente con observaciones previas que apuntan a que la presencia de sustituyentes haluro en el grupo fenilo ortometalado causa un incremento de energía en la emisión.^{18e,28,57f,61} Los espectros de emisión en films de PMMA y en 2-MeTHF a temperatura ambiente muestran bandas anchas sin estructura. Sin embargo, presentan estructuras finas de carácter vibrónico en 2-MeTHF a 77 K. Esto sugiere una contribución significativa de las transiciones ${}^3\pi-\pi^*$, centradas en el ligando, a los estados excitados.⁶²

Tabla 1.3. Propiedades fotofísicas de los complejos **3**, **5**, **8-11**.

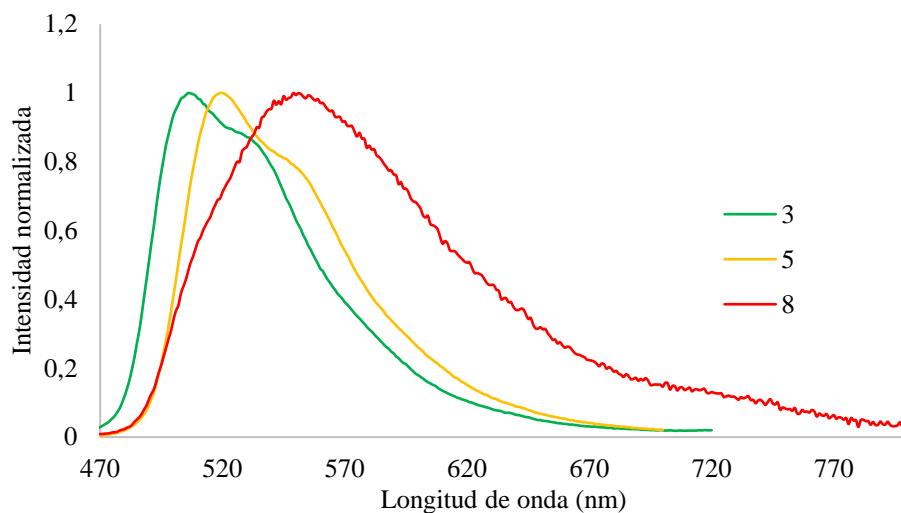
Calcd. λ_{em} (nm) ^a	medio (T, K)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r (s ⁻¹) ^b	k_{nr} (s ⁻¹) ^b	k_r/k_{nr}
Complejo 3							
511	PMMA (298)	507	1.5	0.79	5.3×10^5	1.4×10^5	3.8
	2-MeTHF (298)	508	2.1	0.84	4.0×10^5	7.6×10^4	5.3
	2-MeTHF (77)	489, 526	3.7				
Complejo 5							
522	PMMA (298)	520	1.3	0.49	3.8×10^5	3.9×10^5	0.97
	2-MeTHF (298)	520	1.4	0.45	3.2×10^5	3.9×10^5	0.82
	2-MeTHF (77)	504, 541	3.0				
Complejo 8							
528	PMMA (298)	551	1.0	0.40	4.0×10^5	6.0×10^5	0.67
	2-MeTHF (298)	565	1.3	0.41	3.2×10^5	4.5×10^5	0.71
	2-MeTHF (77)	501, 531	3.7				
Complejo 9							
536	PMMA (298)	532	1.1	0.60	5.5×10^5	3.6×10^5	1.5
	2-MeTHF (298)	531	2.0	0.58	2.9×10^5	2.1×10^5	1.4
	2-MeTHF (77)	515, 552	4.8				
Complejo 10							
526	PMMA (298)	525	1.3	0.55	4.2×10^5	3.5×10^5	1.2
	2-MeTHF (298)	525	1.6	0.59	3.7×10^5	2.6×10^5	1.4
	2-MeTHF (77)	493, 532	5.0				
Complejo 11							
556	PMMA (298)	580	1.2	0.47	3.9×10^5	4.4×10^5	0.89
	2-MeTHF (298)	577	1.6	0.50	3.1×10^5	3.1×10^5	1.0
	2-MeTHF (77)	488, 526	5.0				

^a A partir de las estructuras optimizadas por DFT (THF, 298 K, ZPE(T_1)-ZPE(S_0)). ^b $k_r = \phi/\tau$ y $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$, siendo k_r la constante radiativa, k_{nr} la constante no radiativa, ϕ el rendimiento cuántico y τ el tiempo de vida del estado triplete excitado.

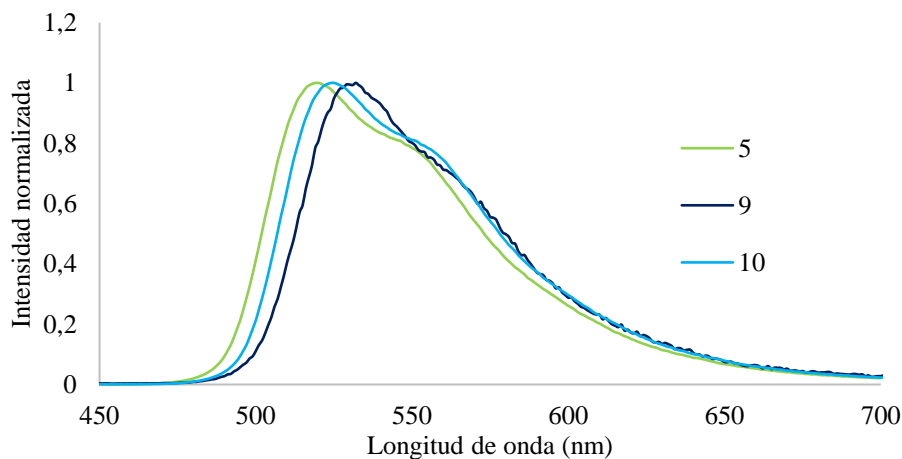
Los tiempos de vida son cortos y caen en un intervalo estrecho de 1.0-5.0 μ s. Los rendimientos cuánticos, al igual que los máximos de emisión, dependen de la naturaleza del ligando 3b' y de los sustituyentes del grupo fenilo ortometalado de los ligandos 3b. Los rendimientos cuánticos del derivado de picolinato **3** en PMMA y 2-MeTHF a temperatura ambiente son alrededor de 0.80. La sustitución del anión picolinato por un grupo acac disminuye los rendimientos cuánticos hasta cerca de 0.50 y el intercambio de este último por un ligando 2-fenil-5-metilpiridina ortometalado a 0.40. La sustitución del halógeno de los ligandos 3b del derivado de acac **5** por grupos metilo o fenilo, para

generar **9** y **10**, da lugar a un incremento de los rendimientos cuánticos, que llegan hasta 0.60. Del mismo modo, el cambio del bromuro por un grupo metilo en **8** para formar **11** también mejora el rendimiento cuántico hasta 0.50. El efecto de la sustitución del bromuro por grupos metilos y fenilos en el rendimiento cuántico es, en este caso, moderado. Sin embargo, la incorporación de fenilo o metilo a los grupos fenilo ortometalados de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_3$ produce un descenso significativo del rendimiento cuántico.^{24,58} Las constantes radiativas y no radiativas tienen valores de la misma magnitud y la relación entre ellos es cercana a la unidad.

a) Espectros de emisión de los complejos **3**, **5** y **8** en films de PMMA al 5 % en peso



b) Espectros de emisión de los complejos **5**, **9** y **10** en films de PMMA al 5 % en peso



c) Espectros de emisión del complejo **3** en film de PMMA al 5% en peso, a temperatura ambiente y 2-MeTHF a temperatura ambiente y 77K

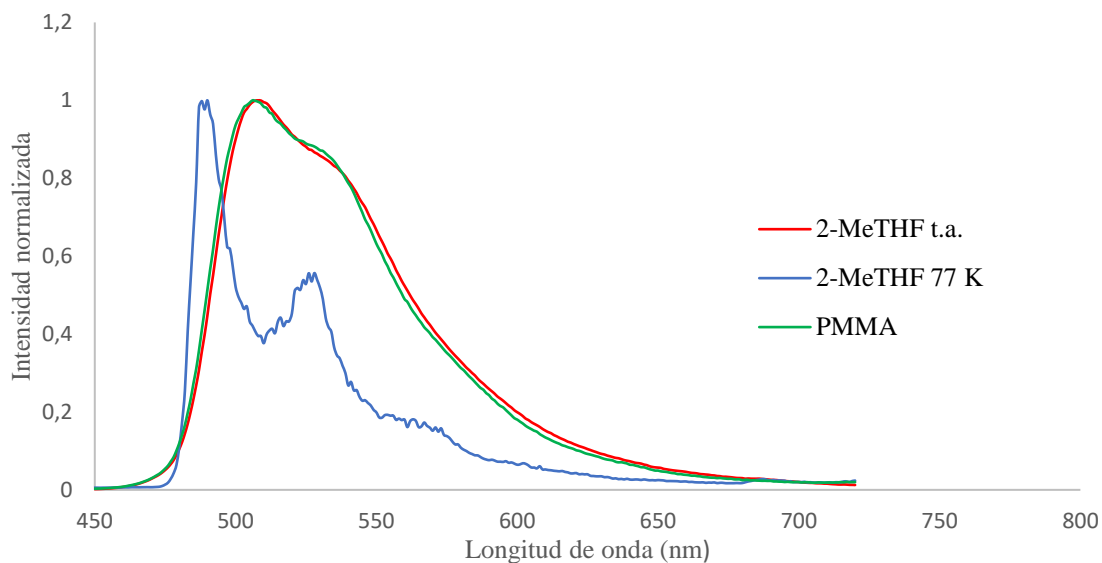


Figura 1.7. Espectros de emisión de los complejos **3**, **5**, **8-10**.

CONCLUSIONES

Este capítulo muestra la bromación selectiva, con *N*-bromosuccinimida, de los enlaces C-H dispuestos en posición *para*, con respecto a los enlaces Ir-C, de los sustituyentes fenilo de los ligandos ortometalados 2-fenilpiridina de un dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$. La tetrabromación está dirigida por el HOMO y ocurre de una manera secuencial y alternada entre los dos fragmentos metálicos mononucleares. El dímero funcionalizado resultante es el origen de un amplio abanico de emisores verde-amarillos fosforescentes de iridio(III) funcionalizados $[3b+3b+3b']$, los cuales se pueden obtener de una forma sencilla y limpia con rendimientos altos, mediante la sustitución de los puentes cloro por ligandos 3b'. Estos emisores funcionalizados permiten una posterior posfuncionalización a partir de reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por un complejo paladio-fosfina. Sus propiedades fotofísicas son dependientes de los ligandos 3b'y, una vez que se establece el ligando 3b', pueden ser modificadas de forma

fin a por la sustitución de los átomos de bromo por grupos alquilo y arilo, mediante reacciones de acoplamiento cruzado.

En resumen, la bromación selectiva de los sustituyentes fenilo de los ligandos ortometalados 2-fenilpiridina de los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3\text{b})_2]_2$, con *N*-bromosuccinimida, es una buena metodología sintética para la funcionalización de enlaces C-H, que implementa la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) y permiten su posterior posfuncionalización, previniendo problemas de reacciones laterales en pasos sucesivos.

Capítulo 2

Activaciones de enlaces C-Br y C-H promovidas por complejos IrCl(olefina) y reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura para la obtención de complejos *tris*-heterolépticos fosforescentes de iridio(III)

INTRODUCCIÓN

Los haloarenos son sustratos orgánicos con un uso muy extendido en catálisis homogénea mediada por metales de transición.^{37b,63} Sus propiedades y reacciones químicas son distintas de las de sus homólogos, los hidrocarburos no halogenados, ya que los enlaces C-X (X = F, Cl, Br, I) influyen la reactividad de los diferentes enlaces C-H de la molécula de manera diferente. Como consecuencia, las reacciones de activación de enlaces σ carbono-hidrógeno, promovidas por complejos de metales de transición, representan un desafío excepcional dado que pueden ocurrir en diferentes posiciones C-H, generando una variedad de isómeros. Además, la ruptura de los diferentes enlaces C-H compite con la escisión del enlace C-X.⁶⁴

La activación de un enlace específico C-H en haloarenos es de gran relevancia porque permite su funcionalización directa de forma selectiva.⁶⁵ Por lo general, esta activación está controlada cinética y termodinámicamente por razones estéricas. Como consecuencia, se forman los enlaces metal-carbono menos impedidos estéricamente, que corresponden a las posiciones *meta* y *para*. Sin embargo, en el caso del sustituyente fluoruro se favorece la disposición *orto* debido a la estabilización del enlace M-C adyacente mediante efectos inductivos.⁶⁶ Por otro lado, la adición oxidante de un enlace C-X (X= Cl, Br, I) a un complejo de un metal de transición en bajo estado de oxidación es el paso clave en distintos tipos de procesos altamente relevantes, como las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos organometálicos, que se encuentran entre las tecnologías industriales de mayor importancia,^{37a} o como la deshalogenación de estos sustratos mediante metales,⁶⁷ que también es un objetivo de alta prioridad desde un punto de vista ambiental dado que su acumulación es un grave peligro para la salud.

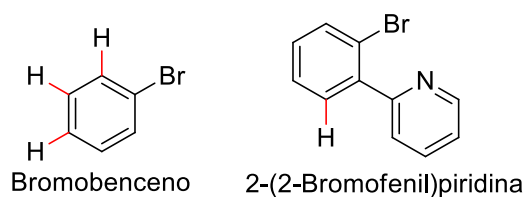
Los complejos de paladio(0) son los catalizadores más comunes para las reacciones de acoplamiento cruzado.⁶⁸ De acuerdo con esto, hay un número significativo

de trabajos teóricos y experimentales centrados en la adición oxidante de enlaces C-X (X = Cl, Br, I) a centros metálicos d^{10} en estado de oxidación cero.⁶⁹ En los últimos años han aparecido complejos de rodio que catalizan reacciones de acoplamiento cruzado con haloarenos,⁷⁰ mientras que otros complejos de este metal son particularmente eficientes en reacciones de deshalogenación.⁷¹ En esta misma línea, se ha observado que los complejos de rodio favorecen la adición oxidante de enlaces C-X con respecto a los enlaces C-H desde un punto de vista termodinámico,⁷² aunque ambas activaciones parecen ser cinéticamente competitivas.⁷³

Los catalizadores de iridio no son habituales en las reacciones de acoplamiento cruzado. Por ello, las adiciones oxidantes competitivas, a complejos de iridio, de enlaces C-H frente a enlaces C-X (X = Cl, Br, I) se han estudiado mucho menos que con complejos de otros centros metálicos como el rodio e iones d^{10} . Milstein y colaboradores han publicado la adición oxidante *orto*-CH de cloro- y bromobenceno a $[\text{Ir}(\text{PNP}^*)]^+$ (PNP*=2,6-bis((di-*ter*-butilfosfino)metil)piridina).⁷⁴ Ozerov y colaboradores han observado la misma preferencia para la adición oxidante *orto*-CH de estos sustratos a la especie neutra Ir(PNP) (PNP=bis(2-(diisopropilfosfino)-4-(metilfenil)amino).⁷⁵ Sin embargo, en este caso, la preferencia es solo cinética ya que los productos resultantes de la activación de los enlaces C-X (X= Cl, Br) están favorecidos termodinámicamente.⁷⁶

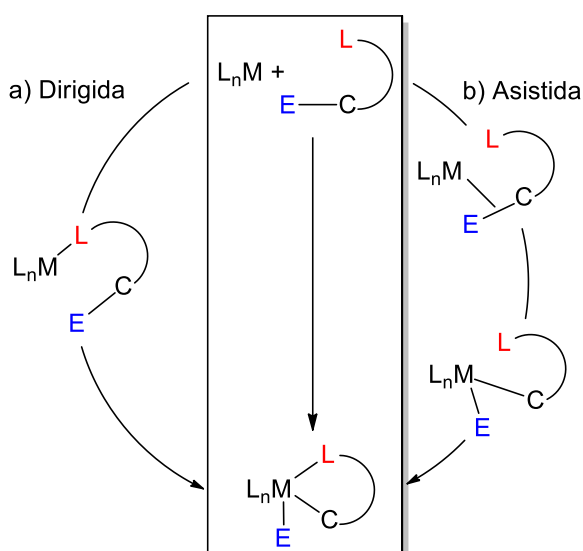
Comprender los factores que controlan la preferencia de la ruptura C-H frente a la activación C-X es crucial para diseñar procesos óptimos catalizados por metales de transición. Uno de los retos principales para abordar el problema es eliminar la asimetría en la activación del enlace C-H en esta clase de sustratos, seleccionando y orientando la activación hacia una posición equivalente al enlace C-X. Para realizar dicha selección, hemos reemplazado un átomo de hidrógeno en la posición *orto* del bromobenceno por un

grupo 2-piridilo (Esquema 2.1). Los complejos que tienen metalaciclos con heteroátomos son generalmente más estables que sus análogos no quelatados.



Esquema 2.1 Posibles activaciones C-H para el bromobenceno y la 2-(2-bromofenil)piridina.

La introducción de una base de Lewis en el sustrato orgánico para estabilizar el enlace M-C formado se considera una de las formas más eficientes de promover la activación selectiva de un enlace C-E (E= H, X).⁷⁷ Desde un punto de vista mecanicista, las reacciones de activación de enlaces σ llevadas a cabo bajo estas condiciones pueden ser dirigidas o asistidas (Esquema 2.2).⁷⁸



Esquema 2.2. Mecanismos para las activaciones de enlaces σ en presencia de una base de Lewis intramolecular.

La primera de ellas implica la coordinación inicial del heteroátomo, que cinéticamente dirige la activación del enlace C-E y estabiliza el enlace M-C resultante

(a).⁷⁹ Por el contrario, la activación del enlace C-E es el primer paso en el segundo caso (b); seguido de la coordinación posterior del heteroátomo que proporciona selectividad termodinámica al producto resultante de una escisión.⁸⁰

Los complejos fosforescentes de iridio(III) están posicionados a la vanguardia de la fotofísica moderna.^{9b,81} El HOMO de los complejos con ligandos 2-fenilpiridina ciclometalados está localizado principalmente en los orbitales atómicos d del metal y en los orbitales π de los grupos fenilo, mientras que el LUMO se encuentra posicionado principalmente sobre los orbitales π^* de los anillos de piridina. Los sustituyentes en el ligando 2-fenilpiridina desempeñan un papel fundamental en la separación HOMO-LUMO y, como consecuencia, en las propiedades fotofísicas del complejo.^{61d,82} Además, el impedimento estérico de los sustituyentes en los grupos fenilo dispuestos en la posición *orto* respecto al anillo piridina parece afinar la influencia del sustituyente,⁶² aunque raramente se han usado ligandos con este patrón de sustitución.⁸³

La coordinación de diferentes ligandos 2-fenilpiridinas ciclometaladas al metal central de un mismo complejo es de notable interés ya que permite un mejor gobierno de las propiedades del emisor. Como se ha comentado anteriormente, la preparación con alto rendimiento de compuestos neutros de iridio(III) *tris*-heterolépticos [3b+3b'+3b''] con dos ligandos 2-fenilpiridinas ortometaladas diferentes y un tercer ligando, generalmente acetilacetato (acac), continúa siendo un desafío. Esto es debido a que los procedimientos de síntesis “*one-pot*” que se utilizan habitualmente, conducen a mezclas debidas a la redistribución estadística de los ligandos en los productos de reacción.^{25b,33,84} Como consecuencia de la distribución, el emisor objetivo se obtiene con un rendimiento máximo del 30%. La coordinación secuencial de diferentes ligandos necesita de varios pasos^{32b,32c} y sólo tiene un éxito relativo cuando los tres ligandos son de naturaleza muy diferente: por ejemplo, una fenilpiridina ciclometalada, un carbeno ciclometalado, y

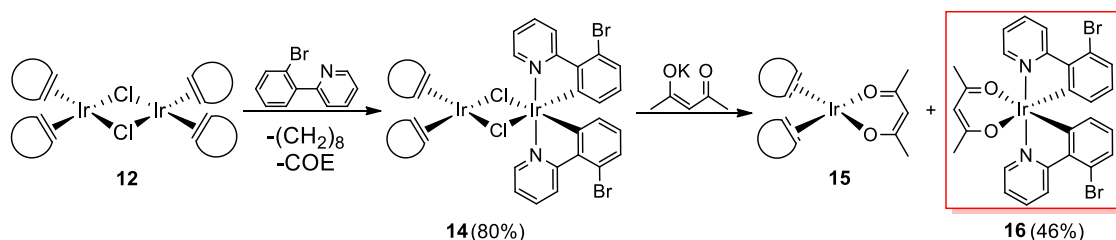
acac.³⁴ En consecuencia, el desarrollo de procedimientos sintéticos que proporcionen selectivamente estos emisores es de gran relevancia. Aunque la formación de mezclas de productos, como resultado de las reacciones de redistribución de los ligandos coordinados al metal central de los complejos *tris*-heterolépticos, está favorecida en disolución desde un punto de vista termodinámico, los emisores son cinéticamente inertes. Por tanto, una vez aislados, raramente evolucionan a mezclas. Para los complejos de iridio(III) hexacoordinados, la teoría del campo de los ligandos predice una diferencia de energía significativa entre los orbitales t_{2g} y e_g (Δ_0). Así, la configuración electrónica del metal central (t_{2g}^6) es siempre de bajo espín y maximiza la estabilización energética del campo-ligando.⁸⁵ Este hecho hace que los emisores de iridio(III) sean inertes frente a las reacciones de sustitución, que son esenciales para que se dé la redistribución de ligandos.

Los complejos con olefinas son compuestos de partida muy útiles en la química del iridio.⁸⁶ En la búsqueda de métodos selectivos para la preparación de emisores de iridio (III) de la clase $[3b+3b'+3b'']$, hemos estudiado las reacciones de los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**12**) y $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (**13**) con 2-(2-bromofenil)piridina. En este capítulo demostramos que la olefina de estos dímeros dirige la selectividad de las rupturas competitivas C-H y C-Br del sustrato. Hecho de gran relevancia, ya que la funcionalización de los complejos intermedios resultantes, a través de reacciones de acoplamiento cruzado C-C, nos ha permitido alcanzar los emisores buscados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Activación del enlace C-H. El tratamiento del complejo **12**, que contiene la olefina cicloocteno, con 2,5 moles de 2-(2-bromofenil)piridina, en acetona, a temperatura ambiente, durante 24 horas conduce a un sólido amarillo muy insoluble. Este sólido corresponde a la especie dinuclear $(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py}]\}_2$ (**14**), de

acuerdo a su análisis elemental de C, H, N. Este dímero mixto se forma con un rendimiento del 80% y es consecuencia de la activación selectiva del enlace *orto*-CH del sustituyente fenilo de la piridina, la hidrogenación de un cuarto de las olefinas coordinadas y la liberación del otro cuarto (Esquema 2.4). Severin y colaboradores han publicado previamente derivados relacionados de 1,5-ciclooctadieno, que contienen un fragmento $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_2$.⁸⁷ La presencia del fragmento $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}_2$ en **14** está sustentada por el espectro MALDI-TOF, en dimetilsulfóxido, del sólido obtenido, que muestra un pico correspondiente a una relación m/z de 659.0. De acuerdo con la existencia de ambos fragmentos en **14**, $\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2$ e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}_2$, la adición de este último a una disolución de acetilacetonato de potasio en metanol (K(acac)) produce cuantitativamente, después de 72h, a temperatura ambiente una mezcla equimolecular del compuesto de iridio(I) $\text{Ir}(\text{acac})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2$ ⁸⁸ (**15**), previamente preparado y caracterizado, y el nuevo complejo de iridio(III) $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}_2$ (**16**).



Esquema 2.4. Activación del enlace *orto*-CH de la 2-(2-bromofenil)piridina promovida por **12**.

El complejo **16** se aisló como un sólido amarillo y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 2.1 muestra una vista de la molécula. La geometría alrededor del centro metálico se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con los grupos piridilo ocupando posiciones *trans* ($\text{N-Ir-N} = 176.0(4)^\circ$). En el plano perpendicular, los átomos de oxígeno del ligando acetilacetonato se encuentran *trans* a los átomos de carbono metalados de los grupos fenilo ($\text{O-Ir-C} = 173.7(3)^\circ$). De acuerdo

con la alta simetría de la molécula, los grupos metilo del ligando acetilacetonato dan lugar a un único singlete a 1.79 ppm, en el espectro RMN de ^1H .

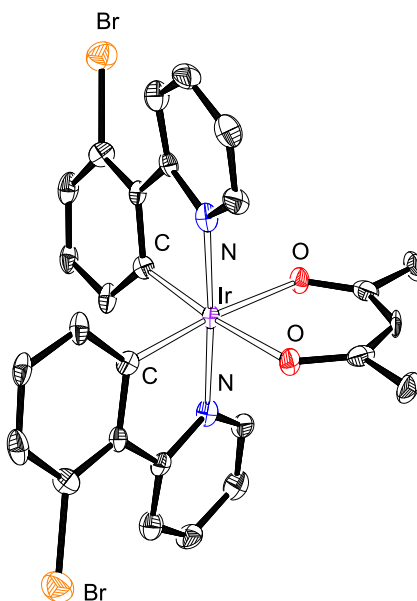
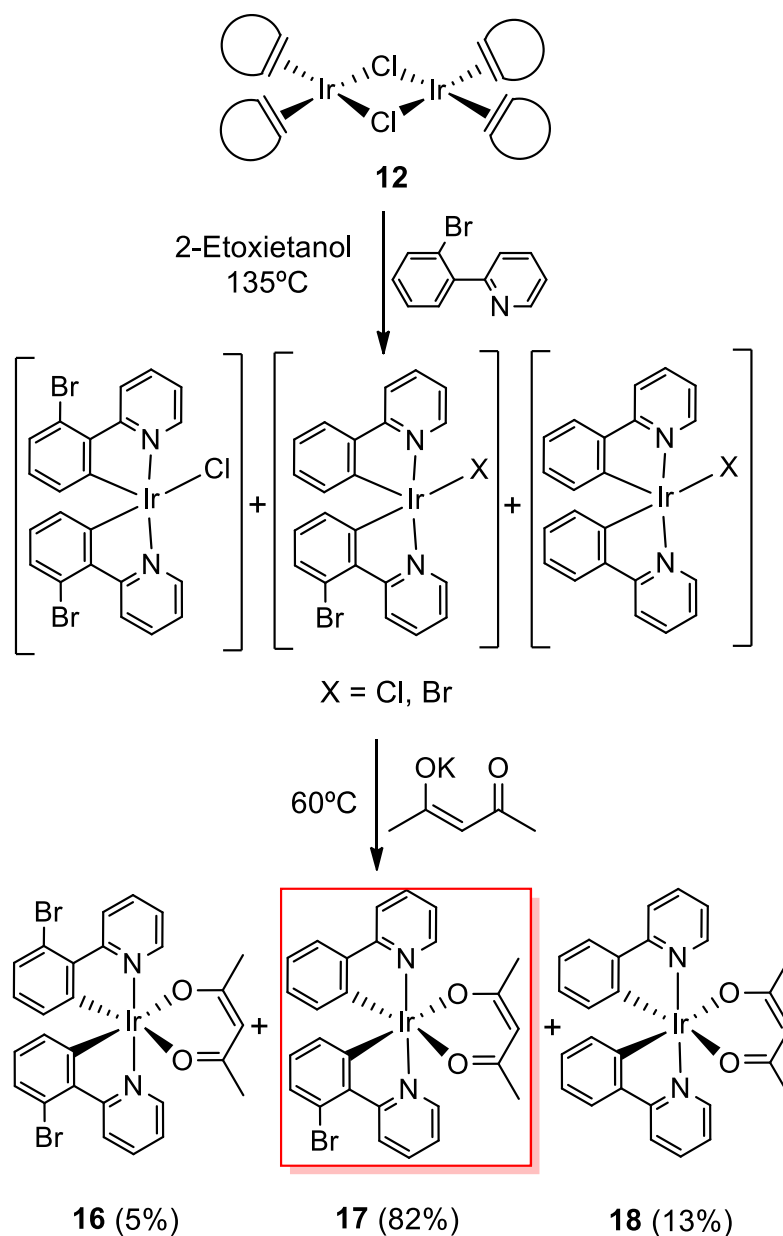


Figura 2.1. Diagrama ORTEP del complejo **16** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-C = 1.988(9), Ir-N = 2.023(7), Ir-O = 2.153(6), N-Ir-N = 176.0(4), O-Ir-C = 173.7(3).

Activaciones de enlaces C-H y C-Br. La insolubilidad de **14** y las condiciones suaves que han sido utilizadas para su formación sugieren que la activación del enlace *orto*-CH del sustituyente fenilo de la piridina se favorece cinéticamente con respecto a la activación del enlace *orto*-CBr, de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente por Milstein y Ozerov. Para investigar la preferencia termodinámica y la influencia del disolvente, llevamos a cabo la reacción entre **12** y la piridina, en 2-etoxietanol, tanto a 135°C como a temperatura ambiente. Este procedimiento experimental es similar a los empleados para la preparación de los dímeros de iridio(III) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{R}_4\text{-py}]\}_2]_2$.^{25b,89} Bajo estas condiciones, la reacción de **12** con 4.1 moles (135°C) o 6.0 moles (temperatura ambiente) de 2-(2-bromofenil)piridina durante 12 horas también produce un sólido amarillo muy insoluble. Sin embargo, en este caso, sus espectro MALDI-TOF en dimetilsulfóxido muestra la presencia de tres fragmentos diferentes $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{BrH}_3\text{-}$

py]]₂ ($m/z = 658.9$), Ir{ κ^2 -C,N-[C₆BrH₃-py]}{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]} ($m/z = 578.9$) e Ir{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]}₂ ($m/z = 501.0$). Como era de esperar, el tratamiento del sólido amarillo con K(acac), en tetrahidrofurano, a 60°C, durante 1.5 horas produce cuantitativamente una mezcla de **16**, el complejo *tris*-heteroléptico Ir(acac){ κ^2 -C,N-[C₆BrH₃-py]}{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]} (**17**) y el compuesto ya descrito Ir(acac){ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]}₂ (**18**) en una relación molar 5:82:13, de acuerdo con el RMN de ¹H del crudo de reacción. La composición de la mezcla indica que las rupturas *orto*-CH y *orto*-CBr son competitivas desde un punto de vista termodinámico y están igualmente favorecidas (Esquema 2.5).

El producto mayoritario, el complejo **17**, se separó de la mezcla mediante cromatografía de columna, como un sólido amarillo, con un rendimiento del 42% con respecto a **12** y se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 2.2) demuestra la naturaleza *tris*-heteroléptica de la molécula. La geometría alrededor del átomo de iridio se asemeja a la de **16** con ángulos N(1)-Ir-N(2), O(1)-Ir-C(22) y O(2)-Ir-C(11) de 174.3(7)°, 172.3(7)° y 173.6(9)°, respectivamente. De acuerdo con la presencia de dos grupos fenilo metalados diferentes, dispuestos *trans* al ligando acac, los grupos metilo de este último dan lugar a dos resonancias a 1.82 y 1.79 ppm en el espectro RMN de ¹H, y a dos señales a 28.7 y 28.8 ppm en el espectro de RMN de ¹³C{¹H}. Además, este espectro contiene dos singletes a 185.2 y 185.4 ppm debidos a los grupos carbonilo.



Esquema 2.5. Activaciones *orto*-CH y *orto*-CBr de 2-(2-bromofenil)piridina promovidas por **12**, incluyendo los fragmentos $\text{IrX}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{R}_4\text{-py]}\}_2$ de los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-X})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{R}_4\text{-py]}\}_2]$.

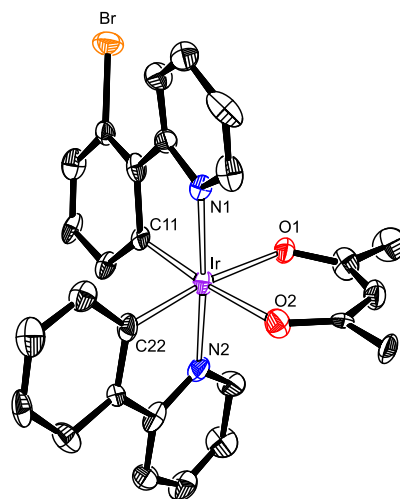
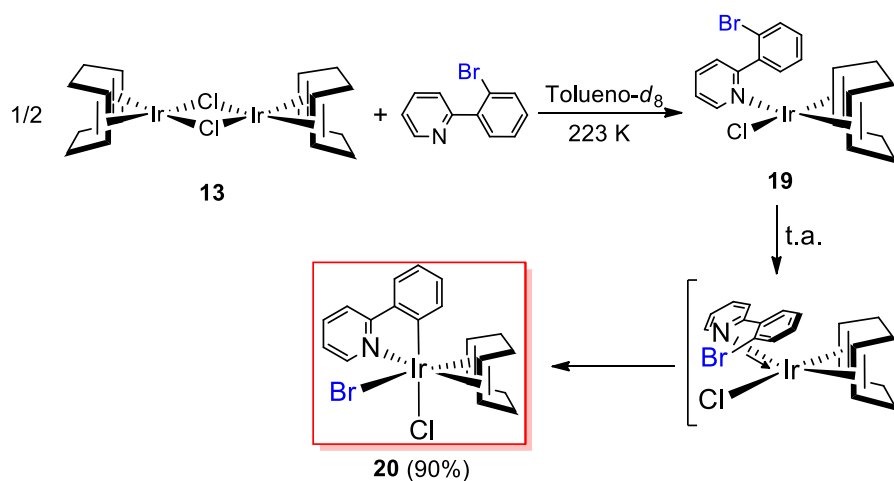


Figura 2.2. Diagrama ORTEP del complejo **17** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-C(11) = 1.977(19), Ir-C(22) = 2.002(18), Ir-N(1) = 2.07(2), Ir-N(2) = 2.01(2), Ir-O(1) = 2.161(14), Ir-O(2) = 2.142(14), N(1)-Ir-N(2) = 174.3(7), O(1)-Ir-C(22) = 172.3(7), O(2)-Ir-C(11) = 173.6(9).

Activación del enlace C-Br. La adición de 2.1 moles de 2-(2-bromofenil)piridina a disoluciones en acetona del derivado **13**, que a diferencia de **12** contiene la diolefina 1,5-ciclooctadieno, a temperatura ambiente produce la precipitación instantánea de un sólido amarillo, que cambia de color a blanco después de 2 horas. Cuando la reacción se lleva a cabo en tolueno, se obtiene el mismo sólido blanco. Sin embargo, el sólido amarillo intermedio es soluble. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este sólido amarillo, en tolueno- d_8 , a 223 K revelan que el heterociclo sustituido inicialmente rompe los puentes cloruro del dímero de partida, para formar el complejo de iridio(I) plano cuadrado $\text{IrCl}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\{\kappa^1\text{-N-[py-C}_6\text{BrH}_4]\}$ (**19**) (Esquema 2.6). Este compuesto da lugar a cuatro resonancias CH olefínicas a 4.83, 4.69, 3.13 y 2.64 ppm en el espectro RMN de ^1H y cuatro señales olefínicas a 69.0, 67.4, 59.6 y 54.3 ppm, debidas a los átomos de carbono $\text{C}(\text{sp}^2)$ coordinados, en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El espectro además muestra las señales correspondientes a los grupos piridina y CH_2 de la diolefina. El sólido blanco se aisló con un rendimiento casi cuantitativo y se caracterizó por análisis de

difracción de rayos X, como el derivado de iridio(III) $\text{IrClBr}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**20**). Este complejo es el resultado de una reacción de activación *orto*-CBr del sustituyente fenilo de 2-(2-bromofenil)piridina dirigida por el grupo piridina.



Esquema 2.6. Activación *orto*-CBr de la 2-(2-bromofenil)piridina dirigida por la piridina y promovida por **13**.

La estructura de **20** (Figura 2.3) revela que la activación del enlace C-Br es una adición oxidante concertada, que tiene lugar a lo largo del eje olefina-Ir-Cl de **19** con el bromo colocado sobre el ligando cloruro.⁹⁰

El poliedro de coordinación alrededor del átomo de iridio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con el anión bromuro dispuesto *trans* al enlace olefínico C(1)-C(2) ($\text{Br-Ir-M}(1) = 175.21(9)^\circ$; siendo M(1) el punto medio entre los átomos C(1) y C(2)), mientras que el ligando cloruro se encuentra *trans* al grupo fenilo metalado ($\text{Cl-Ir-C}(9) = 159.80(8)^\circ$), y el grupo piridilo está situado *trans* al enlace olefínico C(5)-C(6) ($\text{N-Ir-M}(2) = 174.8(1)^\circ$; siendo M(2) el punto medio entre los átomos C(5) y C(6)). El ligando 1,5-ciclooctadieno adopta su conformación habitual de bote. Los dobles enlaces coordinados de la diolefina 1,5-ciclooctadieno tienen longitudes de 1.398(4) (C(1)-C(2)) y 1.388(4) (C(5)-C(6)) Å, que son más largos que los dobles enlaces C-C de la diolefina

libre (1.34 Å),⁹¹ como es de esperar para el modelo de enlace Chatt-Dewar-Duncanson. La diferencia de longitud entre los enlaces coordinados está de acuerdo con las diferentes influencias *trans* de los ligandos bromuro y piridina. De acuerdo con la estructura, el espectro RMN de ¹H, en dicolorometano-*d*₂, a temperatura ambiente muestra cuatro resonancias a 5.69, 5.24, 4.52 y 3.21 ppm debidas a los átomos de hidrógeno C(sp²)-H del dieno. De acuerdo con el espectro de ¹H, el espectro RMN de ¹³C{¹H} muestra cuatro señales a 101.2, 91.8, 89.4 y 87.9 ppm correspondientes a los átomos C(sp²) del ligando 1,5-ciclooctadieno.

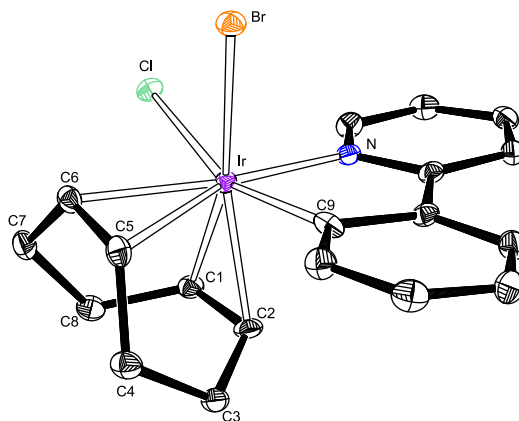
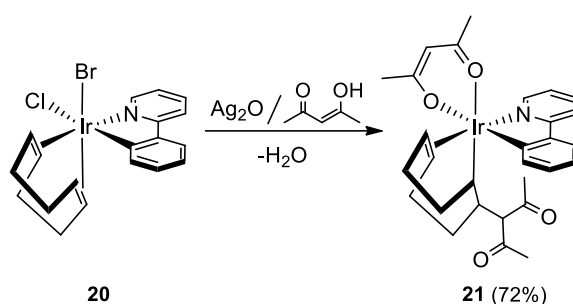


Figura 2.3. Diagrama ORTEP del complejo **20** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-Br = 2.5274(3), Ir-Cl = 2.4907(8), Ir-N = 2.096(2), Ir-C(9) = 2.075(3), Ir-C(1) = 2.190(4), Ir-C(2) = 2.190(3), Ir-C(5) = 2.218(3), Ir-C(6) = 2.225(3), C(1)-C(2) = 1.398(4), C(5)-C(6) = 1.388(4), Br-Ir-M(1) = 175.21(9), N-Ir-M(2) = 174.8(1), Cl-Ir-C(9) = 159.80(8).

El complejo **20** reacciona con el anión acac de manera similar a los productos resultantes de las reacciones de activación de enlaces C-H, que muestran los Esquemas 2.4 y 2.5. Sin embargo, en este caso, la presencia de dos haluros en la esfera de coordinación del metal determina el procedimiento experimental que debe emplearse y la naturaleza del producto resultante (Esquema 2.7). El tratamiento de disoluciones de **20**, en acetilacetona, con 2.7 moles de óxido de plata, a temperatura ambiente, durante 12h produce la extracción de los halógenos y el ataque nucleofílico de dos aniones acac al

fragmento $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Uno de ellos se coordina al centro metálico en la forma quelato-*O,O*-dador, mientras que el átomo de carbono- C^3 del segundo ataca el enlace C-C coordinado de **20**, que está situado en posición *trans* al ligando bromuro (C(1)-C(2)). Como resultado de ambos ataques, se forma el complejo $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}\{\kappa^1\text{-C, } \eta^2\text{-[C}_8\text{H}_{12}\text{-(C}^3\text{-acac)]}\}$ (**21**). Este compuesto se aisló como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 72% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X.



Esquema 2.7. Reacción de **20** con acetilacetona.

La estructura (Figura 2.4) demuestra ambos ataques. La adición a C(1)-C(2) da lugar a un enlace Ir-C(sp^3). Este último queda dispuesto en posición *trans* a un átomo de oxígeno del grupo acac coordinado al centro metálico ($\text{O}(1)\text{-Ir-C}(2) = 176.51(7)^\circ$), que vive en un entorno octaédrico. El otro átomo de oxígeno del ligando acac se encuentra dispuesto *trans* al grupo fenilo metalado ($\text{O}(2)\text{-Ir-C}(9) = 160.62(8)^\circ$), mientras que el anillo piridilo está situado *trans* al doble enlace coordinado C(5)-C(6) ($\text{N-Ir-M}(2) = 173.33(8)^\circ$, siendo M(2) el punto medio entre los átomos C(5) y C(6)). El carbaciclo funcionalizado se une al átomo de iridio mediante enlaces que muestran tres longitudes diferentes de 2.074(2) (Ir-C(2)) Å, 2.172(2) (Ir-C(5)) Å, y 2.169(2) (Ir-C(6)) Å. Estas distancias están de acuerdo con las observadas en los compuestos previamente descritos, que poseen anillos $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{R}$ unidos a un centro de iridio(III) de manera similar.⁹² La longitud del enlace coordinado C(5)-C(6) de 1.391(3) Å es comparable con las longitudes

de los enlaces C(1)-C(2) y C(5)-C(6) de **20**. El átomo de iridio y el grupo acac-C³ están dispuestos en posición *anti* con respecto al anillo C₈. Esto sugiere que la adición del nucleófilo acetilacetato al enlace C(1)-C(2) es externa. Ocurre fuera de la esfera de coordinación del metal y tiene lugar por tanto sin la participación directa del mismo. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de **21**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura que muestra la Figura 2.4 y con los espectros RMN de compuestos relacionados.⁹²⁻⁹³ En el espectro de ¹H, las resonancias más características del compuesto son dos señales a 5.05 y 4.58 ppm debidas a los átomos de hidrogeno olefinicos y una tercera a 1.28 ppm correspondiente al átomo de hidrógeno IrC(sp³)H. En el espectro de ¹³C{¹H}, las resonancias correspondientes a los átomos C(5) y C(6) se observan a 82.2 y 77.4 ppm, mientras que la señal debida al átomo C(2) aparece a 10.5 ppm. El espectro IR también apoya la presencia de dos grupos acac diferentes en la molécula. Así, muestra una banda fuerte $\nu(\text{CO})$ a 1691 cm⁻¹ correspondiente al grupo acac unido a C(1) y dos bandas fuertes $\nu(\text{CO})$ a 1584 y 1513 cm⁻¹ debidas al ligando quelato-*O,O*-dador.

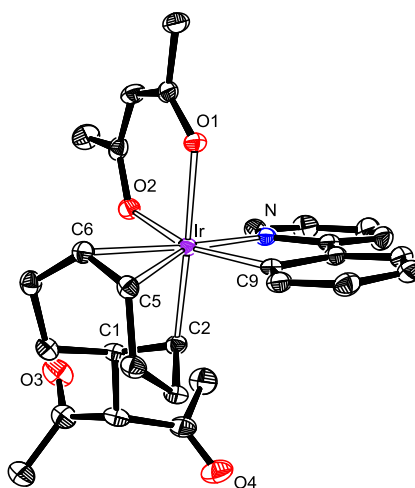
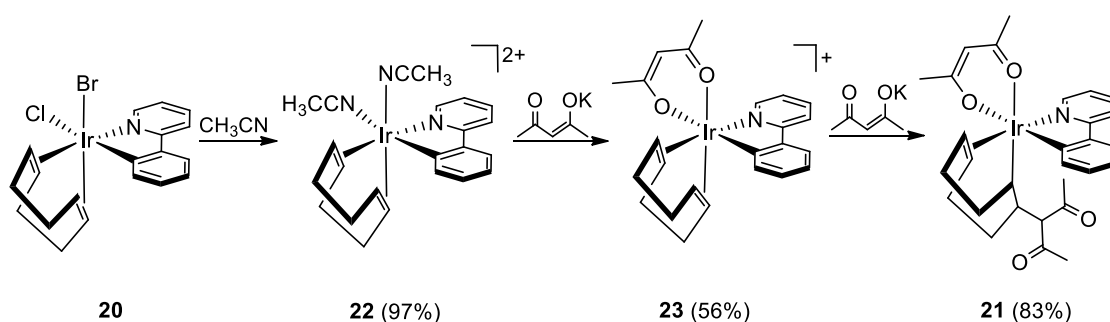


Figura 2.4. Diagrama ORTEP del complejo **21** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N = 2.088(2), Ir-O(1) = 2.177(2), Ir-O(2) = 2.143(2), Ir-C(2) = 2.074(2), Ir-C(5) = 2.172(2), Ir-C(6) = 2.169(2), Ir-C(9) = 2.052(2), C(5)-C(6) = 1.391(3), O(1)-Ir-C(2) = 176.51(7), O(2)-Ir-C(9) = 160.62(8), N-Ir-M(2) = 173.33(8).

La naturaleza del ataque a C(1)-C(2), esfera externa, se confirmó mediante la secuencia de reacciones resumida en el Esquema 2.8. El complejo **20** reacciona con AgBF_4 en acetonitrilo para dar el compuesto *bis*-solvato $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**) que se aisló como un sólido blanco con un rendimiento casi cuantitativo. La adición de 1.0 equiv de $\text{K}(\text{acac})$ a las disoluciones de **22** en metanol produce el desplazamiento de las moléculas de acetonitrilo coordinadas por el ligando quelato-*O,O*-dador. El derivado de *acac* catiónico resultante $[\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$ (**23**) se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 56%. La adición de 5.0 equiv de $\text{K}(\text{acac})$ a disoluciones de **23** en metanol da **21**, como consecuencia del ataque del nuevo anión *acac* al doble enlace C-C dispuesto en posición *trans* al ligando *acac*. La adición selectiva a uno de los dos posibles dobles enlaces C-C parece estar relacionada con la capacidad dadora- π del átomo de oxígeno situado en posición *trans*, que estabiliza el orbital π^* del enlace C-C atacado con respecto al orbital π^* del doble enlace C-C situado en posición *trans* al anillo de piridina.⁹⁴ Los complejos **22** y **23** se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN y análisis de difracción de rayos X.



Esquema 2.8. Secuencia de reacciones que confirman la naturaleza del ataque fuera del metal al enlace C(1)-C(2).

La Figura 2.5 muestra la estructura de **22**. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de iridio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado. El anillo

piridilo está dispuesto en posición *trans* respecto al doble enlace coordinado C(20)-C(21) (N(1)-Ir-M(1) = 176.8(2), siendo M(1) el punto medio entre los átomos C(20) y C(21)), mientras que el grupo fenilo metalado está situado *trans* a un ligando acetonitrilo (N(3)-Ir-C(7) = 160.7(2)). El otro ligando acetonitrilo está dispuesto en posición *trans* al doble enlace coordinado del dieno C(16)-C(17) (N(2)-Ir-M(2) = 175.2(2), siendo M(2) el punto medio entre los átomos C(16) y C(17)). Los espectros RMN del compuesto, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura de la Figura 2.4. Los hechos más relevantes son: cuatro resonancias a 6.50, 5.86, 5.44 y 3.91 ppm, debidas a los átomos de hidrógeno C(sp²)-H del dieno, y dos señales a 2.99 y 2.41 ppm, correspondientes a los grupos metilo de los ligandos acetonitrilo, en el espectro de ¹H y cuatro señales a 109.3, 99.7, 98.9 y 91.8 ppm, debidas a los átomos C(sp²) del ligando 1,5-ciclooctadieno y cuatro resonancias a 30.1 y 30.0 (CN) ppm y 5.2 y 4.3 (Me) ppm, correspondientes a los ligandos acetonitrilo, en el espectro de ¹³C{¹H}.

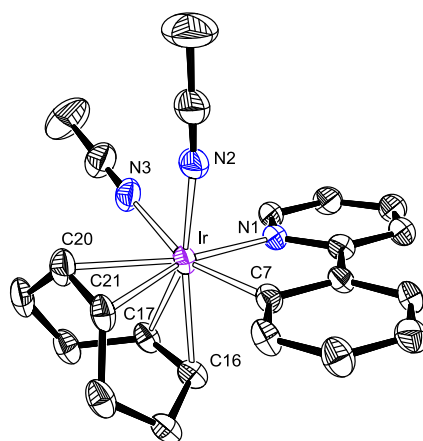


Figura 2.5. Diagrama ORTEP del complejo **22** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno y los contraiones han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = 2.077(5), Ir-N(2) = 2.044(5), Ir-N(3) = 2.132(5), Ir-C(7) = 2.078(5), Ir-C(16) = 2.216(6), Ir-C(17) = 2.194(6), Ir-C(20) = 2.264(7), Ir-C(21) = 2.257(6), N(1)-Ir-M(1) = 176.8(2), N(2)-Ir-M(2) = 175.2(2), N(3)-Ir-C(7) = 160.7(2).

El poliedro de coordinación alrededor del átomo de iridio de **23** (Figura 2.6) también se puede idealizar como un octaedro, con el anillo piridilo situado en posición

trans al doble enlace coordinado del dieno C(20)-C(21) ($\text{N}(1)\text{-Ir-M}(1) = 177.3(4)$, siendo M(1) el punto medio entre los átomos C(20) y C(21)). En un plano perpendicular, uno de los átomos de oxígeno del ligando acetilacetato se dispone en posición *trans* respecto al grupo fenilo metalado ($\text{O}(1)\text{-Ir-C}(1) = 160.0(3)$), mientras que el otro átomo de oxígeno se sitúa en posición *trans* al doble enlace coordinado C(17)-C(24) ($\text{O}(2)\text{-Ir-M}(2) = 174.7(4)$, siendo M(2) el punto medio entre los átomos C(17) y C(24)). Además de las resonancias debidas a la diolefina coordinada y al ligando 2-fenilpiridina ortometalado, el espectro de RMN de ^1H de este compuesto, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestra una señal a 5.55 ppm correspondiente al átomo de hidrógeno $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ del ligando acetilacetato y dos resonancias a 2.42 y 1.66 ppm debidas a los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de este último. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia correspondiente al átomo de carbono CH del ligando acetilacetato se observa a 101.9 ppm, mientras que las señales debidas a los átomos de carbono de los grupos metilo aparecen a 29.0 y 27.7 ppm.

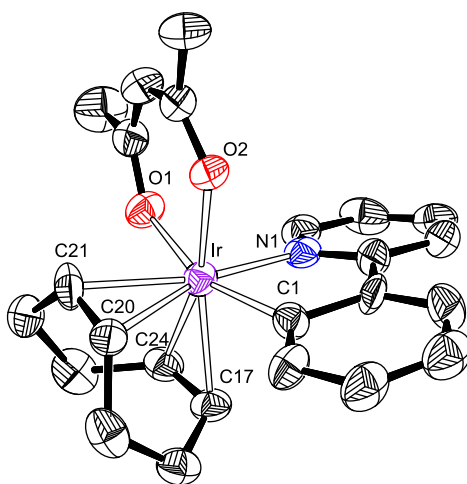
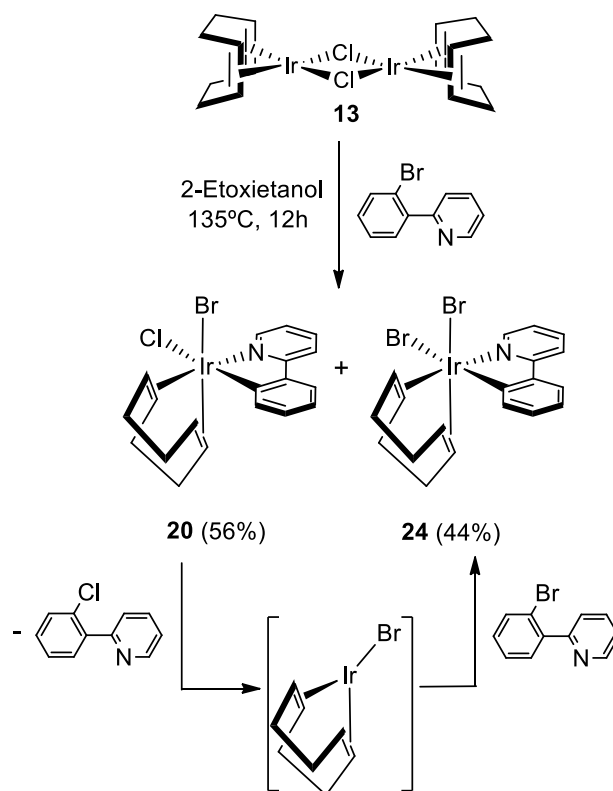


Figura 2.6. Diagrama ORTEP del complejo **23** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno y los contraiones han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = 2.082(6), Ir-O(1) = 2.139(9), Ir-O(2) = 2.068(7), Ir-C(1) = 2.070(1), Ir-C(17) = 2.218(9), Ir-C(20) = 2.236(8), Ir-C(21) = 2.193(9), Ir-C(24) = 2.180(1), N(1)-Ir-M(1) = 177.3(4), O(1)-Ir-C(1) = 160.0(3), O(2)-Ir-M(2) = 174.7(4).

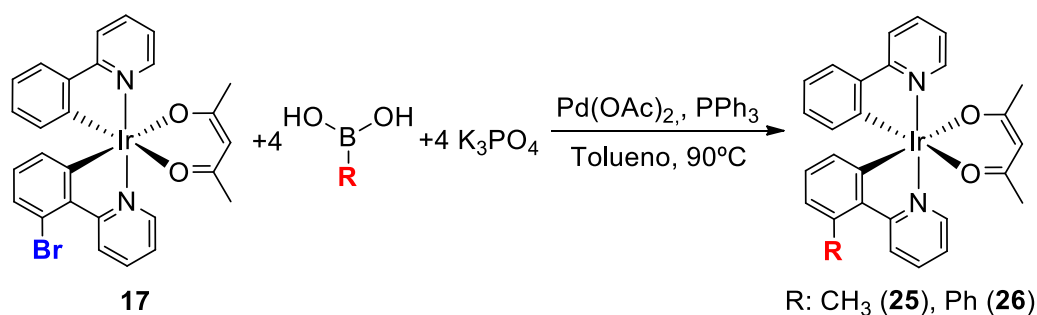
La diolefina 1,5-ciclooctadieno también favorece la adición oxidante del enlace C-Br frente al enlace C-H en las mismas condiciones que la monoolefina cicloocteno promueve las dos activaciones, C-Br y C-H. Aunque se observan trazas de los productos resultantes de la activación del enlace C-H, esta última activación está menos favorecida que en **20**. El tratamiento de disoluciones de **13**, en 2-etoxietanol, con 4.1 moles de 2-(2-bromofenil)piridina, a 135°C, durante 12 horas conduce a una suspensión amarilla, de la que se separó un sólido amarillo (6%) y otro blanco. El componente principal del sólido amarillo es un compuesto que contiene el fragmento $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{BrH}_3\text{-py}]\}\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}$, que resulta de ambas rupturas, C-Br y C-H. El sólido blanco es el componente soluble del crudo de la reacción y está formado por los complejos **20** e $\text{IrBr}_2\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**24**), que son los productos resultantes de la activación C-Br. El complejo **24**, que tiene dos ligandos bromuro dispuestos en posiciones mutuamente *cis*, es el resultado de la eliminación reductora de 2-(2-clorofenil)piridina de **20** y la posterior adición oxidante de una nueva molécula de 2-(2-bromofenil)piridina al fragmento metálico generado $\text{IrBr}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (Esquema 2.9). La disposición mutuamente *cis* de los ligandos bromuro está respaldada por la inequivalencia de los grupos CH del dieno coordinado. De acuerdo con esto, el espectro RMN de ^1H muestra cuatro resonancias correspondientes a cuatro átomos de hidrogeno olefínicos $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}$ inequivalentes a 5.80, 5.17, 4.64 y 3.14 ppm, mientras que el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contiene cuatro señales debidas a los átomos $\text{C}(\text{sp}^2)$ de la olefina entre 35.5 y 28.2 ppm. El complejo **24** también se obtuvo como un sólido blanco analíticamente puro, mediante la reacción del complejo solvato $[\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{Me}_2\text{CO})_x]\text{BF}_4$ con 2-(2-bromofenil)piridina.



Esquema 2.9. Formación de **24**.

Reacciones de acoplamiento cruzado. La posfuncionalización en la posición del bromuro mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura del complejo *tris*-heteroléptico **17** está estéricamente impedida y no ha sido descrita para esta clase de compuestos. A pesar de ello, decidimos intentarlo por varias razones. El éxito supondría un procedimiento sintético con un rendimiento razonable para la preparación de compuestos *tris*-heterolépticos de iridio(III) [$3b + 3b' + 3b''$]. Los nuevos compuestos serían, además, los primeros con un ligando 2-fenilpiridina ciclometalado con el grupo fenilo sustituido en la posición *orto* respecto al grupo piridilo. La formación de estas especies nos permitiría estudiar la influencia de los sustituyentes en una posición esquiiva, en las propiedades fotofísicas de los emisores fosforescentes *tris*-heterolépticos de iridio(III).

Las reacciones de acoplamiento cruzado se realizaron en tolueno, a 90°C. Bajo estas condiciones, el tratamiento de la mezcla de productos acetilacetato, que se muestra en el Esquema 2.5, enriquecida en el complejo **17** (80%), con 4.0 mol de RB(OH)₂ y 4.0 mol de K₃PO₄, en presencia de Pd(OAc)₂/4 PPh₃ (10 % mol), durante 24h da cuantitativamente los complejos *tris*-heterolépticos correspondientes Ir(acac){κ²-C,N-[C₆RH₃-py]}{κ²-C,N-[C₆H₄-py]} (R = Me (**25**), Ph (**26**)) (Esquema 2.10), que fueron aislados como sólidos amarillos puros con rendimientos de alrededor del 60%, con respecto al dímero de partida **12**, después de ser purificados mediante cromatografía de columna. Estos rendimientos son el doble de aquellos que generalmente se obtienen en los procedimientos “*one-pot*” habituales.



Esquema 2.10. Funcionalización por acoplamiento cruzado.

Los complejos **25** y **26** se caracterizaron por análisis de difracción de rayos X. La Figura 2.6 muestra las estructuras moleculares de ambos, que demuestran la formación de los complejos deseados. La geometría alrededor del centro metálico es el octaedro esperado con los grupos piridilo situados mutuamente *trans* (N(1)-Ir-N(2) = 176.5(3)° (**25**), 174.9(3)° (**26**)). El ligando acac y los grupos fenilo ortometalados se sitúan en el plano perpendicular, con ángulos O(1)-Ir-C(1) y O(2)-Ir-C(13) de 175.0(3)° y 174.9(3)° para **25** y de 176.7(3)° y 174.8(3)° para **26**. El carácter *tris*-heteroléptico de los complejos se pone de manifiesto en los respectivos espectros de RMN, en diclorometano-*d*₂, a

temperatura ambiente. Así, los espectros de ^1H muestran dos señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de los grupos metilo inequivalentes del ligando acetilacetonato a 1.80 y 1.79 ppm para **25** y a 1.86 y 1.80 ppm para **26**, mientras que los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contienen cuatro resonancias debidas a los carbonos inequivalentes de este mismo ligando a 185.10 y 185.09 (CO) y 28.73 y 28.72 (Me) ppm para **25** y a 185.3 y 185.2 (CO) y 28.8 y 28.7 (Me) ppm para **26**.

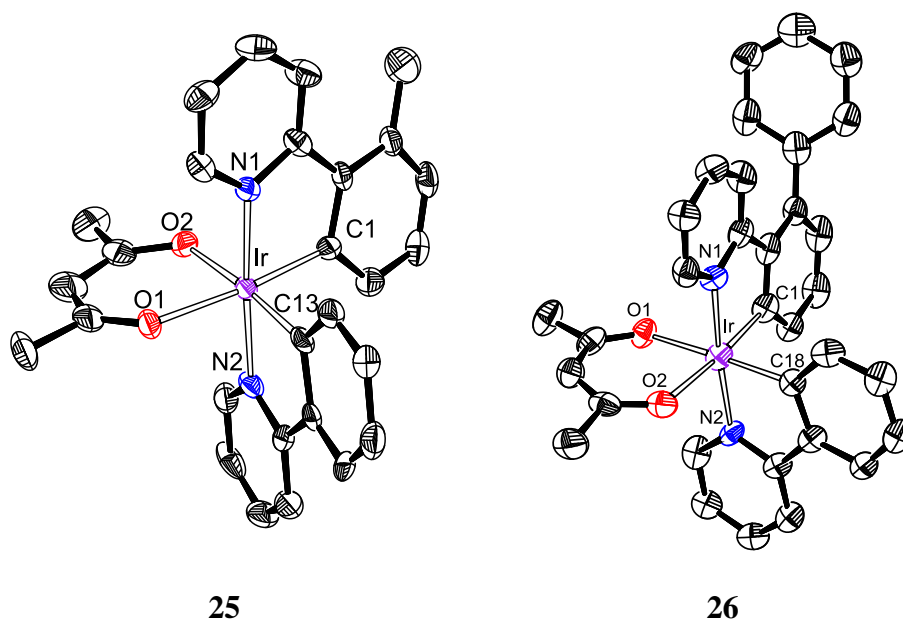


Figura 2.6 Diagramas ORTEP de los complejos **25** y **26** (elipsoides con 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: para **25**: Ir-N(1) = 2.022(7), Ir-N(2) = 2.042(7), Ir-O(1) = 2.143(6), Ir-O(2) = 2.147(7), Ir-C(1) = 1.987(9), Ir-C(13) = 1.977(10), N(1)-Ir-N(2) = 176.5(3), O(1)-Ir-C(1) = 175.0(3), O(2)-Ir-C(13) = 174.9(3). Para **26**: Ir-N(1) = 2.021(7), Ir-N(2) = 2.039(8), Ir-O(1) = 2.136(7), Ir-O(2) = 2.152(7), Ir-C(1) = 1.985(10), Ir-C(18) = 1.988(9), N(1)-Ir-N(2) = 174.9(3), O(1)-Ir-C(18) = 176.7(3), O(2)-Ir-C(1) = 174.8(3).

Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos **17**, **25** y **26**.

La tabla 2.1 recoge absorciones seleccionadas de los espectros UV/vis de disoluciones 1.0×10^{-5} M de **17**, **25** y **26**, en 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), a temperatura ambiente.

Tabla 2.1. Absorciones experimentales seleccionados de los espectros UV/vis (en 2-MeTHF), energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF y su composición.

λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{calcd} (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición (%)
Complejo 17				
234	194100	260	0.179	HOMO-3→LUMO+4 (55)
346	3100	346	0.0612	HOMO-2→LUMO (83)
378	1900	384	0.0446	HOMO-1→LUMO (90)
458	500	438	0.0284	HOMO→LUMO (96)
486	380			
Complejo 25				
226	59100	254	0.1384	HOMO-5→LUMO+3 (50)
346	14400	342	0.116	HOMO-2→LUMO (63)
372	9900	378	0.0516	HOMO-1→LUMO+1 (59)
468	4300	435	0.0489	HOMO→LUMO (87)
496	2328			
Complejo 26				
232	188700	253	0.1296	HOMO-5→LUMO+4 (72)
346	13400	344	0.0834	HOMO-2→LUMO (82)
374	5600	379	0.068	HOMO-1→LUMO (71)
468	4300	435	0.0447	HOMO→LUMO (91)
489	2800			

Los espectros de los tres compuestos son muy similares, con las bandas de absorción distribuidas en tres zonas de energías: 220-240, 320-470, y mayores que 470 nm, de acuerdo con lo observado en otros complejos *tris*-heterolépticos de iridio(III).^{25b,33-34,84,95} Las absorciones fueron asignadas a transiciones obtenidas de cálculos teóricos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**), considerando como disolvente el tetrahidrofurano. Las bandas de mayor energía son debidas a las transiciones intraligando $^1\pi-\pi^*$. La región de energía moderada contiene tres bandas principales debidas a transiciones permitidas por espín que implican transferencias de carga del metal a los ligandos fenilpiridina ortometalados ($^1\text{MLCT}$), combinadas con transiciones ligando-ligando: 346 (Ir a $\text{C}_6\text{RH}_3\text{-py}$), 372-384 (Ir + acac a $\text{C}_6\text{RH}_3\text{-py} + \text{C}_6\text{H}_4\text{-py}$), y 438-468 nm (Ir + $\text{C}_6\text{H}_4\text{-py}$ a $\text{C}_6\text{RH}_3\text{-py}$). Las absorciones débiles que aparecen en las colas de los espectros, más allá de 470 nm, se asignaron a las

transiciones $^3\text{MLCT}$, formalmente prohibidas, producidas por el fuerte acoplamiento espín-orbita inducido por el centro metálico de iridio.

Las propiedades electroquímicas de **17**, **25** y **26** se estudiaron mediante voltametría cíclica. Los experimentos se llevaron a cabo bajo argón, en diclorometano (**17**) o acetonitrilo (**25** y **26**), con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte. La Tabla 2.2 recoge los potenciales respecto el par Fc/Fc^+ , así como las separaciones HOMO-LUMO obtenidas de las estructuras electrónicas, mediante cálculos DFT. Los tres compuestos muestran una oxidación de un electrón entre 0.48 y 0.39 V, mientras que no se observan picos de reducción en la ventana del disolvente. La separación HOMO-LUMO calculada es de unos 3.6 eV, que es similar a las encontradas para los complejos $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-ImMe}]\}\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{C}_6\text{R}_2\text{H}_2\text{-py}]\}$ (R = H, F), que tampoco tienen picos de reducción y muestran similares oxidaciones a 0.36 (R = H) y 0.51 (R = F) V.³⁴

Tabla 2.2. Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **17**, **25** y **26**.

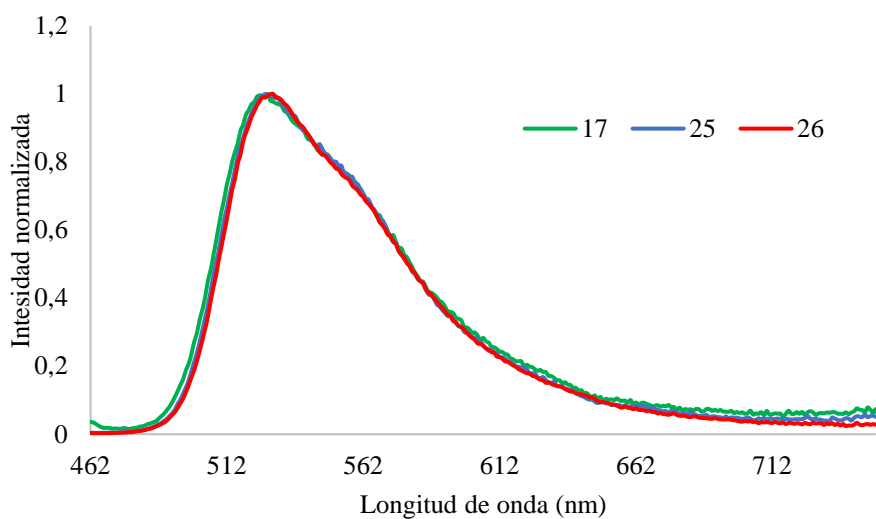
Complejo	$E_{1/2}^{\text{ox a}}$ (V)	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)	HLG ^{b,c} (eV)
17	0.48	-5.08	-1.49	3.59
25	0.39	-4.94	-1.32	3.62
26	0.42	-4.98	-1.37	3.61

^aMedido en disoluciones (1×10^{-3} M) / $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) vs Fc/Fc^+ de diclorometano (**17**) y acetonitrilo (**25** y **26**) desgasificados a 0.1 V/s, a temperatura ambiente. ^b Valores de cálculos de las estructuras electrónicas DFT. ^c HLG = LUMO – HOMO.

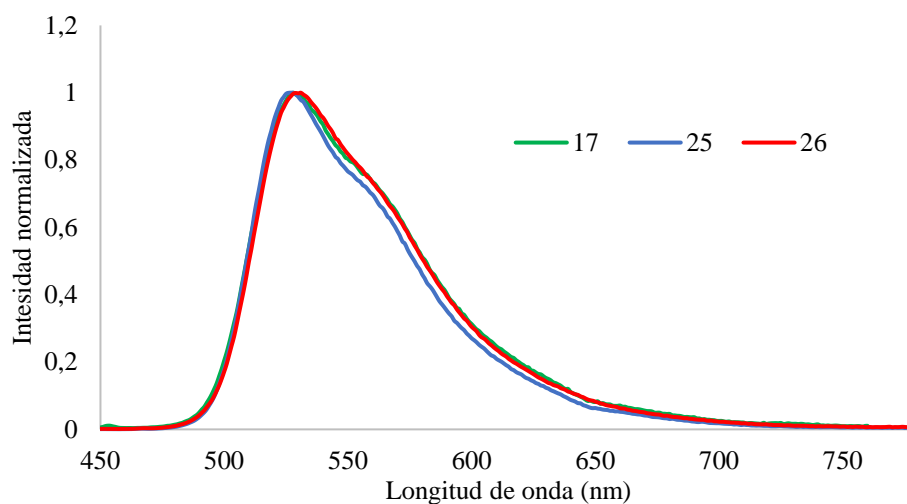
Los complejos **17**, **25** y **26** son emisores fosforescentes en la región espectral del verde (511-595 nm) bajo fotoexcitación, en poli(metil metacrilato) (PMMA) dopado al 5% en peso a temperatura ambiente y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y 77 K (Figura 2.7). El sustituyente del grupo fenilo no tiene influencia en el color. Así, los espectros de emisión de los tres complejos son casi idénticos. Esto es consistente con la escasa

diferencia observada en la separación HOMO-LUMO entre los tres complejos, dado que las emisiones se pueden atribuir a estados excitados T_1 que se originan mediante transiciones de transferencia de carga entre estos orbitales. De acuerdo con esto, las longitudes de onda experimentales y aquellas calculadas mediante la diferencia de energía entre el estado triplete optimizado y el estado singlete S_0 en tetrahidrofurano concuerdan bien (Tabla 2.3). Los espectros de emisión en films de PMMA y en 2-MeTHF a temperatura ambiente muestran bandas anchas sin estructura centradas en torno a 528 nm, mientras que los espectros en 2-MeTHF a 77 K muestran estructuras finas vibrónicas con picos alrededor de 511, 548 y 595 nm. La forma de estos últimos es consistente con una contribución significativa de las transiciones centradas en los ligandos ${}^3\pi\text{-}\pi^*$ al estado excitado. Los tiempos de vida son cortos, situándose entre 0.4 y 5.5 μs . A diferencia de la emisión, los rendimientos cuánticos son dependientes de los sustituyentes; la sustitución del halógeno de **17**, que muestra un rendimiento cuántico similar al del complejo previamente descrito $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_2$ ($\lambda_{\text{em}}=516$ nm, $\phi = 0.34$ en 2-MeTHF),²⁴ por un grupo metilo o fenilo incrementa entre 2 y 3 veces la eficacia del emisor. Así, los complejos **25** y **26** muestran rendimientos cuánticos próximos a la unidad, entre 0.98 y 0.82, en films de PMMA y en 2-MeTHF, a temperatura ambiente. Un efecto similar se ha observado en los emisores de la familia $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{RH}_3\text{-py]}\}_2$.⁹⁶ Sin embargo, a diferencia de **25** y **26**, la incorporación de un grupo fenilo o metilo, en la misma posición de la piridina, en el complejo homolítico $\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_3$ produce una disminución significativa del rendimiento cuántico de la emisión.⁶²

a) Espectros de emisión de los complejos **17**, **25** y **26** en PMMA dopado al 5% en peso



b) Espectros de emisión de los de los complejos **17**, **25** y **26** en 2-MeTHF a temperatura ambiente



c) Espectros de emisión de los de los complejos **17**, **25** y **26** en 2-MeTHF a 77K

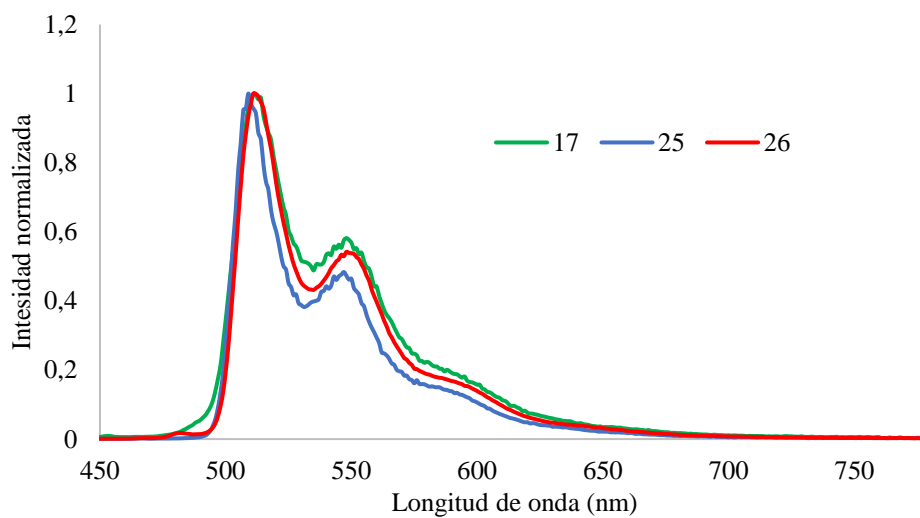


Figura 2.7. Espectros de emisión de los complejos **17**, **25** y **26**.

Tabla 2.3. Propiedades emisoras de los complejos **17**, **25** y **26**.

Calcd λ_{em}^a (nm)	Medio (T,K)	λ_{em} (nm)	λ_{ex} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r^b (s ⁻¹)	k_{nr}^b (s ⁻¹)	k_r/k_{nr}
Complejo 17								
531	PMMA(298)	527	470	0.4	0.32	9.0×10^5	1.9×10^6	0.47
	2-MeTHF (298)	528	469	1.0	0.41	3.9×10^5	5.6×10^5	0.70
	2-MeTHF (77)	511, 548, 596	470	5.6				
Complejo 25								
525	PMMA(298)	526	472	0.9	0.82	9.4×10^5	2.1×10^5	4.6
	2-MeTHF (298)	527	471	1.8	0.86	4.8×10^5	7.9×10^4	6.1
	2-MeTHF (77)	509, 547, 594	472	4.9				
Complejo 26								
530	PMMA(298)	529	470	0.6	0.84	1.4×10^6	2.7×10^5	5.2
	2-MeTHF (298)	529	470	1.7	0.98	5.6×10^5	1.2×10^4	49.0
	2-MeTHF (77)	512, 550, 597	471	5.4				

^aCalculado por TD-DFT en THF a 298K. ^bCalculado a partir de las ecuaciones $k_r = \phi / \tau$ y $k_{nr} = (1 - \phi) / \tau$, donde k_r es la constante de índice radiativa, k_{nr} es la constante de índice no radiativa, ϕ es el rendimiento cuántico, and τ es el tiempo de vida del estado excitado.

CONCLUSIONES

Los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ e $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ promueven la activación de los enlaces σ *orto*-CH y *orto*-CBr del sustituyente fenilo de la molécula 2-(2-bromofenil)piridina, de manera competitiva. La coordinación inicial del anillo de piridina al centro metálico dirige la activación a la posición *orto* del sustituyente fenilo, mientras que la olefina y las condiciones de reacción determinan que enlace *orto* se activa preferentemente.

La monoolefina cicloocteno favorece a los productos resultantes de la activación del enlace *orto*-CH con respecto a los generados de la ruptura del enlace C-Br, en acetona y a temperatura ambiente. En las mismas condiciones, la diolefina 1,5-ciclooctadieno promueve la adición oxidante del enlace *orto*-CBr al fragmento metálico $\text{IrCl}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, frente a los productos de la activación del enlace *orto*-CH. Esta diferencia indica

claramente que la preferencia cinética de la activación se rige por la olefina del precursor de iridio: mientras la monoolefina cicloocteno favorece los productos de la activación del enlace *orto*-CH, la diolefina 1,5-ciclooctadieno promueve la adición oxidante del enlace *orto*-CBr. El uso de condiciones de reacción más drásticas (condiciones de control termodinámico) ayudan al proceso competitivo, pero el sentido de la preferencia no cambia. En 2-etoxietanol, a 135°C, mientras que ambas rupturas *orto*-CH y *orto*-CBr ocurren en la misma extensión con el dímero de cicloocteno $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, la diolefina 1,5-ciclooctadieno continúa favoreciendo la adición oxidante del enlace *orto*-CBr al centro metálico.

La habilidad del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ para inducir las rupturas en la misma extensión, de los enlaces *orto*-C-H y *orto*-C-Br del grupo fenilo del ligando 2-(2-bromofenil)piridina, proporciona un emisor fosforescente verde *tris*-heteroléptico de iridio(III), con dos ligandos 2-fenilpiridina ciclometaladas diferentes: una de ellas con un bromuro en el grupo fenilo en posición *orto* respecto al anillo piridilo. Este emisor ve incrementado su rendimiento cuántico entre 2 y 3 veces, sin afectar a su emisión, mediante el reemplazamiento del bromuro por un fragmento de hidrocarburo mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura. Desde un punto de vista metodológico, la alta eficacia del procedimiento sintético, que conduce a nuevos emisores *tris*-heterolépticos con un rendimiento total de aproximadamente 60%, es de destacar. Además, debe señalarse la síntesis de complejos *tris*-heterolépticos sustituidos en una posición esquiua, que ha permitido estudiar sus propiedades emisoras y demostrar que los sustituyentes del grupo fenilo en posición *orto* a la piridina determina el rendimiento cuántico de la emisión, pero no su color.

En conclusión, los complejos de IrCl(olefina), que han sido una de las piedras angulares en el desarrollo de la química organometálica del iridio, deberían recibir más

atención como promotores de las reacciones de activación de enlaces σ en haloarenos, ya que pueden desempeñar un papel principal en la comprensión de la competencia entre las posibles activaciones. Esto, ciertamente puede ser de relevancia en el desarrollo de procedimientos de síntesis, con altos rendimientos, de emisores fosforescentes de iridio(III) de la clase $[3b+3b'+3b'']$.

CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo con el objetivo planteado para esta tesis doctoral hemos desarrollado nuevos métodos de síntesis para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) con dos o tres ligandos bidentados distintos siguiendo estrategias basadas en reacciones de adición electrofílica y activaciones competitivas de enlaces σ . Hemos demostrado que es posible la preparación de complejos fosforescentes *bis* o *tris*-heterolépticos de iridio(III) funcionalizados, a través de la bromación directa de ligandos ortometalados, de la familia de la 2-fenilpiridina, coordinados a centros de iridio(III) en complejos mono- y bimetalicos y mediante la activación, competitiva entre los enlaces C-H y C-Br de la 2-(2-bromofenil)piridina, promovida por el complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]_2$. El acceso a estos intermedios sintéticos, con ligandos halogenados, nos ha permitido modular las propiedades fotofísicas del sistema mediante su posfuncionalización, a través de reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono.

La bromación de los ligandos ortometalados 2-fenilpiridina del correspondiente dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$ es HOMO dirigida y ocurre de una manera selectiva, secuencial y alternada entre los dos fragmentos metálicos mononucleares. El dímero resultante es un precursor general de una amplia variedad de emisores verde-amarillos fosforescentes de iridio(III) funcionalizados, de la clase $[3b+3b+3b']$, que se generan sin necesidad de llevar a cabo las bromaciones correspondientes de los respectivos precursores mononucleares. Las propiedades fotofísicas de los complejos preparados dependen de los ligandos $3b'$ y, una vez establecido este ligando pueden afinarse mediante la sustitución de los átomos de bromo por grupos alquilo y arilo.

PARTE EXPERIMENTAL

E.I. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron medidos en un microanalizador PERKIN-ELMER 2400 CHNS/O.

Los espectros de masas por electrospray de alta resolución se midieron usando un espectrómetro BRUKER MicroTOF-Q con analizador híbrido Q-TOF. Los espectros de masas MALDI-TOF se obtuvieron usando un BRUKER AUTOFLEX III, MALDI-TOF/TOF equipado con una matriz de DCTB.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR utilizando sólidos puros.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros BRUKER AVANCE 300 MHz y 400 MHz. Las constantes de acoplamiento, J , están expresadas en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ , expresados en partes por millón, ppm) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están referenciados a las señales residuales de los disolventes deuterados utilizados. Se utilizaron experimentos 2D de RMN para ayudar a elucidar las estructuras, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC.

Para los estudios fotofísicos, todos los complejos organometálicos se manipularon bajo rigurosa exclusión de aire y agua. Los espectros de UV-visible se midieron en un espectrómetro Evolution 600. Los espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro JOBIN-YBON HORIBA FLUOROLOG FL-3-11. Se utilizaron lámparas de nanosegundos coaxiales IBH 500F para medir tiempos de vida. Los rendimientos cuánticos se obtuvieron con un HAMATSU ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD MEASUREMENT SYSTEM C11347-11. Las voltametrías cíclicas se midieron usando un potenciostato VOLTALAB PST050 usando un hilo de platino

como electrodo de trabajo, otro hilo de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de calomelanos saturado como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo bajo argón en disoluciones de acetonitrilo o diclorometano (10^{-3} M), usando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de escaneo fue de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Los potenciales se referenciaron a la pareja ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+).

E.II. Materiales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo exclusión de aire y agua, utilizando técnicas de Schlenk o en caja seca.

Los disolventes se secaron utilizando procedimientos habituales y se destilaron bajo una atmósfera de argón u obteniéndolos secos de un aparato de purificación de disolventes MBRAUN SPS-800.

Los demás reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación posterior.

E.III. Análisis de rayos X

Los análisis de rayos X se midieron en los difractómetros Bruker APEX CCD, DUO CCD o D8 Venture (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los cristales se enfriaron con un flujo de nitrógeno frío (Oxford Cryosystems). Los datos fueron corregidos por absorción mediante el programa SADABS. Las estructuras se resolvieron por Patterson o métodos directos y fueron refinadas por mínimos cuadrados de la matriz completa en F^2 utilizando SHELXL2016. Los átomos de hidrógeno se observaron en los mapas de Fourier o fueron calculados, y refinados libremente o usando un modelo restringido. Los datos de refinamiento particulares para cada una de las estructuras aquí mostradas se pueden consultar en:

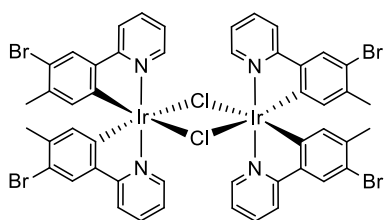
Capítulo 1: CCDC 2091180–2091183 (DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00408).

Capítulo 2: CCDC 1854811–1854816 (DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00500) y CCDC 1916399–1916400 (DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00381).

E.IV. Cálculos teóricos

Todos los cálculos se realizaron a nivel de cálculo DFT empleando los funcionales B3LYP,⁹⁷ complementados con la corrección de dispersión D3 de Grimme⁹⁸ implementada en el programa Gaussian09.⁹⁹ Los electrones más internos de los átomos de iridio se han descrito mediante el empleo de pseudopotenciales SDD,¹⁰⁰ mientras que para los más externos se ha empleado su base doble- ζ asociada, complementada con un conjunto de funciones de polarización f.¹⁰¹ El resto de átomos, incluido el bromo, se han descrito mediante las bases 6-31G**.¹⁰² Todas las geometrías optimizadas fueron caracterizadas como mínimos mediante el estudio de sus frecuencias de infrarrojo. Las optimizaciones se realizaron en THF ($\epsilon = 7.4257$) mediante el modelo SMD.¹⁰³ Los cálculos TD-DFT se realizaron al mismo nivel de teoría en THF calculando las 50 excitaciones singlete-singlete más pequeñas partiendo del estado fundamental S_0 . Es necesario comentar que la intensidad de las absorciones singlete-triplete calculadas por el programa G09 son cero puesto que no tiene en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron mediante el análisis de los datos TD-DFT con el programa GaussSum 3.¹⁰⁴ Las emisiones de los espectros de fosforescencia fueron calculadas a partir de las diferencias en energía (zpe) entre las geometrías calculadas para los estados S_0 y T_1 en THF.

E.V. Síntesis y caracterización de los compuestos



Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{MeBr-py)}\}_2]_2$

(2). Se añadió *N*-bromosuccinimida (315.6 mg, 1.77 mmol) a una disolución de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}_2]$ (**1**) (500 mg, 0.443 mmol) en 15 mL de diclorometano. La reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la suspensión verde resultante se filtró por Celite para obtener una disolución verde cuyo disolvente se evaporó a vacío casi a sequedad. La adición de 5 mL de dietil éter dio lugar a un sólido amarillo que se decantó, se lavó con más dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 512 mg (80%).

Análisis elemental para $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{Ir}_2\text{N}_4$:

Calculado: C, 39.93; H, 2.51; N, 3.88

Obtenido: C, 40.12; H, 2.46; N, 3.75

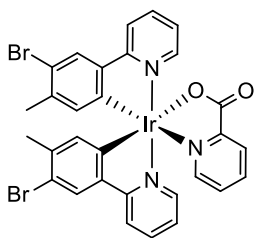
HR-MS (electrospray, m/z):

Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{IrN}_2$ $[\text{M-Ir}(\text{Br-}i>p\text{-tolilpiridina})_2\text{Cl}_2]^+$: 686.9432

Obtenido: 686.9485

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.14 (4H, CH py), 7.85 (8H, CH py), 7.70 (4H, CH Ph), 6.83 (4H, CH py), 5.69 (4H, CH Ph), 2.00 (12H, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.0 (4C, C py), 151.8 (4C, CH py), 144.4 (4C, C-Ir), 143.3 (4C, C Ph), 139.0 (4C, C-Br), 137.4 (4C, CH py), 132.9 (4C, CH Ph), 127.5 (4C, CH Ph), 123.3 (4C, CH py), 119.3 (4C, CH py), 118.3 (4C, C-Me), 23.2 (4C, CH_3).



Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{MeBr-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,N-[OC(O)-py]}\}$ (3**).** Este complejo se preparó por dos procedimientos diferentes:

(a) A una suspensión de **2** (200 mg, 0.139 mmol) en 15 mL de THF se añadió una disolución de ácido picolínico (45.9 mg, 0.372 mmol) y KOH (24.6 mg, 0.373 mmol) en 2 mL de metanol. La mezcla se agitó a 60°C durante 90 minutos. Después de este tiempo, la suspensión se secó a vacío, se trató con 15 mL de diclorometano y se filtró sobre Celite. La disolución amarilla resultante se evaporó a vacío casi a sequedad. La adición de 5 mL de pentano dio lugar a un sólido amarillo que fue lavado con más pentano (2 x 4 mL) y finalmente secado a vacío. Rendimiento: 220 mg (98%).

(b) Se añadió *N*-bromosuccinimida (274.1 mg, 1.54 mmol) a una disolución de **4** (500 mg, 0.768 mmol) en 15 mL de diclorometano. La reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la suspensión verde resultante se filtró por Celite para obtener una disolución verde oscura. Esta disolución se evaporó casi a sequedad. La adición de dietil éter dio lugar a un sólido amarillo, el cual fue lavado tres veces con 5 mL de dietil éter y secado a vacío. Rendimiento: 590 mg (95%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{IrN}_3\text{O}_2$:

Calculado: C, 44.56; H, 2.74; N, 5.20

Obtenido: C, 44.36; H, 2.57; N, 5.12

HR-MS (electrospray, *m/z*):

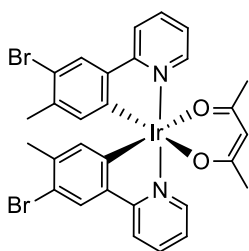
Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{IrN}_3\text{NaO}_2$ [$\text{M} + \text{Na}$]⁺: 831.9573

Obtenido: 831.9537

IR (cm^{-1}): ν (C=O) 1650 (f)

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.66 (1H, CH py), 8.23 (1H, CH py o Ph), 7.83 (8H, CH py o Ph), 7.46 (1H, CH py o Ph), 7.36 (1H, CH py o Ph), 7.17 (1H, CH py), 6.99 (1H, CH py o Ph), 6.23 (s, 1H, CH Ph), 6.03 (s, 1H, CH Ph), 2.17 (3H, CH_3), 2.12 (3H, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.6, 166.5 (2C, C Ph), 152.5 (C py o Ph), 149.1 (CH py), 148.9, 148.7 (2C, CH py o Ph), 148.2, 146.2, 144.9, 144.8, 139.8, 139.3 (6C, C py o Ph), 138.4, 138.1, 138.0 (3C, CH py o Ph), 135.1, 135.0 (2C, CH Ph), 128.5, 128.3, 128.0, 123.1, 123.0, 119.7 119.2 (7C, CH py o Ph), 118.5, 118.0 (2C, C py o Ph), 23.2 (2C, CH_3).

**Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-(C₆H₂BrMe-py)}₂{ κ^2 -O,O-(acac)}**

(5). Este complejo se preparó por dos procedimientos diferentes:

(a) A una suspensión de **2** (550 mg, 0.381 mmol) en 15 mL de

THF se añadió una disolución de acetilacetona (82 μ L, 0.812 mmol)

y KOH (53.6 mg, 0.812 mmol) en 2 mL de metanol. La mezcla se agitó a 60°C durante 90 minutos. Después de este tiempo, la suspensión se secó a vacío. El residuo resultante se trató con 15 mL de diclorometano y se filtró sobre Celite. La disolución amarilla se evaporó casi a sequedad a vacío y la adición de 5 mL de pentano dio lugar a un sólido amarillo el cual fue lavado con más pentano (2 x 4 mL) y finalmente secado a vacío. Rendimiento: 533 mg (89%).

(b) Se añadió *N*-bromosuccinimida (113.4 mg, 0.637 mmol) a una disolución de **6** (200 mg, 0.318 mmol) en 10 mL de diclorometano. La reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la suspensión verde resultante se filtró por Celite para obtener una disolución verde oscura. Esta disolución se evaporó casi a sequedad. La adición de dietil éter dio lugar a un sólido amarillo, el cual fue lavado tres veces con 5 mL de dietil éter y secado a vacío. Rendimiento: 174 mg (84%).

Se hicieron crecer cristales aptos para el análisis por difracción de rayos-X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para C₂₉H₂₅Br₂IrN₂O₂:

Calculado: C, 44.34; H, 3.21; N, 3.57

Obtenido: C, 44.63; H, 3.15; N, 3.32

HR-MS (electrospray, m/z):

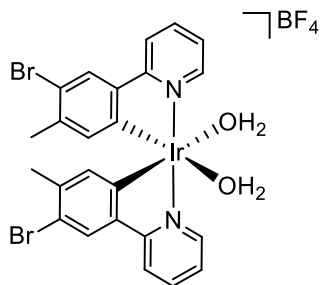
Calculado para $C_{24}H_{18}Br_2IrN_2 [M - acac]^+$: 686.9432

Obtenido: 686.9477

IR (cm^{-1}): ν (C=O) 1579 (f)

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.43 (2H, CH py), 7.81 (4H, CH py), 7.72 (2H, CH Ph), 7.20 (2H, CH py), 6.08 (2H, CH Ph), 5.27 (1H, acac-H), 2.10 (6H, Ph- CH_3), 1.78 (6H, acac- CH_3).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 185.2 (2C, C=O acac), 167.1 (2C, C py), 148.6 (2C, C-H py), 146.1 (2C, C Ph), 145.7 (2C, C-Ir), 138.5 (2C, C-Br), 137.8 (2C, C-H py), 135.8, 127.6 (4C, C-H Ph), 122.5, 119.0 (4C, C-H py), 117.7 (2C, C- CH_3), 100.8 (CH acac), 28.7 (2C, CH_3 acac), 23.1 (2C, CH_3).



Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{BrMe-py)}\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$

(7). A una disolución de **2** (500 mg, 0.346 mmol) en 15 mL de acetona, se le añadió tetrafluoroborato de plata (134.9 mg, 0.693 mmol). La suspensión se agitó durante 2 horas en ausencia de luz y a temperatura ambiente para después ser filtrada por Celite para obtener una disolución amarilla. Después de esto, se añadió agua (500 μL , 27.7 mmol) y la disolución se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de este tiempo, la disolución resultante se secó a vacío y se añadió pentano (2 x 5 mL) para romper el aceite. Rendimiento: 468 mg (84%).

Análisis elemental para $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{IrN}_2\text{O}_2$:

Calculado: C, 35.62; H, 2.74; N, 3.46

Obtenido: C, 35.79; H, 3.11; N, 3.26

HR-MS (electrospray, m/z):

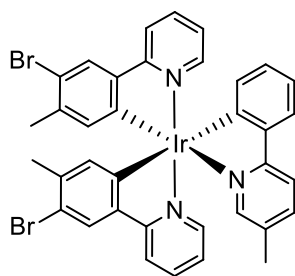
Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{IrN}_2$ $[\text{M} - 2\text{H}_2\text{O}]^+$: 686.9432

Obtenido: 686.9458

IR (cm^{-1}): ν (H_2O) 3434 (a); ν (BF_4) 1042 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.90 (2H, CH py), 7.93 (2H, CH py), 7.86 (2H, CH py), 7.71 (2H, CH Ph), 7.42 (2H, CH py), 5.96 (2H, CH Ph), 4.57-4.02 (4H, ancha, H_2O), 2.09 (6H, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 166.1 (4C, C py y Ph), 150.0 (2C, CH py), 145.4 (2C, C-Ir), 139.6 (2C, C- CH_3), 139.5 (2C, CH py), 135.6 (2C, CH Ph), 134.0 (2C, C-Br), 128.0 (2C, CH Ph), 123.7 (2C, CH py). 119.5 (2C, CH py), 23.2 (2C, CH_3).



Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-(C₆H₄BrMe-py)}₂{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-Mepy]} (8).

Se añadieron 2-(2-pinacolborilfenil)-5-metilpiridina (256 mg, 0.867 mmol) y K₃PO₄ (4.91 g, 23.12 mmol) a una disolución de **7** (468 mg, 0.578 mmol) en 30 mL de 2-propanol. La suspensión naranja resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este tiempo, la suspensión se secó a vacío. El residuo resultante se trató con 30 mL de diclorometano y se filtró por Celite. La disolución se evaporó casi a sequedad. La adición de pentano (2 x 5 mL) produjo la precipitación de un sólido amarillo el cual fue purificado por una columna cromatográfica de sílice usando tolueno como eluyente. Rendimiento: 342 mg (70%).

Se hicieron crecer cristales aptos para el análisis por difracción de rayos-X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para C₃₆H₂₈Br₂IrN₃:

Calculado: C, 50.59; H, 3.30; N, 4.92

Obtenido: C, 50.35; H, 3.33; N, 4.84

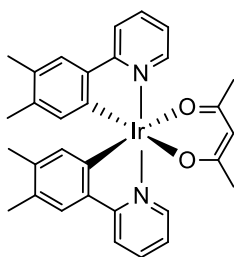
HR-MS (electrospray, *m/z*):

Calculado para C₂₄H₁₈Br₂IrN₂ [M - MePyPh]⁺: 686.9432

Obtenido: 686.9450

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.04 (1H, CH py), 7.86 (2H, CH py o Ph), 7.76 (5H, CH py o Ph), 7.55 (4H, CH py o Ph), 6.95 (1H, CH py o Ph), 6.89 (1H, CH py o Ph), 6.78 (3H, CH py o Ph), 6.43 (1H, CH Ph), 6.24 (1H, CH Ph), 2.20, 2.17, 2.12 (9H, 3 CH₃).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 175.6 (C py o Ph), 174.1 (C Ph), 169.3 (C py o Ph), 166.6 (C py o Ph), 166.0 (C py o Ph), 158.5 (C py o Ph), 153.5 (CH py), 151.4 (CH py o Ph), 148.4 (CH py o Ph), 146.0 (C-Ir), 145.6 (C-Ir), 143.3 (C-Ir), 139.2 (C py o Ph), 138.9 (C py o Ph), 138.2 (CH py o Ph), 137.8 (CH py o Ph), 136.3 (CH py o Ph), 135.7 (CH Ph), 135.0 (CH py o Ph), 133.3 (CH Ph), 132.9 (C py o Ph), 129.9, 128.1, 127.7, 124.4, 122.8, 122.1, 121.9, 119.2, 118.9 (9C, CH py o Ph), 118.0 (C- CH_3), 115.6 (C- CH_3), 23.3, 23.2, 18.3 (3C, CH_3).



Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-(C₆H₂Me₂-py)}₂{ κ^2 -O,O-(acac)} (9). A

una ampolla con un tapón de rosca de teflón, se le añadió **5** (250 mg, 0.318 mmol), ácido metilborónico (114.2 mg, 1.91 mmol), *tert*-butóxido de potasio (142.8 mg, 1.27 mmol), Sphos-Pd (49.6 mg, 0.0636 mmol), 8 mL de tolueno y 2 mL de THF. La disolución amarilla resultante se agitó en ausencia de luz, a 90°C durante 24 h. Después de este tiempo, la mezcla se secó a vacío. El crudo se purificó mediante una columna cromatográfica de sílice, utilizando tolueno como eluyente, para obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 172 mg (82%).

Análisis elemental para C₃₁H₃₁IrN₂O₂:

Calculado: C, 56.78; H, 4.76; N, 4.27

Obtenido: C, 57.03; H, 4.45; N, 3.98

HR-MS (electrospray, *m/z*):

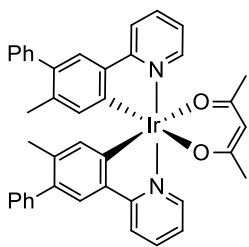
Calculado para C₃₁H₃₁IrN₂O₂ [M⁺]: 656.2011

Obtenido: 656.2069

IR (cm⁻¹): ν (C=O) 1579(f)

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.45 (2H, CH py), 7.85-7.79 (2H, CH py), 7.77-7.70 (2H, CH py), 7.35 (2H, CH Ph), 7.12 (2H, CH py), 5.97 (2H, CH Ph), 5.25 (1H, CH acac), 2.14 (6H, Ph-CH₃), 1.98 (6H, Ph-CH₃), 1.77 (6H, CH₃ acac).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 184.9 (2C, C=O acac), 168.9 (2C, C py), 148.5 (2C, CH py), 144.1 (2C, C Ph), 143.3 (2C, C-Ir), 138.3 (2C, C Ph), 137.2 (2C, CH py), 134.7 (2C, CH Ph), 129.1 (2C, C Ph), 125.3 (2C, CH Ph), 121.4 (2C, CH py), 118.4 (2C, CH py), 100.6 (CH acac), 28.8 (2C, CH₃ acac), 20.0 (2C, Ph-CH₃), 19.5 (2C, CH₃).



Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{PhMe-py)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-(acac)}\}$

(10). A una ampolla con un tapón de rosca de teflón, se le añadió **5** (200 mg, 0.255 mmol), ácido fenilborónico (124.4 mg, 1.02 mmol), *tert*-butóxido de potasio (114.5 mg, 1.02 mmol), Sphos-Pd (39.7 mg, 0.0509 mmol), 8 mL de tolueno y 2 mL de THF. La disolución amarilla resultante se agitó en ausencia de luz, a 90°C durante 24 h. Después de este tiempo, la mezcla se secó a vacío. El crudo se purificó mediante una columna cromatográfica de sílice, utilizando tolueno como eluyente, para obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 150 mg (75%).

Análisis elemental para $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2$:

Calculado: C, 63.14; H, 4.52; N, 3.59

Obtenido: C, 63.07 H, 4.14; N, 3.79

HR-MS (electrospray, m/z):

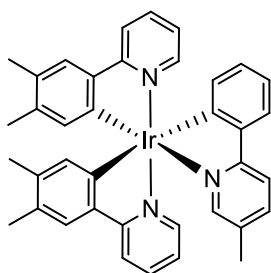
Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{IrN}_2 [\text{M-acac}]^+$: 681.1878

Obtenido: 681.1864

IR (cm^{-1}): ν (C=O) 1577(f)

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.51 (2H, CH py), 7.88-7.80 (2H, CH py o Ph), 7.81-7.70 (2H, CH py o Ph), 7.45 (2H, CH Ph), 7.42-7.25 (10H, CH py o Ph), 7.23-7.14 (2H, CH py o Ph), 6.17 (2H, CH Ph), 5.29 (1H, CH acac), 2.01 (6H, CH_3 Ph), 1.82 (6H, CH_3 acac).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 185.1 (2C, C=O acac), 168.6 (2C, C py), 148.6 (2C, CH py), 146.5 (2C, C Ph), 143.8 (2C, C Ph), 143.0 (2C, C Ph), 137.5 (2C, CH py o Ph), 136.8 (2C, C py o Ph), 135.4 (2C, CH py o Ph), 129.8 (4C, CH Ph), 128.4 (4C, CH Ph), 126.7 (2C, CH py o Ph), 125.5 (2C, CH py o Ph), 122.0 (2C, CH py o Ph), 118.8 (2C, CH py o Ph), 100.8 (CH acac), 28.8 (2C, CH_3 acac), 20.8 (2C, Ph- CH_3).



Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-(C₆H₂Me₂-py)}₂{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-Mepy]} (11).

A una ampolla con un tapón de rosca de teflón, se le añadió **8** (150 mg, 0.176 mmol), ácido metilborónico (63.0 mg, 1.05 mmol), *tert*-butóxido de potasio (79 mg, 0.704 mmol), Sphos-Pd (27.7 mg, 0.0352 mmol), 8 mL de tolueno y 2 mL de THF. La disolución amarilla resultante se agitó en ausencia de luz, a 90°C durante 24 h. Después de este tiempo, la mezcla se secó a vacío. El crudo se purificó mediante una columna cromatográfica de sílice, utilizando tolueno como eluyente, para obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 95 mg (74%).

Se hicieron crecer cristales aptos para el análisis por difracción de rayos-X mediante la evaporación lenta de una disolución saturada del sólido en pentano a 4°C.

Análisis elemental para C₃₈H₃₄IrN₃:

Calculado: C, 62.96; H, 4.73; N, 5.80

Obtenido: C, 63.12; H, 4.95; N, 5.63

HR-MS (electrospray, *m/z*):

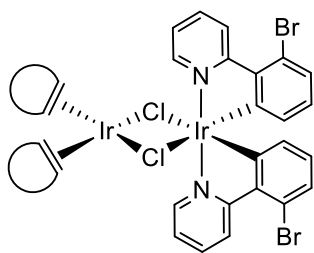
Calculado para C₂₆H₂₄IrN₂ [M - MePyPh]⁺: 557.1594

Obtenido: 557.1576

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.06 (1H, CH py), 7.91-7.71 (6H, CH py o Ph), 7.65-7.44 (6H, CH py o Ph), 7.00-6.91 (1H, CH py o Ph), 6.92-6.86 (2H, CH py o Ph), 6.76-6.70 (1H, CH py o Ph), 6.36 (1H, CH Ph), 6.17 (1H, CH Ph), 2.23, 2.21, 2.14, 2.10, 2.09 (15H, 5 CH₃).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 177.7 (C py o Ph), 172.5 (C py o Ph), 171.3 (C Ph), 171.3, 168.3, 166.3, 156.9 (4C, C py o Ph), 153.4 (CH py), 151.6 (CH py o Ph), 148.3 (CH py o Ph), 146.2, 143.2, 140.7 (3C, C-Ir), 139.1, 138.9 (2C, C py o Ph),

138.1, 137.8, 135.7, 134.4, (4C, CH py o Ph), 134.3 (CH Ph), 132.5 (C py o Ph), 132.1 (CH Ph), 129.6 (CH py o Ph), 128.9, 126.9 (2C, C py o Ph), 125.7, 125.3, 124.3, 121.7, 121.5, 121.0, 119.0, 118.7, 118.4 (9C, CH py o Ph), 20.3, 20.2, 19.9, 19.7, 18.3 (5C, CH₃).



Preparación de $(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}_2$ (14**).** A una disolución de **12** (600 mg, 0.67 mmol) en 10 mL de acetona, se añadió 2-(2-bromofenil)piridina (293 μL , 1.70 mmol). La suspensión resultante fue agitada durante 24

horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se formó un sólido amarillo muy insoluble, el cual fue lavado con dietil éter (3 x 5 mL) y secado a vacío. Rendimiento: 611 mg (80%).

Análisis elemental para $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_2$:

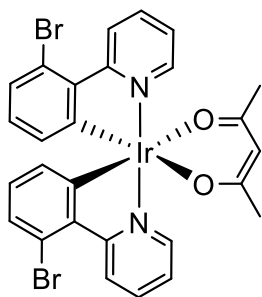
Calculado: C, 39.97; H, 3.71; N, 2.45

Obtenido: C, 40.06; H, 3.58, N, 2.99

MS MALDTI-TOF (DMSO, m/z):

Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{IrN}_2$ [$\text{M} - \text{IrCl}_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2$] $^+$: 658.9

Obtenido: 659.0



Preparación de Ir(acac){κ²-C,N-[C₆BrH₃-py]}₂ (16). El complejo **14** (350 mg, 0.307 mmol) se añadió a una disolución de acetilacetona (94.5 μL, 0.920 mmol) y KOH (101.3 mg, 1.535 mmol) en 12 mL de metanol. La suspensión resultante fue agitada durante 72 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo,

las aguas fueron decantadas y el sólido amarillo fue lavado con metanol (3 x 5 mL) y secado a vacío. Rendimiento: 215 mg (46%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X mediante evaporación lenta de una disolución concentrada del sólido en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para C₂₇H₂₁Br₂IrN₂O₂:

Calculado: C, 42.81; H, 2.79; N, 3.70

Obtenido: C, 42.78; H, 3.07; N, 3.59

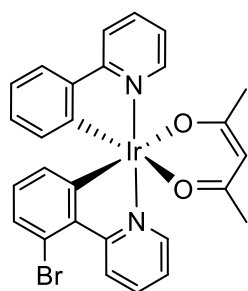
HR-MS (electrospray, *m/z*):

Calculado para C₂₇H₂₁Br₂IrN₂O₂ [M]⁺: 757.9566

Obtenido: 757.9555

IR (cm⁻¹): ν (C=O) 1582 (f), 1605 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.27 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.2, CH py), 8.53 (d, 2H, ³J_{H-H} = 6.4, CH py), 7.86 (t, 2H, ³J_{H-H} = 8.2, CH py), 7.27 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6.4, CH py), 7.13 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.7, CH Ph), 6.47 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.7, CH Ph), 6.13 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.4, CH Ph), 5.29 (s, 1H, acac-H), 1.79 (s, 6H, CH₃ acac). La baja solubilidad del sólido impidió la obtención del espectro de RMN de ¹³C {¹H}. De las aguas, después de una decantación, se separó Ir(acac)(η²-C₈H₁₄)₂ (**15**).



Preparación de $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{BrH}_3\text{-py]}\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}$ (**17**).

Se añadió 2-(2-bromofenil)piridina (312 μL , 1.83 mmol) a **12** (400 mg, 0.446 mmol) en 10 mL de 2-etoxietanol. La mezcla se agitó a reflujo (135°C) durante una noche dando una suspensión amarilla, la cual fue secada a vacío y el residuo fue tratado con dietil éter (3 x 5 mL) para conseguir 581 mg de un polvo amarillo muy insoluble. **MS** (MALDI-TOF; DMSO): m/z calculado para $[\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{IrN}_2]$ 658.9, obtenido: 658.4. Calculado para $[\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrIrN}_2]$: 579.0, obtenido: 579.1. Calculado para $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{IrN}_2]$: 501.0, obtenido: 501.1. Se preparó una disolución de acetilacetona (67.4 μL , 0.666 mmol) y KOH (44.0 mg, 0.666 mmol) en 2 mL de metanol, la cual se añadió a una suspensión del polvo amarillo en 15 mL de tetrahidrofurano. La mezcla se agitó a 60°C, durante 90 minutos, en un sistema cerrado. Después, se evaporó el disolvente a vacío y el residuo fue tratado con 15 mL de CH_2Cl_2 . La suspensión resultante fue filtrada por Celite para conseguir una disolución amarilla que fue evaporada casi a sequedad a vacío. La adición de 5 mL de pentano condujo a la precipitación de un sólido amarillo que fue lavado con 2 x 4 mL de pentano y secado a vacío. El sólido fue purificado por una columna cromatográfica de sílice usando tolueno-pentano-acetato de etilo (1-3-1) como eluyentes. Rendimiento: 180.6 mg (42%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BrIrN}_2\text{O}_2$:

Calculado: C, 47.79; H, 3.27; N, 4.13

Obtenido: C, 47.78, H, 3.66, N, 4.16

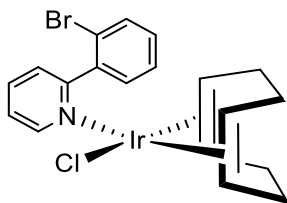
HR-MS (electrospray, m/z):

Calculado para $C_{22}H_{15}BrIrN_2$ [M-acac]⁺: 579.0027

Obtenido: 579.0032

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.26 (m, 1H, CH py), 8.61 (m, 1H, CH py), 8.43 (m, 1H, H py), 7.85 (m, 3H, CH py), 7.60 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.8; ⁴J_{H-H} = 1.4, CH Ph), 7.23 (m, 2H, CH py), 7.13 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.8, CH Ph), 6.87 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 7.5; ⁴J_{H-H} = 1.3, CH Ph), 6.70 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 7.4; ⁴J_{H-H} = 1.4, CH Ph), 6.46 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6, CH Ph), 6.26 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.5; ⁴J_{H-H} = 1.2, CH Ph), 6.12 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.5; ⁴J_{H-H} = 1.3, CH Ph), 5.29 (s, 1H, CH acac), 1.82 (s, 3H, CH₃ acac), 1.79 (s, 3H, CH₃ acac).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 185.4, 185.2 (C=O acac), 168.2, 167.2 (C py), 153.5 (C Ph), 149.0, 148.5 (CH py), 147.3, 145.4, 142.6 (C Ph), 137.8, 137.0 (CH py), 133.4, 132.9, 129.5, 129.3, 128.2, 124.4 (CH Ph), 123.8, 123.1, 122.4 (CH py), 121.5 (CH Ph), 119.5 (C-Br), 119.1 (CH py), 100.8 (CH acac), 28.8, 28.7 (CH₃ acac).

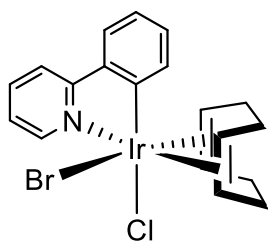


Preparación de $\text{IrCl}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\{\kappa^1\text{-N-[py-C}_6\text{BrH}_4]\}$ (19).

Un tubo de RMN con **13** (11.2 mg, 0.0167 mmol) y 0.5 mL de tolueno- d_8 fue congelado en un baño frío de CO_2 sólido e isopropanol para posteriormente añadir 2-(2-bromofenil)piridina (5.7 μL , 0.033 mmol). Pasados 30 minutos se observó la formación cuantitativa de **19**.

RMN de ^1H (400 MHz, tol- d_8 , 223K): δ 8.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, CH py), 8.46 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$, CH py), 7.24 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, CH Ph), 7.07 (m, 1H, CH py), 6.71 (m, 2H, CH Ph), 6.53 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, CH py), 6.25 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, CH Ph), 4.83 (m, 1H, =CH COD), 4.69 (m, 1H, =CH COD), 3.13 (m, 1H, =CH COD), 2.64 (m, 1H, =CH COD), 2.19 (m, 2H, CH_2 COD), 1.63 (m, 2H, CH_2 COD), 1.29 (m, 2H, CH_2 COD), 1.00 (m, 2H, CH_2 COD).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, tol- d_8 , 223K): δ 157.7 (C py), 150.4 (CH py), 139.6 (C Ph), 135.5 (CH py), 132.1 (CH Ph), 130.8 (CH Ph), 129.1 (CH py), 128.7 (CH py), 126.9 (CH Ph), 123.8 (CH Ph), 121.6 (C-Br Ph), 69.0, 67.4, 59.6, 54.3 (=CH COD), 33.4, 31.5, 30.9, 30.4 (CH_2 COD).



Preparación de IrClBr{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]}(η^4 -C₈H₁₂) (20). Se

añadió 2-(2-bromofenil)piridina (268.9 μ L, 1.56 mmol) a **13** (500 mg, 0.744 mmol) en 8 mL de acetona. La mezcla se agitó durante

2 horas para obtener una suspensión blanca. Las aguas incoloras

se decantaron y el sólido blanco fue lavado tres veces con 5 mL de dietil éter y secado a vacío. Rendimiento: 806 mg (90%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X por difusión lenta de dietil éter en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para C₁₉H₂₀BrClIrN:

Calculado: C, 40.04; H, 3.54; N, 2.46

Obtenido: C, 39.70; H, 3.43; N, 2.44

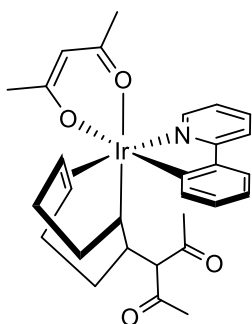
HR-MS (electrospray, *m/z*):

Calculado para C₁₉H₂₀BrIrN [M-Cl]⁺: 534.0391

Obtenido: 534.0387

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 10.10 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 6.2; ⁴J_{H-H} = 1.5; ⁵J_{H-H} = 0.7, CH py), 7.98(m, 3H, Ph), 7.83 (m, 2H, CH Ph + CH py), 7.47 (m, 1H, CH Ph), 7.30 (m, 2H, CH py), 5.69 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.9, =CH COD), 5.24 (m, 1H, =CH COD), 4.52 (td, 1H, ³J_{H-H} = 8.7, 4.6, =CH COD), 3.51 (m, 1H, CH₂ COD), 3.21 (m, 1H, =CH COD), 2.81-2.61 (m, 2H, CH₂ COD), 2.43 (m, 1H, CH₂ COD), 2.11 (m, 2H, CH₂ COD), 1.68-46 (m, 2H, CH₂ COD).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 165.2 (CN py), 149.7 (CH py), 143.1 (C Ph), 142.2 (Ir-C Ph), 139.3 (CH py), 135.3, 132.4, 125.31 (CH Ph), 124.8, 123.0 (CH py), 120.24 (CH Ph), 101.2, 91.8, 89.4, 87.9 (=CH COD), 34.1, 33.3, 29.2, 28.7 (CH₂ COD).



Preparación de Ir(acac){ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]}{ κ^1 -C, η^2 -[C₈H₁₂-C³-acac]} (21). Se añadió óxido de plata (87.1 mg, 0.376 mmol) a **20** (200 mg, 0.342 mmol) en 5 mL de acetilacetona. La mezcla se agitó durante 16 horas en ausencia de luz y, después, se llevó a sequedad a vacío. El residuo fue tratado con 15 mL de

diclorometano y la suspensión resultante fue filtrada por Celite para obtener una disolución amarillo-pálida, la cual fue concentrada casi a sequedad. La adición de 5 mL de pentano dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo pálido el cual se lavó tres veces con 5 mL de pentano y secado a vacío. Rendimiento: 160 mg (72%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para C₂₉H₃₄IrNO₄:

Calculado: C, 53.36; H, 5.25; N, 2.15

Obtenido: C, 53.33; H, 5.44; N, 2.33

HR-MS (electrospray, *m/z*):

Calculado para C₂₄H₂₇IrNO₂ [M-acac]⁺: 554.1666

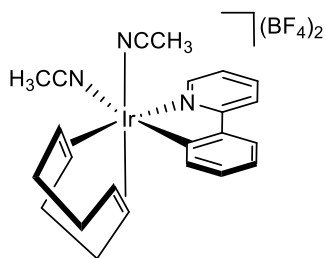
Obtenido: 554.1698

IR (cm⁻¹): ν (C=O) 1691 (f), 1584 (f), 1513 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.85 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.02, CH py), 7.96 (s, 1H, CH py), 7.93 (s, 1H, CH Ph), 7.76 (ddd, 1H, ³J_{H-H} = 8.4, 7.3; ⁴J_{H-H} = 1.6, CH py), 7.66 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.6, ⁴J_{H-H} = 1.8, CH Ph), 7.25 (m, 1H, CH py), 7.19 (m, 1H, CH Ph), 7.12 (m, 1H, CH Ph), 5.30 (s, 1H, CH acac), 5.05 (td, 1H, ³J_{H-H} = 9.1, 3.0, =CH COD), 4.58 (m, 1H, =CH COD), 3.59 (d, 1H, ³J_{H-H} = 11.3, CH acac COD), 2.90 (td, 1H, ³J_{H-H} = 11.6, 6.4, CCH COD), 2.24 (s, 3H, CH₃ acac), 2.05 (s, 3H, CH₃ acac COD), 1.63 (s, 3H,

CH₃ acac COD), 1.56 (s, 3H, CH₃ acac), 2.45-1.79 (m, 6H, CH₂ COD), 1.68-0.76 (m, 2H, CH₂ COD), 1.28 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.4, HC-Ir).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 205.2 (C=O acac COD), 204.8 (C=O acac COD), 187.1 (C=O acac), 183.2 (C=O acac), 165.6 (C py), 145.7 (CH py), 143.7 (C Ph), 143.0 (C-Ir), 137.8 (CH py), 135.6 (CH Ph), 130.4 (CH Ph), 124.5 (CH Ph), 122.6 (CH Ph), 122.0 (CH py), 119.5 (CH py), 101.0 (CH acac), 82.8, 77.4 (=CH COD), 73.4 (CH κ¹-acac-C) 39.5 (C=O κ¹-acac-C), 39.4 (CH COD), 30.3 (CH₃ acac COD), 30.1 (CH₃ acac), 29.5 (CH₃ acac COD) 28.5 (CH₂ COD), 28.4 (CH₃ acac), 27.4 (CH₂ COD), 27.1 (CH₂ COD) 10.5 (CH COD).



Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**).

A una suspensión de **20** (500 mg, 0.877 mmol) en 10 mL de acetonitrilo se le añadió tetrafluoroborato de plata (358.6 mg, 1.84 mmol). La disolución se agitó durante 48 horas en ausencia de luz. La suspensión resultante fue filtrada por Celite para obtener una disolución incolora, la cual se evaporó prácticamente a sequedad. La adición de 5 mL de dietil éter dio lugar a la precipitación de un sólido blanco el cual se lavó tres veces con 5 mL de dietil éter y se llevó a sequedad a vacío. Rendimiento: 458 mg (97%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X por difusión lenta de dietil éter en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{IrN}_3(\text{BF}_4)_2$:

Calculado: C, 38.89; H, 3.69; N, 5.92

Obtenido: C, 38.78; H, 3.97; N, 6.05

HR-MS (electrospray, m/z):

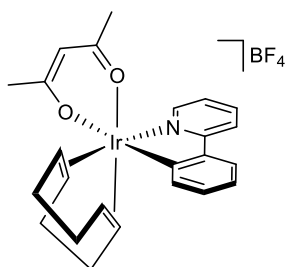
Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{IrN} [\text{M}-(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$: 454.1150

Obtenido: 454.1142

IR (cm^{-1}): ν (BF_4) 1050 (f), 1021 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.27 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, CH py), 8.09 (m, 2H, CH py), 7.89 (m, 2H, CH Ph), 7.69 (m, 1H, CH py) 7.58 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$, CH Ph), 7.51 (m, 1H, CH Ph), 6.50 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, =CH COD), 5.86 (q, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, =CH COD), 5.44 (m, 1H, =CH COD), 3.91 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, =CH COD), 2.99 (s, 3H, CH_3CN), 3.23-2.72 (m, 6H, CH_2 COD), 2.41 (s, 3H, CH_3CN), 2.36-2.17 (m, 2H, CH_2 COD).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 163.4 (C py), 151.1 (CH py), 142.0 (CH py), 134.8 (CH Ph), 133.9 (CH Ph), 131.6 (C Ph), 127.7 (CH Ph), 126.8 (CH py), 126.6 (CH py), 123.0 (C py), 121.6 (CH Ph), 109.3, 99.7, 98.9, 91.8 (=CH COD), 33.9, 32.0, 28.1, 27.6 (CH_2 COD), 30.1, 30.0 (CH_3CN), 5.2, 4.3 (CH_3CN).



Preparación de $[\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py}\}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$

(23). El complejo **22** (1000 mg, 1.41 mmol) se añadió a una disolución de acetilacetona (146 μL , 1.42 mmol) y KOH (95 mg, 1.42 mmol) en 15 mL de metanol. La mezcla se agitó a 40°C

durante 14 horas y el disolvente se evaporó a vacío. El residuo fue tratado con 15 mL de diclorometano y la suspensión resultante fue filtrada por Celite. La disolución amarilla obtenida de esta forma fue concentrada a vacío casi a sequedad y se le añadió 5 mL de éter dietílico para precipitar un sólido amarillo-pálido que fue lavado con más dietil éter (3 x 5 mL) y secado a vacío. Rendimiento: 806.8 mg (87%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X por difusión lenta de dietil éter en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{IrNO}_2(\text{BF}_4)$:

Calculado: C, 45.01; H, 4.25; N, 2.19

Obtenido: C, 45.13, H, 4.59, N, 2.05

HR-MS (electrospray, m/z):

Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{IrNO}_2 [\text{M}]^+$: 554.1666

Obtenido: 554.1699

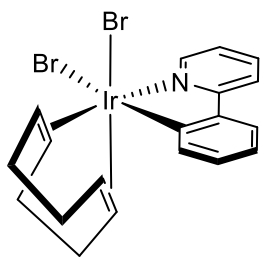
IR (cm^{-1}): ν (BF_4) 1049 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.47 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$; $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$; $^5J_{\text{H-H}} = 0.8$, CH py), 8.10 (m, 1H, CH Ph), 8.03 (m, 1H, CH py), 7.87 (m, 3H, CH Ph), 7.49 (m, 2H, CH py), 5.55 (s, 1H, CH acac), 5.47 (m, 1H, =CH COD), 4.86 (m, 1H, =CH COD), 3.92 (m, 1H, =CH COD), 2.96 (m, 1H, =CH COD), 2.75 (m, 3H, CH_2 COD), 2.42 (s, 3H, acac), 2.30 (m, 3H, CH_2 COD), 1.80 (m, 2H, CH_2 COD), 1.66 (s, 3H, CH_3 acac).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 187.7 (C=O acac), 186.4 (C=O acac), 164.5 (C py), 150.5 (C Ph), 145.2 (CH py), 142.2 (C Ph), 141.5 (CH py), 134.4 (CH Ph) 132.9 (CH py), 126.8 (CH py) 125.4 (CH Ph) 124.5 (CH Ph) 121.4 (CH Ph), 101.9 (CH acac), 96.9, 92.5, 87.5, 85.6 (=CH COD), 34.8, 34.2, 29.6, 28.2 (CH_2 COD), 29.0, 27.7 (CH_3 acac).

Reacción de 23 con acetilacetona. Se añadió el complejo **23** (25 mg, 0.039 mmol) a una disolución de KOH (12.9 mg, 0.195 mmol) y acetilacetona (40.0 μ L, 0.390 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y se secó a vacío. El residuo fue tratado con 15 mL de diclorometano. La suspensión amarilla resultante fue filtrada por Celite. La disolución amarilla obtenida se evaporó casi a sequedad y la adición de 5 mL de pentano dio lugar a **21**, el cual fue lavado 3 veces con 5 mL de pentano y secado a vacío. Rendimiento: 21.2 mg (83%).

Reacción de 13 con 2-(2-bromofenil)piridina en 2-etoxietanol. A una disolución de **13** (200 mg, 0.298 mmol) en 8 mL de 2-etoxietanol se le añadió 2-(2-bromofenil)piridina (210.3 μ L, 1.22 mmol). La suspensión resultante se agitó a 135°C durante 16 horas y, después, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se secó a vacío y se lavó con metanol (3 x 5 mL). El sólido amarillo que se obtuvo fue tratado con 2 x 5 mL de diclorometano para conseguir una suspensión amarilla. El sólido (21.4 mg), se separó por decantación y fue tratado con acetilacetona para obtener **17** (<6%). La disolución sobrenadante se filtró por Celite y se concentró a vacío. La adición de pentano (5 mL) dio lugar a un sólido blanco (113.7 mg) que fue caracterizado como una mezcla 1.3:1 de **20** (19%) y **24** (14%) por espectroscopía de RMN.



Preparación de $\text{IrBr}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (24**).**

A una suspensión de **13** (500 mg, 0.744 mmol) en 20 mL de acetona se añadió tetrafluoroborato de plata (303.7 mg, 1.56 mmol). La suspensión se agitó durante una hora en ausencia de luz. La suspensión resultante se filtró por Celite para obtener una disolución naranja, que fue tratada con 2-(2-bromofenil)piridina (525 μL , 3.05 mmol). Después de una hora a temperatura ambiente, se forma una suspensión blanca. Las aguas se decantaron y el sólido blanco se lavó con metanol (3 x 5 mL). Rendimiento: 304.2 mg (37%).

Análisis elemental para $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{IrN}$:

Calculado: C, 37.34; H, 3.28; N, 2.28

Obtenido: C, 37.68; H, 3.25; N, 2.55

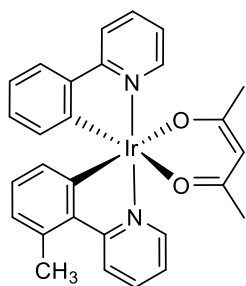
HR-MS (electrospray, m/z)

Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrIrN}$ $[\text{M-Br}]^+$: 534.0373

Obtenido: 534.0391

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 10.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$, CH py), 8.01 (m, 1H, CH Ph), 7.97 (m, 1H, CH py), 7.83 (m, 2H, CH Ph + CH py), 7.48 (m, 1H, CH Ph), 7.31 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0, 7.1$; $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, CH Ph), 7.25 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6, 6.2$; $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$, CH py), 5.80 (m, 1H, =CH COD), 5.17 (q, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, =CH COD), 4.64 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6, ^4J_{\text{H-H}} = 4.4$, =CH COD), 3.62 (tt, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.8, ^4J_{\text{H-H}} = 7.1$, CH_2 COD), 3.14 (m, 1H, =CH COD), 2.74 (td, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.5, ^4J_{\text{H-H}} = 8.5$, CH_2 COD), 2.14 (m, 2H, CH_2 COD), 1.65 (m, 2H, CH_2 COD).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 171.1 (C, py), 162.3 (C, Ph), 152.3 (CH, py), 143.9 (C, Ph), 139.2 (CH, Ph), 134.9 (CH, Ph), 132.5 (CH, Ph), 125.3 (CH, py), 124.9 (CH, Ph), 123.4 (CH, py), 120.4 (CH, py), 99.0, 90.8, 87.5, 85.2 (=CH, COD), 35.5, 33.7, 30.0, 28.2 (CH_2 COD).



Preparación de Ir(acac){ κ^2 -C,N-[C₆(CH₃)H₃-py]}{ κ^2 -C,N-[C₆H₄-py]} (25).

Se añadió 2-(2-bromofenil)piridina (61.0 μ L, 0.365 mmol) a **12** (80 mg, 0.089 mmol), en 5 mL de 2-etoxietanol. La mezcla se agitó a reflujo (135°C) durante 16 horas dando una suspensión amarilla, la cual fue secada a vacío. Se añadió una disolución de acetilacetona (18.3 μ L, 0.178 mmol) y KOH (11.8 mg, 0.178 mmol) en 2 mL de metanol al residuo disuelto en 10 mL de THF. La mezcla se agitó a 60°C, durante 90 minutos, en un sistema cerrado. Después, la suspensión se llevó a sequedad a vacío y el residuo se trató con 15 mL de diclorometano. La suspensión resultante se filtró por Celite para obtener una disolución amarilla, la cual se secó a vacío. El residuo se disolvió en 6 mL de tolueno y se le añadió ácido metilborónico (42.6 mg, 0.712 mmol), fosfato de potasio (151.1 mg, 0.712 mmol), trifenilfosfina (9.34, 0.0356) y acetato de paladio (4.0 mg, 0.0178 mmol). La mezcla se agitó a 90°C en ausencia de luz durante 24 horas en un sistema cerrado. Después, la suspensión se llevó a sequedad a vacío y el residuo se trató con 15 mL de diclorometano. La suspensión resultante se filtró por Celite para obtener una disolución roja oscura, que fue evaporada a vacío casi a sequedad. La adición de 5 mL de pentano dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo, el cual fue lavado un par de veces con 4 mL de pentano y secado a vacío. El sólido fue purificado por una columna cromatográfica de sílice usando tolueno-pentano-acetato de etilo (1-3-1) como eluyentes. Rendimiento: 63.6 mg (58%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del sólido en diclorometano a 4°C, usando sulfuro de 5-terbutil-4-hidroxi-2-metilfenilo para facilitar la cristalización mediante formaciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Análisis elemental para $C_{28}H_{25}IrN_2O_2$:

Calculado: C, 54.80; H, 4.11; N, 4.56

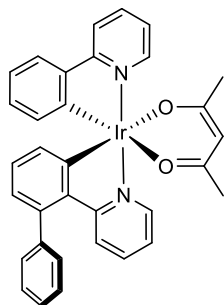
Obtenido: C, 55.16; H, 4.33; N, 4.26

HR-MS (electrospray, m/z):Calculado para $C_{23}H_{18}IrN_2$ [M-acac]⁺: 515.1094

Obtenido: 515.1082

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.63 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5.8$, CH py), 8.47 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5.8$, CH py), 8.17 (s, 1H, CH py), 8.15 (s, 1H, CH py), 7.88 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.6$, CH Ph), 7.78 (m, 2H, CH py), 7.58 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.6$, CH Ph), 7.19 (m, 2H, CH py), 6.85 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7.6$, CH Ph), 6.66 (m, 2H, CH Ph), 6.53 (m, 1H, CH Ph), 6.14 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 8.2$, CH Ph), 5.28 (s, 1H, CH acac), 2.72 (s, 3H, CH_3), 1.80 (s, 3H, CH_3 acac), 1.79 (s, 3H, CH_3 acac).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 185.1 (2C, C=O acac), 169.1 (C-C py), 168.4 (C-C py), 150.0 (C-Ir Ph), 149.0, 148.5 (CH py), 148.2 (C-C Ph), 145.6 (C-Ir Ph), 144.1 (C-C Ph), 137.5, 137.2 (CH py), 136.4 (C- CH_3 py), 133.4, 131.6, 129.1, 128.4, 125.9, 124.2 (CH Ph), 123.0, 122.2, 121.6 (CH py), 121.1, 119.0 (CH Ph), 100.7 (CH acac), 28.7 (2C, CH_3 acac), 24.0 (C- CH_3).



Preparación de $\text{Ir}(\text{acac})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}$ (26).

Se añadió 2-(2-bromofenil)piridina (46.0 μL , 0.275 mmol) a **12** (60 mg, 0.067 mmol), en 5 mL de 2-etoxietanol. La mezcla se agitó a reflujo (135°C) durante 16 horas dando una suspensión amarilla, la cual fue secada a vacío. Se añadió una disolución de acetilacetona (13.8 μL , 0.134 mmol) y KOH (8.8 mg, 0.134 mmol) en 2 mL de metanol al residuo disuelto en 10 mL de THF. La mezcla se agitó a 60°C, durante 90 minutos, en un sistema cerrado. Después, la suspensión se llevó a sequedad a vacío y el residuo se trató con 15 mL de diclorometano. La suspensión resultante se filtró por Celite para obtener una disolución amarilla, la cual se secó a vacío. El residuo se disolvió en 6 mL de tolueno y se le añadió ácido fenilborónico (65.4 mg, 0.536 mmol), fosfato de potasio (113.8 mg, 0.536 mmol), trifenilfosfina (14.1, 0.0536) y acetato de paladio (3.0 mg, 0.0134 mmol). La mezcla se agitó a 90°C en ausencia de luz durante 24 horas en un sistema cerrado. Después, la suspensión se llevó a sequedad a vacío y el residuo se trató con 15 mL de diclorometano. La suspensión resultante se filtró por Celite para obtener una disolución roja oscura, que fue evaporada a vacío casi a sequedad. La adición de 5 mL de pentano dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que fue lavado 2 veces con 4 mL de pentano y secado a vacío. El sólido fue purificado por una columna cromatográfica de sílice usando tolueno-pentano (9-1) como eluyentes. Rendimiento: 56 mg (62%).

Se hicieron crecer cristales aptos para la difracción de rayos-X mediante la evaporación lenta de una disolución concentrada del sólido en metanol a 4°C.

Análisis elemental para $C_{33}H_{27}IrN_2O_2$:

Calculado: C, 58.65; H, 4.03; N, 4.15

Obtenido: C, 59.02; H, 4.37; N, 4.05

HR-MS (electrospray, m/z):Calculado para $C_{28}H_{20}IrN_2$ [M-acac]⁺: 577.1251

Obtenido: 577.1282

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.53 (m, 1H, CH py), 8.51 (m, 1H, CH py), 7.91 (m, 1H, CH Ph), 7.80 (m, 1H, CH py), 7.62 (dd, 1H, $^3J_{H-H}=7.7$, $^4J_{H-H}=1.1$, CH Ph), 7.53-7.10 (m, 3H CH py + 4H CH Ph), 7.03 (ddd, 1H, $^3J_{H-H}=7.3$, $^4J_{H-H}=5.7$, $^5J_{H-H}=1.4$, CH py), 6.88 (td, 1H, $^3J_{H-H}=7.7$, $^4J_{H-H}=1.1$, CH Ph), 6.82 (m, 1H, CH Ph), 6.72 (td, 1H, $^3J_{H-H}=7.7$, $^4J_{H-H}=1.1$, CH Ph), 6.66 (d, 1H, $^3J_{H-H}=1.1$, CH Ph), 6.64 (s, 1H, CH Ph), 6.25 (m, 1H, CH Ph), 6.19 (m, 1H, CH py), 5.30 (s, 1H, CH acac), 1.86 (s, 3H, CH_3 acac), 1.80 (s, 3H, CH_3 acac).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 185.3 (C=O acac), 185.2 (C=O acac), 168.6 (C-C py), 168.5 (C-C py), 150.24 (C-Ir Ph), 148.7 (2C, CH py), 148.1 (C-C Ph), 145.7 (C-Ir Ph), 143.4 (C-C Ph), 142.8 (C-C Ph), 141.8 (C-C Ph), 137.6 (CH py), 136.3 (CH py), 133.5 (CH py), 132.8 (CH Ph), 129.7-128.9 (5C, CH Ar), 127.8 (CH Ph), 127.6 (CH Ar), 125.0 (CH Ph), 124.4 (CH Ph), 123.4 (CH Ph), 122.3 (CH Ph), 121.8 (CH py), 121.3 (CH Ph), 119.1 (CH Ph), 100.8 (CH acac), 28.8 (CH_3 acac), 28.7 (CH_3 acac).

REFERENCIAS

- (1) Braslavsky, S. E. Glossary of Terms Used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.*, **2007**, *79*, 293-465.
- (2) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- (3) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Science, 2006.
- (4) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Phosphorescent Materials for Application to Organic Light Emitting Devices. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 2095-2106.
- (5) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. High-Efficiency Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Using a Phosphorescent Sensitizer. *Nature*, **2000**, *403*, 750-753.
- (6) (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. Contemporary Progresses on Neutral, Highly Emissive Os(II) and Ru(II) Complexes. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1421-1431. (b) Gareth Williams, J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. Optimising the Luminescence of Platinum(II) Complexes and Their Application in Organic Light Emitting Devices (OLEDs). *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 2596-2611. (c) Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(III) Complex Systems. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4418-4441. (d) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Light-Emitting Devices Based on Organometallic Platinum Complexes as Emitters. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2401-2425. (e) Mauro, M.; Aliprandi, A.; Septiadi, D.; Kehr, N. S.; De Cola, L. When Self-Assembly Meets Biology: Luminescent Platinum Complexes for Imaging Applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4144-4166. (f) Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K. Design, Synthesis, and Applications of Highly Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes. *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, 1210-1245. (g) Li, T.-Y.; Wu, J.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. Rational Design of Phosphorescent Iridium(III) Complexes for Emission Color Tunability and Their Applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *374*, 55-92.

- (7) Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press, 1992.
- (8) You, Y.; Park, S. Y. Phosphorescent Iridium(III) Complexes: Toward High Phosphorescence Quantum Efficiency through Ligand Control. *Dalton Trans.*, **2009**, 1267-1282.
- (9) (a) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. Coordination Complexes Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence: Evaluation of Their Suitability as Triplet Emitters in Organic Light Emitting Diodes. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2093-2126. (b) You, Y.; Nam, W. Photofunctional Triplet Excited States of Cyclometalated Ir(III) Complexes: Beyond Electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7061-7084.
- (10) (a) Lowry, M. S.; Hudson, W. R.; Pascal, R. A.; Bernhard, S. Accelerated Luminophore Discovery through Combinatorial Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14129-14135. (b) Hwang, F.-M.; Chen, H.-Y.; Chen, P.-S.; Liu, C.-S.; Chi, Y.; Shu, C.-F.; Wu, F.-I.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. Iridium(III) Complexes with Orthometalated Quinoxaline Ligands: Subtle Tuning of Emission to the Saturated Red Color. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1344-1353.
- (11) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, 1991.
- (12) Powell, B. J. Theories of Phosphorescence in Organo-Transition Metal Complexes – from Relativistic Effects to Simple Models and Design Principles for Organic Light-Emitting Diodes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *295*, 46-79.
- (13) (a) Finkenzeller, W. J.; Yersin, H. Emission of Ir(ppy)₃. Temperature Dependence, Decay Dynamics, and Magnetic Field Properties. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *377*, 299-305. (b) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. Relativistic Study on Emission Mechanism in Tris(2-Phenylpyridine)Iridium. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903.

- (14) (a) Schaffner-Hamann, C.; von Zelewsky, A.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Muller, G.; Riehl, J. P.; Neels, A. Diastereoselective Formation of Chiral Tris-Cyclometalated Iridium (III) Complexes: Characterization and Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9339-9348. (b) Yersin, H. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. *Topics in Current Chemistry*, **2004**, *241*, 1-26.
- (15) (a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4304-4312. (b) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12971-12979.
- (16) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. Cationic Bis-Cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8723-8732.
- (17) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. Discovery and High-Throughput Screening of Heteroleptic Iridium Complexes for Photoinduced Hydrogen Production. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7502-7510.
- (18) (a) Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. New, Efficient Electroluminescent Materials Based on Organometallic Ir Complexes. *Chem. Commun.*, **2001**, 1494-1495. (b) Lo, K. K.-W.; Chung, C.-K.; Lee, T. K.-M.; Lui,

- L.-H.; Tsang, K. H.-K.; Zhu, N. New Luminescent Cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes as Biological Labeling Reagents. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6886-6897. (c)
- Tsuzuki, T.; Shirasawa, N.; Suzuki, T.; Tokito, S. Color Tunable Organic Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1455-1458. (d)
- Nazeeruddin, M. K.; Wehgh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M. Efficient Green-Blue-Light-Emitting Cationic Iridium Complex for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9245-9250. (e)
- Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. Blue Emitting Iridium Complexes: Synthesis, Photophysics and Phosphorescent Devices. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1161-1170. (f)
- De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Controlling Phosphorescence Color and Quantum Yields in Cationic Iridium Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5989-6001. (g)
- Yook, K. S.; Jeon, S. O.; Joo, C. W.; Lee, J. Y. High Efficiency Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron.*, **2009**, *10*, 170-173. (h)
- Jeon, S. O.; Jang, S. E.; Son, H. S.; Lee, J. Y. External Quantum Efficiency above 20% in Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1436-1441. (i)
- Kozhevnikov, V. N.; Dahms, K.; Bryce, M. R. Nucleophilic Substitution of Fluorine Atoms in 2,6-Difluoro-3-(Pyridin-2-Yl)Benzonitrile Leading to Soluble Blue-Emitting Cyclometalated Ir(III) Complexes. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 5143-5148. (j)
- Ladouceur, S.; Swanick, K. N.; Gallagher-Duval, S.; Ding, Z.; Zysman-Colman, E. Strongly Blue Luminescent Cationic Iridium(III) Complexes with an Electron-Rich Ancillary Ligand: Evaluation of Their Optoelectronic and Electrochemiluminescence Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 5329-5343. (k)
- Zanoni, K. P. S.; Kariyazaki, B. K.; Ito, A.;

Brenneman, M. K.; Meyer, T. J.; Murakami Iha, N. Y. Blue-Green Iridium(III) Emitter and Comprehensive Photophysical Elucidation of Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 4089-4099.

(19) (a) Okada, S.; Okinaka, K.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Hashimoto, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Tsuboyama, A.; Takiguchi, T.; Ueno, K. Substituent Effects of Iridium Complexes for Highly Efficient Red OLEDs. *Dalton Trans.*, **2005**, 1583-1590.

(b) Hee Rho, H.; Hwan Park, Y.; Hee Lee, Y.; Gill Park, N.; Ha, Y.; Sik Kim, Y. Synthesis and Photophysical Studies of Iridium Complexes of Fluorinated Phenylisoquinolines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *444*, 145-155.

(20) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Application of the Energy Gap Law to Nonradiative, Excited-State Decay. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 952-957.

(21) (a) Laskar, I. R.; Chen, T.-M. Tuning of Wavelengths: Synthesis and Photophysical Studies of Iridium Complexes and Their Applications in Organic Light Emitting Devices. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 111-117. (b) Coppo, P.; Plummer, E. A.; De Cola, L. Tuning Iridium(III) Phenylpyridine Complexes in the "Almost Blue" Region. *Chem. Commun.*, **2004**, 1774-1775. (c) Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5712-5719.

(22) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. Lessons Learned in Tuning the Optoelectronic Properties of Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 807-826.

(23) (a) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M. Highly Phosphorescence Iridium Complexes and Their Application in Organic Light-Emitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8790-8797. (b) Flamigni,

L.; Barbieri, A.; Sabatani, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. *Topics in Current Chemistry*, **2007**, *281*, 143-203.

(24) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704-1711.

(25) (a) Edkins, R. M.; Wriglesworth, A.; Fucke, K.; Bettington, S. L.; Beeby, A. The Synthesis and Photophysics of Tris-Heteroleptic Cyclometalated Iridium Complexes. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9672-9678. (b) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Acid-Induced Degradation of Phosphorescent Dopants for OLEDs and Its Application to the Synthesis of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Bis-Cyclometalated Complexes. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 215-224. (c) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Graff, B.; Xiao, P.; Gigmes, D.; Lalevée, J.; Mayer, C. R. Tris-Cyclometalated iridium(III) Complexes with Three Different Ligands: A New Example with 2-(2,4-Difluorophenyl)Pyridine-Based Complex. *Helv. Chim. Acta*, **2014**, *97*, 939-956. (d) Xu, X.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, C.; Wong, W.-Y. Tris-Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Ambipolar or Electron Injection/Transport Features for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices. *Chem. Asian J.*, **2015**, *10*, 252-262.

(26) Zysman-Colman, E. *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; John Wiley & Sons Ltd, 2017.

(27) (a) Kwon, T.-H.; Cho, H. S.; Kim, M. K.; Kim, J.-W.; Kim, J.-J.; Lee, K. H.; Park, S. J.; Shin, I.-S.; Kim, H.; Shin, D. M.; Chung, Y. K.; Hong, J.-I. Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes through Modification of Phenylpyrazole Derivatives and Ancillary Ligand Based on ab Initio Calculations. *Organometallics*, **2005**, *24*, 1578-

1585. (b) You, Y.; Park, S. Y. Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12438-12439. (c) You, Y.; Kim, K. S.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Park, S. Y. Direct Spectroscopic Observation of Interligand Energy Transfer in Cyclometalated Heteroleptic Iridium(III) Complexes: A Strategy for Phosphorescence Color Tuning and White Light Generation. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 4052-4060.
- (28) Dedeian, K.; Shi, J.; Shepherd, N.; Forsythe, E.; Morton, D. C. Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4445-4447.
- (29) Hay, P. J. Theoretical Studies of the Ground and Excited Electronic States in Cyclometalated Phenylpyridine Ir(III) Complexes Using Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1634-1641.
- (30) (a) Duan, Y.-C.; Wu, Y.; Ren, X.-Y.; Zhao, L.; Geng, Y.; Zhang, M.; Sun, G.-Y.; Su, Z.-M. From Blue to Full Color – Theoretical Design and Characterization of a Series of Ir(III) Complexes Containing Azoline Ligand with Potential Application in OLEDs. *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 11491-11502. (b) Benjamin, H.; Liang, J.; Liu, Y.; Geng, Y.; Liu, X.; Zhu, D.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. Color Tuning of Efficient Electroluminescence in the Blue and Green Regions Using Heteroleptic Iridium Complexes with 2-Phenoxyoxazole Ancillary Ligands. *Organometallics*, **2017**, *36*, 1810-1821. (c) Davidson, R.; Hsu, Y.-T.; Bhagani, C.; Yufit, D.; Beeby, A. Exploring the Chemistry and Photophysics of Substituted Picolinate Positional Isomers in Iridium(III) Bisphenylpyridine Complexes. *Organometallics*, **2017**, *36*, 2727-2735. (d) Sarma, M.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Wong, K.-T. Anomalously Long-Lasting Blue PhOLED Featuring Phenyl-Pyrimidine Cyclometalated

Iridium Emitter. *Chem*, **2017**, *3*, 461-476. (e) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, M. K.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 10198-10207. (f) Benjamin, H.; Zheng, Y.; Kozhevnikov, V. N.; Siddle, J. S.; O'Driscoll, L. J.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Griffiths, G. C.; Dias, F. B.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Unusual Dual-Emissive Heteroleptic Iridium Complexes Incorporating TADF Cyclometalating Ligands. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 2190-2208.

(31) (a) Tordera, D.; Delgado, M.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Frey, J.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. Stable Green Electroluminescence from an Iridium Tris-Heteroleptic Ionic Complex. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1896-1903. (b) Xu, X.; Guo, H.; Zhao, J.; Liu, B.; Yang, X.; Zhou, G.; Wu, Z. Asymmetric Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a 9-Phenyl-9-Phosphafluorene Oxide Moiety with Enhanced Charge Carrier Injection/Transporting Properties for Highly Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 8556-8569. (c) Dang, W.; Yang, X.; Feng, Z.; Sun, Y.; Zhong, D.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W.-Y. Asymmetric Tris-Heteroleptic iridium(III) Complexes Containing Three Different 2-Phenylpyridine-Type Ligands: A New Strategy for Improving the Electroluminescence Ability of Phosphorescent Emitters. *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, *6*, 9453-9464.

(32) (a) Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Aoki, S. Design and Synthesis of Tris-Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Consisting of Three Different Nonsymmetric Ligands Based on Ligand-Selective Electrophilic Reactions Via Interligand HOMO Hopping Phenomena. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 886-899. (b) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Itoh, T.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Efficient Synthesis of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Based on the Zn²⁺-Promoted Degradation of Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 812-

833. (c) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kazama, A.; Yoza, K.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Stereospecific Synthesis of Tris-Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes Via Different Heteroleptic Halogen-Bridged Iridium(III) Dimers and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 4571-4589.
- (33) Cudré, Y.; de Carvalho, F. F.; Burgess, G. R.; Male, L.; Pope, S. J. A.; Tavernelli, I.; Baranoff, E. Tris-Heteroleptic Iridium Complexes Based on Cyclometalated Ligands with Different Cores. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 11565-11576.
- (34) Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martín, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 10744-10760.
- (35) (a) Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C',N,N'-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 12286-12294. (b) Adamovich, V.; Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Pseudo-Tris(Heteroleptic) Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing a Dianionic C,N,C',N'-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 11347-11363.
- (36) (a) Davies, H. M. L.; Morton, D. Recent Advances in C–H Functionalization. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 343-350. (b) Hartwig, J. F.; Larsen, M. A. Undirected, Homogeneous C–H Bond Functionalization: Challenges and Opportunities. *ACS Cent. Sci.*, **2016**, *2*, 281-292. (c) Dixneuf, P. H.; Doucet, H. C-H Bond Activation and Catalytic Functionalization I. *Top. Organomet. Chem.*, **2016**, 217-258. (d) Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. C–H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Cent. Sci.*, **2021**, *7*, 245-261.

(37) (a) Corbet, J.-P.; Mignani, G. Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 2651-2710. (b) Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5062-5085. (c) Campeau, L.-C.; Hazari, N. Cross-Coupling and Related Reactions: Connecting Past Success to the Development of New Reactions for the Future. *Organometallics*, **2019**, *38*, 3-35. (d) Kadu, B. S. Suzuki–Miyaura Cross Coupling Reaction: Recent Advancements in Catalysis and Organic Synthesis. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 1186-1221.

(38) (a) Petrone, D. A.; Ye, J.; Lautens, M. Modern Transition-Metal-Catalyzed Carbon-Halogen Bond Formation. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8003-8104. (b) Lied, F.; Patra, T.; Glorius, F. Group 9 Transition Metal-Catalyzed C–H Halogenations. *Isr. J. Chem.*, **2017**, *57*, 945-952. (c) Das, R.; Kapur, M. Transition-Metal-Catalyzed Site-Selective C–H Halogenation Reactions. *Asian J. Org. Chem.*, **2018**, *7*, 1524-1541.

(39) Saikia, I.; Borah, A. J.; Phukan, P. Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 6837-7042.

(40) (a) Wang, B.-Y.; Karikachery, A. R.; Li, Y.; Singh, A.; Lee, H. B.; Sun, W.; Sharp, P. R. Remarkable Bromination and Blue Emission of 9-Anthracenyl Pt(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3150-3151. (b) Karikachery, A. R.; Masjedi, M.; Sharp, P. R. Thermal and Photochemical Ring-Bromination in Naphthyl-, Naphthdiyl-, and Dicarboximideperyl-Platinum Complexes. *Organometallics*, **2015**, *34*, 1635-1642.

(41) Koval, I. V. N-Halo Reagents. N-Halosuccinimides in Organic Synthesis and in Chemistry of Natural Compounds. *Russ. J. Org. Chem.*, **2002**, *38*, 301-337.

- (42) Warratz, S.; Burns, D. J.; Zhu, C.; Korvorapun, K.; Rogge, T.; Scholz, J.; Jooss, C.; Gelman, D.; Ackermann, L. *meta*-C–H Bromination on Purine Bases by Heterogeneous Ruthenium Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1557-1560.
- (43) Yu, Q.; Hu, L. a.; Wang, Y.; Zheng, S.; Huang, J. Directed *meta*-Selective Bromination of Arenes with Ruthenium Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 15284-15288.
- (44) Aoki, S.; Matsuo, Y.; Ogura, S.; Ohwada, H.; Hisamatsu, Y.; Moromizato, S.; Shiro, M.; Kitamura, M. Regioselective Aromatic Substitution Reactions of Cyclometalated Ir(III) Complexes: Synthesis and Photochemical Properties of Substituted Ir(III) Complexes That Exhibit Blue, Green, and Red Color Luminescence Emission. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 806-818.
- (45) (a) Clark, A. M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J. Electrophilic Substitution Reactions at the Phenyl Ring of the Chelated 2-(2'-Pyridyl)Phenyl Ligand Bound to Ruthenium(II) or Osmium(II). *Organometallics*, **1999**, *18*, 2813-2820. (b) Cheung, K.-M.; Zhang, Q.-F.; Chan, K.-W.; Lam, M. H. W.; Williams, I. D.; Leung, W.-H. Direct Functionalization of the Cyclometalated 2-(2'-Pyridyl)Phenyl Ligand Bound to Iridium(III). *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2913-2921. (c) Gagliardo, M.; Snelders, D. J. M.; Chase, P. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. Organic Transformations on σ -Aryl Organometallic Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8558-8573. (d) Clark, G. R.; Johns, P. M.; Roper, W. R.; Wright, L. J. A Stable Iridabenzene Formed from an Iridacyclopentadiene Where the Additional Ring-Carbon Atom Is Derived from a Thiocarbonyl Ligand. *Organometallics*, **2008**, *27*, 451-454. (e) Clark, G. R.; Johns, P. M.; Roper, W. R.; Söhnle, T.; Wright, L. J. Regioselective Mono-, Di-, and Trifunctionalization of Iridabenzofurans through Electrophilic Substitution Reactions. *Organometallics*, **2011**, *30*, 129-138.

(46) (a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440. (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483.

(47) Magano, J.; Dunetz, J. R. Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Couplings for the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2177-2250.

(48) Devendar, P.; Qu, R.-Y.; Kang, W.-M.; He, B.; Yang, G.-F. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Powerful Tool for the Synthesis of Agrochemicals. *J. Agr. Food Chem.*, **2018**, *66*, 8914-8934.

(49) Torborg, C.; Beller, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 3027-3043.

(50) (a) Deore, P. S.; Argade, N. P. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Halomaleic Anhydrides and Halomaleimides: Synthesis of Structurally Interesting and Biologically Important Natural and Unnatural Products. *Synthesis*, **2014**, *46*, 281-289. (b) Taheri Kal Koshvandi, A.; Heravi, M. M.; Momeni, T. Current Applications of Suzuki–Miyaura Coupling Reaction in the Total Synthesis of Natural Products: An Update. *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, *32*, e4210.

(51) (a) Sun, P.; Lu, X.; Fan, Q.; Zhang, Z.; Song, W.; Li, B.; Huang, L.; Peng, J.; Huang, W. Water-Soluble Iridium(III)-Containing Conjugated Polyelectrolytes with Weakened Energy Transfer Properties for Multicolor Protein Sensing Applications. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 8763-8770. (b) Xu, S.; Kim, E. H.; Wei, A.; Negishi, E.-i. Pd- and Ni-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Organic Electronic Materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, *15*, 044201. (c) He, K.; Wang, X.; Yu, J.; Jiang,

- H.; Xie, G.; Tan, H.; Liu, Y.; Ma, D.; Wang, Y.; Zhu, W. Synthesis and Optoelectronic Properties of Novel Fluorene-Bridged Dinuclear Cyclometalated Iridium (III) Complex with a-D-a Framework in the Single-Emissive-Layer Woleds. *Org. Electron.*, **2014**, *15*, 2942-2949. (d) Huang, Z.; Liu, B.; He, Y.; Yan, X. G.; Yang, X. L.; Xu, X. B.; Zhou, G. J.; Ren, Y. X.; Wu, Z. X. Facilitating Triplet Energy-Transfer in Polymetallayne-Based Phosphorescent Polymers with iridium(III) Units and the Great Potential in Achieving High Electroluminescent Performances. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *794*, 1-10.
- (52) (a) Schulz, G. L.; Holdcroft, S. Conjugated Polymers Bearing Iridium Complexes for Triplet Photovoltaic Devices. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 5351-5355. (b) Yan, Q.; Yue, K.; Yu, C.; Zhao, D. Oligo- and Polyfluorene-Tethered *Fac*-Ir(ppy)₃: Substitution Effects. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8479-8487. (c) Guo, T.; Guan, R.; Zou, J.; Liu, J.; Ying, L.; Yang, W.; Wu, H.; Cao, Y. Red Light-Emitting Hyperbranched Fluorene-Alt-Carbazole Copolymers with an Iridium Complex as the Core. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2193-2203. (d) Guo, T.; Yu, L.; Zhao, B.; Li, Y.; Tao, Y.; Yang, W.; Hou, Q.; Wu, H.; Cao, Y. Highly Efficient, Red-Emitting Hyperbranched Polymers Utilizing a Phenyl-Isoquinoline Iridium Complex as the Core. *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, *213*, 820-828. (e) Hohenleutner, A.; Schmidbauer, S.; Vasold, R.; Joosten, D.; Stoessel, P.; Buchholz, H.; König, B. Rapid Combinatorial Synthesis and Chromatography Based Screening of Phosphorescent Iridium Complexes for Solution Processing. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 3406-3413. (f) Liang, A.-H.; Zhang, K.; Zhang, J.; Huang, F.; Zhu, X.-H.; Cao, Y. Supramolecular Phosphorescent Polymer Iridium Complexes for High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 1013-1019. (g) Lian, M.; Yu, Y.; Zhao, J.; Huang, Z.; Yang, X.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wang, D. Novel Phosphorescent Polymers Containing Both Ambipolar Segments and Functionalized Irⁱⁱⁱ Phosphorescent Moieties: Synthesis, Photophysical, Redox, and Electrophosphorescence Investigation. *J.*

Mater. Chem. C., **2014**, *2*, 9523-9535. (h) Guo, T.; Yu, L.; Yang, Y.; Li, Y.; Tao, Y.; Hou, Q.; Ying, L.; Yang, W.; Wu, H.; Cao, Y. Hyperbranched Red Light-Emitting Phosphorescent Polymers Based on Iridium Complex as the Core. *J. Lumin.*, **2015**, *167*, 179-185.

(53) (a) Lai, W.-Y.; Levell, J. W.; Jackson, A. C.; Lo, S.-C.; Bernhardt, P. V.; Samuel, I. D. W.; Burn, P. L. A Phosphorescent Poly(Dendrimer) Containing Iridium(III) Complexes: Synthesis and Light-Emitting Properties. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6986-6994. (b) Stoltzfus, D. M.; Jiang, W.; Brewer, A. M.; Burn, P. L. Twisted Dendrons for Highly Luminescent Green Emissive Phosphorescent Dendrimers. *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, *6*, 10315-10326.

(54) (a) Pérez-Miqueo, J.; Telleria, A.; Muñoz-Olasagasti, M.; Altube, A.; García-Lecina, E.; de Cózar, A.; Freixa, Z. Azobenzene-Functionalized Iridium(III) Triscyclometalated Complexes. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 2075-2091. (b) Pérez-Miqueo, J.; Altube, A.; García-Lecina, E.; Tron, A.; McClenaghan, N. D.; Freixa, Z. Photoswitchable Azobenzene-Appended Iridium(III) Complexes. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 13726-13741.

(55) (a) Kataoka, Y.; Okuno, K.; Yano, N.; Ueda, H.; Kawamoto, T.; Handa, M. New Luminescent Cyclometalated Iridium Complexes Prepared by the Post-Synthetic Modification. *J. Photoch. Photobio. A.*, **2018**, *358*, 345-355. (b) Davidson, R. J.; Hsu, Y. T.; Yufit, D.; Beeby, A. Emission Tuning of Ir(N[^]C)₂(Pic)-Based Complexes Via Torsional Twisting of Picolate Substituents. *Organometallics*, **2018**, *37*, 2003-2006.

(56) (a) Leslie, W.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. Cross-Couplings in the Elaboration of Luminescent Bis-Terpyridyl Iridium Complexes: The Effect of Extended or Inhibited Conjugation on Emission. *Dalton Trans.*, **2004**, 623-631. (b) Whittle, V. L.; Williams, J. A. G. A New Class of Iridium Complexes Suitable for Stepwise Incorporation into Linear Assemblies: Synthesis, Electrochemistry, and

Luminescence. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6596-6607. (c) Whittle, V. L.; Williams, J. A. G. Cyclometallated, Bis-Terdentate Iridium Complexes as Linearly Expandable Cores for the Construction of Multimetallic Assemblies. *Dalton Trans.*, **2009**, 3929-3940. (d) Muñoz-Rodríguez, R.; Buñuel, E.; Fuentes, N.; Williams, J. A. G.; Cárdenas, D. J. A Heterotrimetallic Ir(III), Au(III) and Pt(II) Complex Incorporating Cyclometallating Bi- and Tridentate Ligands: Simultaneous Emission from Different Luminescent Metal Centres Leads to Broad-Band Light Emission. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 8394-8405. (e) Knuckey, K. J.; Williams, J. A. G. Photon Funnel for One-Way Energy Transfer: Multimetallic Assemblies Incorporating Cyclometallated Iridium or Rhodium Units Accessed by Sequential Cross-Coupling and Bromination. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 5205-5214.

(57) (a) Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. Photophysical Effects of Metal-Carbon σ Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Ir (III) and Rh (III). *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6647-6653. (b) Garces, F. O.; Dedeian, K.; Keder, N. L.; Watts, R. J. Structures of *ortho*-Metalated [2-(*p*-Tolyl)Pyridine]Iridium(III) Complexes. *Acta Crystallogr. C*, **1993**, *49*, 1117-1120. (c) McGee, K. A.; Mann, K. R. Selective Low-Temperature Syntheses of Facial and Meridional Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7800-7809. (d) Chien, C.-H.; Fujita, S.; Yamoto, S.; Hara, T.; Yamagata, T.; Watanabe, M.; Mashima, K. Stepwise and One-Pot Syntheses of Ir(III) Complexes with Imidazolium-Based Carbene Ligands. *Dalton Trans.*, **2008**, 916-923. (e) Davies, D. L.; Lowe, M. P.; Ryder, K. S.; Singh, K.; Singh, S. Tuning Emission Wavelength and Redox Properties Through Position of the Substituent in Iridium(III) Cyclometallated Complexes. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 1028-1030. (f) Congrave, D. G.; Hsu, Y.-t.; Batsanov, A. S.; Beeby, A.; Bryce, M. R. Synthesis, Diastereomer Separation, and Optoelectronic and Structural Properties of Dinuclear Cyclometalated Iridium(III)

Complexes with Bridging Diarylhydrazide Ligands. *Organometallics*, **2017**, *36*, 981-993.

(g) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E.; Tsai, J.-Y. Insertion of Unsaturated C–C Bonds into the O–H Bond of an Iridium(III)-Hydroxo Complex: Formation of Phosphorescent Emitters with an Asymmetrical β -Diketonate Ligand. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 15877-15887.

(58) Shin, I.-S.; Yoon, S.; Kim, J. I.; Lee, J.-K.; Kim, T. H.; Kim, H. Efficient Green-Colored Electrochemiluminescence from Cyclometalated Iridium(III) Complex. *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 6219-6223.

(59) Maity, A.; Anderson, B. L.; Deligonul, N.; Gray, T. G. Room-Temperature Synthesis of Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Kinetic Isomers and Reactive Functionalities. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1175-1181.

(60) Bruno, N. C.; Tudge, M. T.; Buchwald, S. L. Design and Preparation of New Palladium Precatalysts for C–C and C–N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 916-920.

(61) (a) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7377-7387.

(b) Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1713-1727. (c) Avilov, I.; Minoofar, P.; Cornil, J.; De Cola, L. Influence of Substituents on the Energy and Nature of the Lowest Excited States of Heteroleptic Phosphorescent Ir(III) Complexes: A Joint Theoretical and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8247-8258. (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai,

J.-Y.; Xia, C. Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C,C,C-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3720-3730.

(62) Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Influence of Bulky Substituents on the Photophysical Properties of Homoleptic Iridium(III) Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 6908-6916.

(63) (a) Littke, A. F.; Fu, G. C. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4176-4211. (b) Han, F.-S. Transition-Metal-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions: A Remarkable Advance from Palladium to Nickel Catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 5270-5298. (c) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C-N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 12564-12649.

(64) (a) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 2478-2601. (b) Eisenstein, O.; Milani, J.; Perutz, R. N. Selectivity of C-H Activation and Competition between C-H and C-F Bond Activation at Fluorocarbons. *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8710-8753.

(65) Hartwig, J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2-24.

(66) (a) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C-H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 749-823. (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP–Rhodium-Promoted C–H and B–H Bond Activation and C–B Bond Formation. *Organometallics*, **2015**, *34*, 1911-1924. (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and σ -Bond Activation Reactions. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8770-8847.

- (67) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4009-4091.
- (68) Gildner, P. G.; Colacot, T. J. Reactions of the 21st Century: Two Decades of Innovative Catalyst Design for Palladium-Catalyzed Cross-Couplings. *Organometallics*, **2015**, *34*, 5497-5508.
- (69) (a) Butts, M. D.; Scott, B. L.; Kubas, G. J. Syntheses and Structures of Alkyl and Aryl Halide Complexes of the Type $[(\text{PiPr}_3)_2\text{PtH}(\eta^1\text{-XR})]\text{BAr}_f$ and Analogues with Et_2O , THF, and H_2 Ligands. Halide-to-Metal π Bonding in Halocarbon Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11831-11843. (b) Lucassen, A. C. B.; Shimon, L. J. W.; Van Der Boom, M. E. Formation of Fluorinated Platinum-Stilbazole Complexes: Aryl-Halide Oxidative Addition vs η^2 -coordination of a Carbon-Carbon Double Bond. *Organometallics*, **2006**, *25*, 3308-3310. (c) Naya, L.; Vázquez-García, D.; López-Torres, M.; Fernández, A.; Vila, J. M.; Gómez-Blanco, N.; Fernández, J. J. Activation of C-H and C-Br Bonds in Cyclopalladation Reactions of Schiff Base Ligands: Influence of the Benzylidene Ring Substituents. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 685-700. (d) Naya, L.; Vázquez-García, D.; López-Torres, M.; Fernández, A.; Rodríguez, A.; Gómez-Blanco, N.; Vila, J. M.; Fernández, J. J. Mononuclear and Tetranuclear Palladacycles with Terdentate $[C,N,N]$ and $[C,N,O]$ Schiff Base Ligands. C-H Versus C-Br Activation Reactions. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *370*, 89-97. (e) Cariou, R.; Graham, T. W.; Dahcheh, F.; Stephan, D. W. Oxidative Addition of Aryl Halides: Routes to Mono- and Dimetallic Nickel Amino-Bis-Phosphinimine Complexes. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5419-5422. (f) Li, J.; Wang, C.; Li, X.; Sun, H. C-Cl Bond Activation of Ortho-Chlorinated Benzamides by Nickel and Cobalt Compounds Supported with Phosphine Ligands. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8715-8722. (g) Anderson, C. M.; Oh, N.; Balema, T. A.; Mastrocinque, F.; Mastrocinque, C.; Santos, D.; Greenberg, M. W.; Tanski, J. M. Regioselective C-H/C-X

Activation of Naphthyl-Derived Ligands to Form Six-Membered Palladacycles. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, *57*, 4574-4577.

(70) (a) Bedford, R. B.; Limmert, M. E. Catalytic Intermolecular Ortho-Arylation of Phenols. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8669-8682. (b) Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Arylation of Heterocycles Via Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 35-38. (c) Ueura, K.; Satoh, T.; Miura, M. Rhodium-Catalyzed Arylation Using Arylboron Compounds: Efficient Coupling with Aryl Halides and Unexpected Multiple Arylation of Benzonitrile. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2229-2231. (d) Takahashi, H.; Inagaki, S.; Nishihara, Y.; Shibata, T.; Takagi, K. Novel Rh Catalysis in Cross-Coupling between Alkyl Halides and Arylzinc Compounds Possessing *ortho*-COX (X = OR, NMe₂, or Ph) Groups. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3037-3040. (e) Kim, M.; Chang, S. Rhodium(NHC)-Catalyzed Amination of Aryl Bromides. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 1640-1643. (f) Jiang, Q.; Guo, T.; Wang, Q.; Wu, P.; Yu, Z. Rhodium(I)-Catalyzed Arylation of β -Chloro Ketones and Related Derivatives through Domino Dehydrochlorination/Conjugate Addition. *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 1874-1880.

(71) (a) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, F. M.; Martín, M.; Oro, L. A. Dehalogenation of Polychloroarenes with HSiEt₃ Catalyzed by an Homogeneous Rhodium-Triphenylphosphine System. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1110-1112. (b) Díaz, J.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Moralejo, L.; Oliván, M. Simultaneous Dehalogenation of Polychloroarenes and Chlorination of HSiEt₃ Catalyzed by Complexes of the Groups 8 and 9. *J. Catal.*, **2000**, *195*, 187-192. (c) Fujita, K.; Owaki, M.; Yamaguchi, R. Chemoselective Transfer Hydrodechlorination of Aryl Chlorides Catalyzed by Cp*Rh Complexes. *Chem. Commun.*, **2002**, 2964-2965. (d) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oliván, M. Dehalogenation of Hexachlorocyclohexanes and Simultaneous Chlorination of Triethylsilane Catalyzed by Rhodium and Ruthenium Complexes. *Organometallics*,

2004, *23*, 3891-3897. (e) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Niembro, S.; Oliván, M.; Orzechowski, L.; Pelayo, C.; Vallribera, A. Dehalogenation and Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Nanoparticles Generated from Rhodium Bis(Imino)Pyridine Complexes. *Organometallics*, **2010**, *29*, 4375-4383.

(72) (a) Willems, S. T. H.; Budzelaar, P. H. M.; Moonen, N. N. P.; de Gelder, R.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. Coordination and Oxidative Addition at a Low-Coordinate Rhodium(I) β -Diimine Centre. *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1310-1320. (b) Grushin, V. V.; Marshall, W. J. The Fluoro Analogue of Wilkinson's Catalyst and Unexpected Ph-Cl Activation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3068-3069. (c) Macgregor, S. A.; Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Bloch, K. M.; Bakhmutov, V. I.; Grushin, V. V. The F/Ph Rearrangement Reaction of $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhF}]$, the Fluoride Congener of Wilkinson's Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15304-15321. (d) Gatard, S.; Çelenligil-Çetin, R.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. Carbon-Halide Oxidative Addition and Carbon-Carbon Reductive Elimination at a (PNP)Rh Center. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2808-2809. (e) Gatard, S.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. Thioether, Dinitrogen, and Olefin Complexes of (PNP)Rh: Kinetics and Thermodynamics of Exchange and Oxidative Addition Reactions. *Organometallics*, **2007**, *26*, 6066-6075. (f) Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. Dihydrogen Loss from a 14-Electron Rhodium(III) Bis-Phosphine Dihydride to Give a Rhodium(I) Complex That Undergoes Oxidative Addition with Aryl Chlorides. *Organometallics*, **2008**, *27*, 2918-2921. (g) Ito, J. I.; Miyakawa, T.; Nishiyama, H. Amine-Assisted C-Cl Bond Activation of Aryl Chlorides by a (Phebox)Rh-Chloro Complex. *Organometallics*, **2008**, *27*, 3312-3315. (h) Puri, M.; Gatard, S.; Smith, D. A.; Ozerov, O. V. Competition Studies of Oxidative Addition of Aryl Halides to the (PNP)Rh Fragment. *Organometallics*, **2011**, *30*, 2472-2482. (i) Pike, S. D.; Weller, A. S. C-Cl Activation of the Weakly Coordinating Anion $[\text{B}(\text{3,5-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ at a Rh(I) Centre in

- Solution and the Solid-State. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 12832-12835. (j) Qian, Y. Y.; Lee, M. H.; Yang, W.; Chan, K. S. Aryl Carbon-Chlorine (Ar-Cl) and Aryl Carbon-Fluorine (Ar-F) Bond Cleavages by Rhodium Porphyrins. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *791*, 82-89. (k) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Selective C-Cl Bond Oxidative Addition of Chloroarenes to a POP-Rhodium Complex. *Organometallics*, **2017**, *36*, 114-128.
- (73) Wu, H.; Hall, M. B. Kinetic C-H Oxidative Addition vs Thermodynamic C-X Oxidative Addition of Chlorobenzene by a Neutral Rh(I) System. A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 11706-11712.
- (74) Ben-Ari, E.; Cohen, R.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Ortho* C-H Activation of Haloarenes and Anisole by an Electron-Rich Iridium(I) Complex: Mechanism and Origin of Regio- and Chemoselectivity. An Experimental and Theoretical Study. *Organometallics*, **2006**, *25*, 3190-3210.
- (75) Fan, L.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. Halobenzenes and Ir(I): Kinetic C-H Oxidative Addition and Thermodynamic C-Hal Oxidative Addition. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16772-16773.
- (76) Wu, H.; Hall, M. B. Carbon-Hydrogen vs. Carbon-Halogen Oxidative Addition of Chlorobenzene by a Neutral Iridium Complex Explored by DFT. *Dalton Trans.*, **2009**, 5933-5942.
- (77) (a) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Functional Group Directed C-H Borylation. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3229-3243. (b) Yadav, M. R.; Rit, R. K.; Shankar, M.; Sahoo, A. K. Reusable and Removable Directing Groups for C(sp²)-H Bond Functionalization of Arenes. *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, 846-864.
- (78) Albrecht, M. Cyclometalation Using d-Block Transition Metals: Fundamental Aspects and Recent Trends. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 576-623.

(79) Matsubara, T.; Koga, N.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. Density Functional Study on Highly Ortho-Selective Addition of an Aromatic C-H Bond to Olefins Catalyzed by a Ru(H)₂(CO)(Pr₃)₃ Complex. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2318-2329.

(80) (a) Zhang, X.; Kanzelberger, M.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. Selective Addition to Iridium of Aryl C-H Bonds Ortho to Coordinating Groups. Not Chelation-Assisted. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13192-13193. (b) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. C-H Bond Activation Reactions in Ketones and Aldehydes Promoted by POP-Pincer Osmium and Ruthenium Complexes. *Organometallics*, **2015**, *34*, 4908-4921.

(81) (a) Omae, I. Application of the Five-Membered Ring Blue Light-Emitting Iridium Products of Cyclometalation Reactions as OLEDs. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *310*, 154-169. (b) Kapturkiewicz, A. Cyclometalated Iridium(III) Chelates—a New Exceptional Class of the Electrochemiluminescent Luminophores. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2016**, *408*, 7013-7033. (c) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive Bis-Tridentate Ir(III) Metal Complexes: Tactics, Photophysics and Applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *346*, 91-100.

(82) (a) Ragni, R.; Orselli, E.; Kottas, G. S.; Omar, O. H.; Babudri, F.; Pedone, A.; Naso, F.; Farinola, G. M.; De Cola, L. Iridium(III) Complexes with Sulfonyl and Fluorine Substituents: Synthesis, Stereochemistry and Effect of Functionalisation on Their Photophysical Properties. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 136-148. (b) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Monti, F.; Steimer, F.; Accorsi, G.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Influence of Halogen Atoms on a Homologous Series of Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 799-811. (c) Frey, J.; Curchod, B. F. E.; Scopelliti, R.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. Structure-Property Relationships Based on Hammett Constants in

Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Their Application to the Design of a Fluorine-Free Firpic-Like Emitter. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 5667-5679. (d) Zhang, Q.; Zhao, L.; Han, D.; Zhang, G. Theoretical Investigation on the Electronic Structures and Photophysical Properties of a Series of Iridium(III) Complexes with Different Main Ligands. *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, *633*, 35-40.

(83) (a) Velusamy, M.; Thomas, K. R. J.; Chen, C.-H.; Lin, J. T.; Wen, Y. S.; Hsieh, W.-T.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T. Synthesis, Structure and Electroluminescent Properties of Cyclometalated Iridium Complexes Possessing Sterically Hindered Ligands. *Dalton Trans.*, **2007**, 3025-3034. (b) Huang, C.; Zhen, C.-G.; Su, S. P.; Chen, Z.-K.; Liu, X.; Zou, D.-C.; Shi, Y.-R.; Loh, K. P. High-Efficiency Solution Processable Electrophosphorescent Iridium Complexes Bearing Polyphenylphenyl Dendron Ligands. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1317-1324. (c) Lee, K. H.; Kang, H. J.; Lee, S. J.; Kim, Y. K.; Yoon, S. S. Efficient Red Phosphorescent Iridium Complexes for Organic Light-Emitting Diodes Based on 5-Benzoyl-2-Phenylpyridine Ligands with Fluorine and Methyl Moieties. *Synth. Met.*, **2012**, *162*, 715-721. (d) King, S. M.; Claire, S.; Teixeira, R. I.; Dosumu, A. N.; Carrod, A. J.; Dehghani, H.; Hannon, M. J.; Ward, A. D.; Bicknell, R.; Botchway, S. W.; Hodges, N. J.; Pikramenou, Z. Iridium Nanoparticles for Multichannel Luminescence Lifetime Imaging, Mapping Localization in Live Cancer Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 10242-10249.

(84) Lepeltier, M.; Graff, B.; Lalevée, J.; Wantz, G.; Ibrahim-Ouali, M.; Gigmes, D.; Dumur, F. Heteroleptic Iridium (III) Complexes with Three Different Ligands: Unusual Triplet Emitters for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Org. Electron.*, **2016**, *37*, 24-34.

(85) Atwood, J. D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*. Editor VCH: Nueva York, 1997; Capítulo 3.

(86) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Iridium and Rhodium Complexes with Tetrafluorobenzobarrelene Diolefins. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193-195*, 557-618.

(87) Polborn, K.; Severin, K. Heterobimetallic and Mixed-Valence Chloro-Bridged Complexes with Orthometalated Rhodium(III) and Iridium(III) Fragments. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1187-1192.

(88) (a) Bennett, M. A.; Patmore, D. J. Four- and Five-Coordinate Complexes of Rhodium and Iridium Containing Trifluorophosphine. *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2387-2395. (b) Diversi, P.; Ingrosso, G.; Immirzi, A.; Porzio, W.; Zocchi, M. The Reaction of Allene with *B*-Diketonatoiridium(I) Complexes: Synthesis, Properties and Crystal Structures of Bis(η^3 -allylic) Complexes of Iridium(III) and of Iridocyclopentane Derivatives. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *125*, 253-271.

(89) Böttcher, H.-C.; Graf, M.; Sünkel, K.; Mayer, P.; Krüger, H. [Ir(acac)(η^2 -C₈H₁₄)₂]: A Precursor in the Synthesis of Cyclometalated iridium(III) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *365*, 103-107.

(90) (a) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. Stereoselective Oxidative Addition of Silanes and Hydrogen Halides to the Iridium(I) cis Phosphine Complexes IrX(CO)(dppe) (X = Br, CN; dppe = 1,2-Bis(Diphenylphosphino)Ethane). *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6531-6540. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Oro, L. A. Oxidative Addition of HSnR₃ (R = Ph, ⁿBu) to the Square-Planar Iridium(I) Compounds Ir(XR)(TFB)(PCy₃) (XR = OMe, OEt, OⁱPr, OPh, SⁿPr) and Ir(C₂Ph)L₂(PCy₃) (L₂ = TFB, 2CO). *Organometallics*, **1995**, *14*, 3486-3496. (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oro, L. A. Reactions of the Square-Planar Compounds Ir(C₂Ph)L₂(PCy₃) (L₂ = 2 CO, TFB) with HSiR₃ (R = Et, Ph) and H_{x+1}SiPh_{3-x} (X = 1, 2): Stoichiometric and Catalytic Formation of Si-C Bonds. *Organometallics*, **1996**, *15*, 814-822. (d) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Xantphos-Type Complexes of Group 9: Rhodium Versus Iridium. *Inorg. Chem.*,

2013, *52*, 5339-5349. (e) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Osmium(II) Complexes Containing a Dianionic CCCC-Donor Tetradentate Ligand. *Organometallics*, **2016**, *35*, 3981-3995.

(91) Churchill, M. R.; Bezman, S. A. X-Ray Crystallographic Studies on Fluxional Pentacoordinate Transition Metal Complexes. III. (Cycloocta-1,5-Diene)[Bis(1,3-Diphenylphosphino)Propane]Methyliridium(I). *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 531-536.

(92) (a) Fernández, M. J.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Apreada, M. C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. Preparation, Properties, and Reactivity of Dihydridosilyl(η^4 -cycloocta-1,5-diene)iridium(III) Complexes. X-Ray Crystal Structures of the Dihydrido Silyl Complex $\text{IrH}_2(\text{SiEt}_3)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{AsPh}_3)$ and the Cyclooctenyl Derivative $\text{Ir}(1\text{-}\sigma,4,5\text{-}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)$. *Organometallics*, **1987**, *6*, 1751-1756. (b) Bianchini, C.; Farnetti, E.; Graziani, M.; Nardin, G.; Vacca, A.; Zanobini, F. Electron-Rich Iridium Complexes with Mixed-Donor Polydentate Ligands. Chemoselective Catalysts in Hydrogen-Transfer Reduction of *A,B*-Unsaturated Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9190-9197. (c) Nguyen, D. H.; Greger, I.; Pérez-Torrente, J. J.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. ONO Dianionic Pincer-Type Ligand Precursors for the Synthesis of σ,π -Cyclooctenyl Iridium(III) Complexes: Formation Mechanism and Coordination Chemistry. *Organometallics*, **2013**, *32*, 6903-6917. (d) Nguyen, D. H.; Pérez-Torrente, J. J.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Gómez-Bautista, D.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Unsaturated Iridium(III) Complexes Supported by a Quinolato-Carboxylato ONO Pincer-Type Ligand: Synthesis, Reactivity, and Catalytic C-H Functionalization. *Organometallics*, **2013**, *32*, 6918-6930. (e) Padilla-Martínez, I. I.; Cervantes-Vásquez, M.; Leyva-Ramírez, M. A.; Paz-Sandoval, M. A. Iridaoxacyclohexadiene-Bridged Mixed-Valence Iridium Cyclooctadiene Complex: Oxidative Addition and Hydrogen-Transfer to Coordinated Cyclooctadiene. *Organometallics*, **2014**, *33*, 6305-6318.

- (93) (a) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oro, L. A.; Schulz, M.; Sola, E.; Werner, H. Synthesis, Molecular Structure and Reactivity of the Octahedral Iridium(III) Compound $[\text{IrH}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{dppm})]$ [dppm = Bis(Diphenylphosphino)Methane]. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3659-3664. (b) Serrano, O.; Nicasio-Collazo, J.; Morales, G.; Alvarado-Monzón, J. C.; Torres-Huerta, A.; Höpfl, H.; López, J. A.; Esqueda, A. C. Synthesis and Characterization of $[\text{Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMs}})(\text{COD})]$ and $[\text{cis-Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMs}})_2(\text{COE-OH})]$. *Organometallics*, **2014**, *33*, 2561-2564.
- (94) Eisenstein, O.; Hoffmann, R. Activation of a Coordinated Olefin toward Nucleophilic Attack. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6148-6149.
- (95) (a) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A. U. Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands. *Organometallics*, **2017**, *36*, 1743-1755. (b) Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. η^1 -Arene Complexes as Intermediates in the Preparation of Molecular Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 15729-15737.
- (96) Shi, C.; Pan, J.; Yan, X. Organometallic Complex, High Polymer, Mixture, Composition and Organic Electronic Device. Wo2017/092481 A1
2017.
- (97) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789. (b) Li, J. C.; Weller, D. P.; Morelli, D. T.; Lai, W. Density-Functional Theory Based Molecular Dynamics Simulation of Tetrahedrite Thermoelectrics: Effect of Cell Size and Basis Sets. *Comp. Mater. Sci.*, **2018**, *144*, 315-321. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and

Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623-11627.

(98) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *ab initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.

(99) Gaussian 09, Revision D.01. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian Inc. Wallingford CT. 2013.

(100) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-Adjusted *ab initio* Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theoret. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123-141.

(101) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of F-Polarization Functions for Pseudo-Potential Basis Sets of the Transition Metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *208*, 111-114.

(102) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257-2261. (b) Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3654-3665.

(103) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 6378-6396.

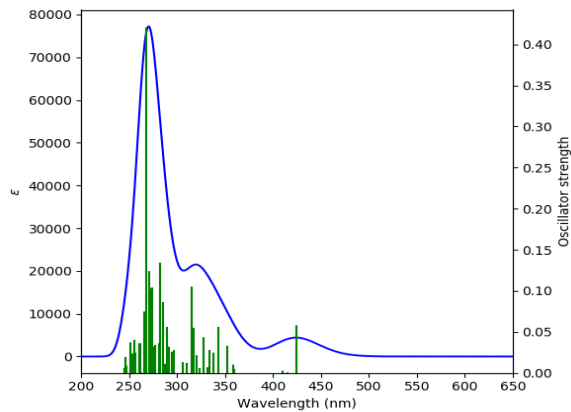
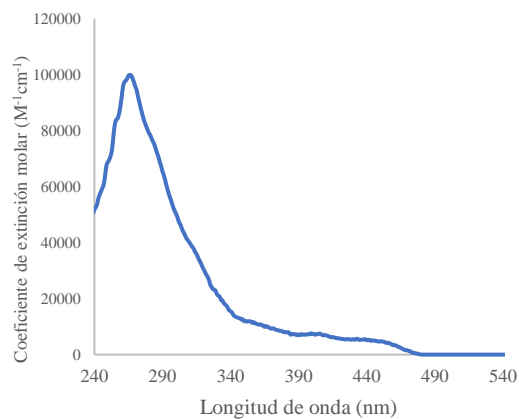
(104) O'boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J. Comput. Chem.*, **2008**, *29*, 839-845.

ANEXO I

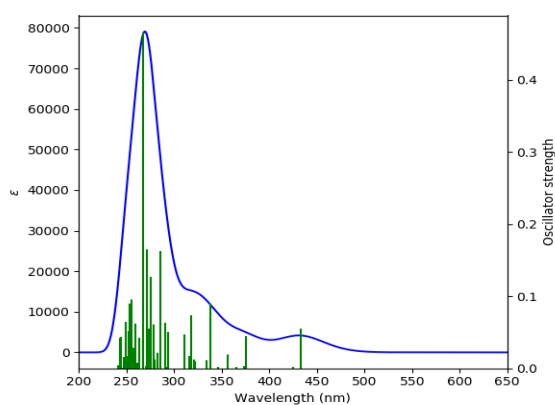
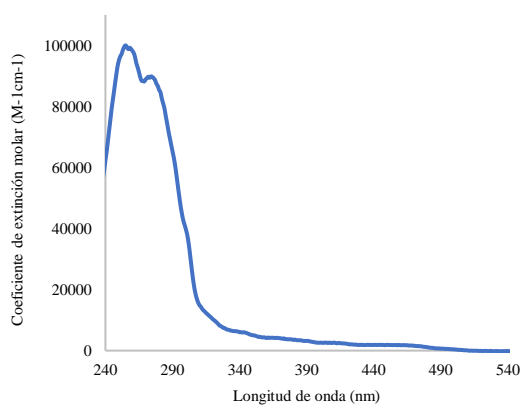
DATOS FOTOFÍSICOS DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

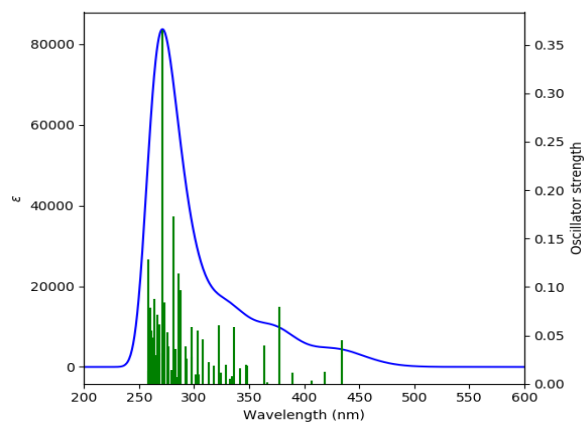
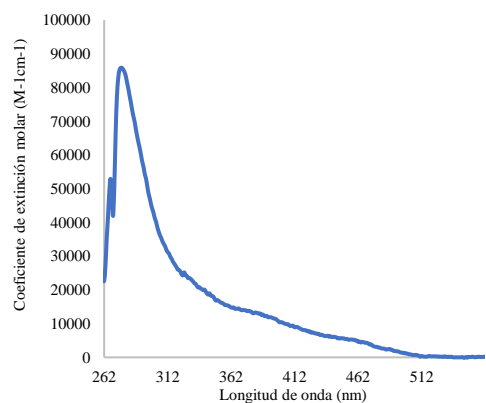
a) Complejo 3



b) Complejo 5



c) Complejo 8



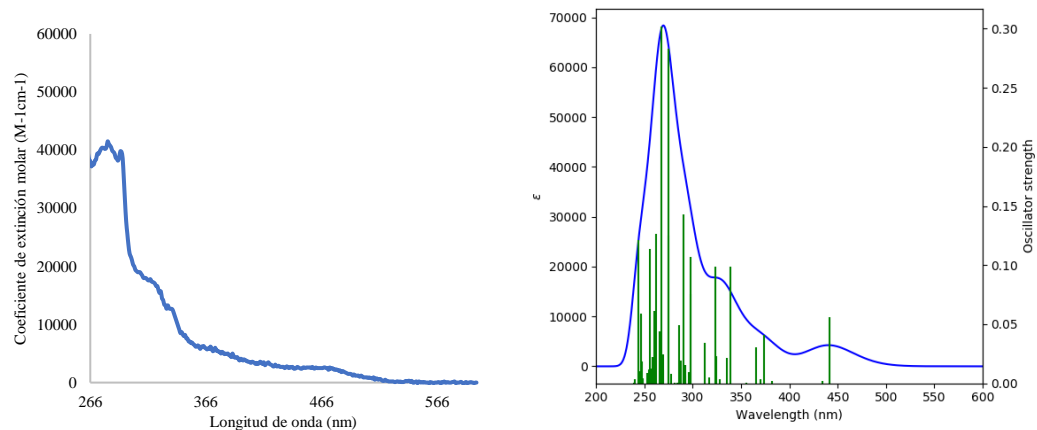
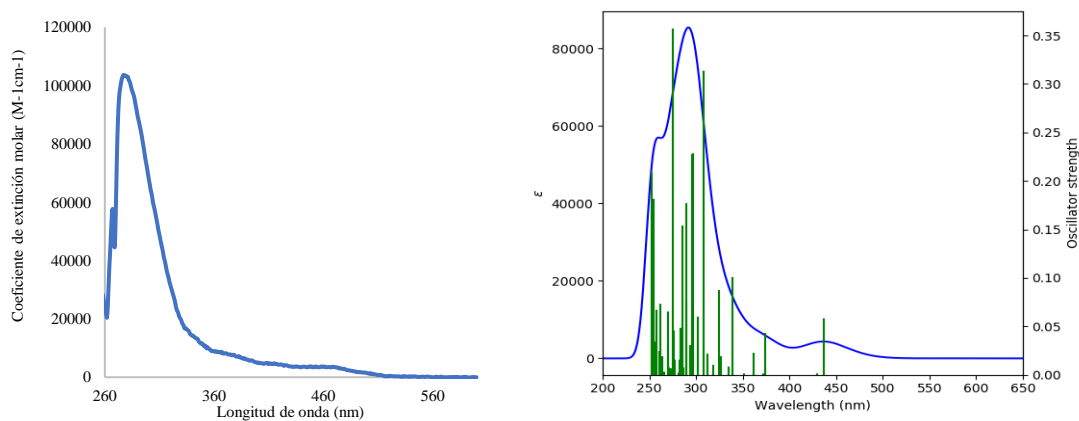
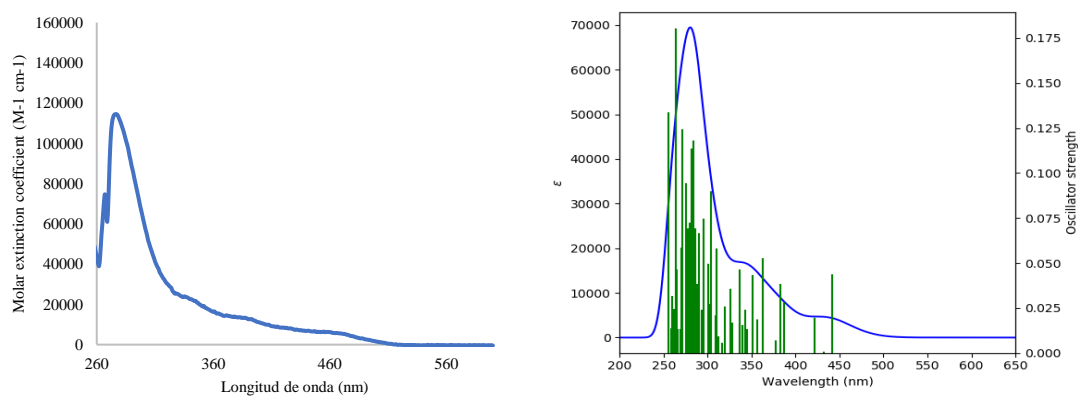
d) Complejo 9**e) Complejo 10****f) Complejo 11**

Figura AI.1. Espectros de absorción UV-vis observados en 2-MeTHF (1×10^{-5} M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G**) en THF de los complejos **3**, **5**, **8-11**.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

Tabla AI.1. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **3** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
472	0	T-A	HOMO→LUMO (65%)	HOMO→L+1 (11%), H-2→L+2 (5%)
425	0.0578	S-A	HOMO→LUMO (85%)	HOMO→L+1 (10%), HOMO→L+2 (3%)
343	0.0558	S-A	H-1→L+2 (75%)	HOMO→L+4 (14%), H-3→L+1 (2%), H-1→L+1 (2%)
316	0.1055	S-A	H-2→L+2 (44%), H-3→L+1 (32%)	H-3→L+2 (7%), H-2→L+1 (5%), H-3→LUMO (2%)
282	0.134	S-A	H-4→L+2 (33%), H-2→L+3 (22%)	H-5→LUMO (3%), H-5→L+1 (2%), H-5→L+2 (7%), H-4→LUMO (2%), H-3→L+4 (8%), H-1→L+4 (5%), H-1→L+5 (6%)
267	0.421	S-A	HOMO→L+6 (26%) H-2→L+4 (15%) H-6→L+2 (10%)	H-6→L+1 (4%), H-5→LUMO (4%), H-5→L+1 (4%), H-5→L+2 (5%), H-4→LUMO (2%), H-4→L+3 (2%), H-3→L+4 (3%), H-3→L+5 (8%)

Tabla AI.2. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **3** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	BrMePhPy-O	BrMePhPy-N	Pic
472	0	T-A	37→3 (-34)	28→47 (19)	30→23 (-7)	4→27 (23)
425	0.0578	S-A	40→3 (-37)	27→51 (24)	29→22 (-7)	4→25 (21)
343	0.0558	S-A	57→4 (-53)	10→18 (8)	17→65 (48)	16→13 (-3)
316	0.1055	S-A	32→5 (-27)	33→20 (-13)	29→42 (13)	5→34 (29)
282	0.134	S-A	19→4 (-15)	30→26 (-4)	44→48 (4)	8→22 (14)
267	0.421	S-A	24→18 (-6)	32→32 (0)	26→33 (7)	18→17 (-1)

Tabla AI.3. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **5** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
478	0	T-A	HOMO→LUMO (81%)	H-2→L+1 (9%)
433	0.0547	S-A	HOMO→LUMO (97%)	
376	0.0453	S-A	H-1→L+1 (95%)	
338	0.0898	S-A	H-3→LUMO (92%)	
318	0.0736	S-A	H-2→L+1 (82%)	H-1→L+4 (14%)
286	0.1628	S-A	H-4→LUMO (50%) H-3→L+2 (28%)	H-6→L+1 (3%), H-5→L+1 (6%), HOMO→L+6 (5%)
271	0.1651	S-A	H-7→LUMO (58%)	H-6→LUMO (12%), H-3→L+4 (10%) H-4→L+1 (3%), H-2→L+2 (7%)
268	0.4658	S-A	H-2→L+4 (42%) H-6→L+1 (20%)	HOMO→L+6 (11%) H-5→L+1 (2%), H-5→L+4 (3%), H-4→LUMO (6%), H-3→L+2 (2%), H-2→L+3 (3%)

Tabla AI.4. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **5** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	acac	Phpy-Br	Phpy-Br
478	0	T-A	39→4 (-35)	4→1 (-3)	28→47 (19)	28→47 (19)
433	0.0547	S-A	43→4 (-39)	4→0 (-4)	26→48 (22)	26→48 (22)
376	0.0453	S-A	42→5 (-37)	47→2 (-45)	5→47 (42)	5→47 (42)
338	0.0898	S-A	69→4 (-65)	6→0 (-6)	13→48 (35)	13→48 (35)
318	0.0736	S-A	7→5 (-2)	8→3 (-5)	43→46 (3)	43→46 (3)
286	0.1628	S-A	31→4 (-27)	6→1 (-5)	38→48 (16)	38→48 (16)
271	0.1651	S-A	17→4 (-13)	49→1 (-48)	17→47 (30)	17→47 (30)
268	0.4658	S-A	13→4 (-9)	9→7 (-2)	39→44 (5)	39→44 (5)

Tabla AI.5. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **8** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
473	0	T-A	HOMO→LUMO (66%)	HOMO→L+2 (10%) H-4→L+1 (2%), H-2→LUMO (2%)
434	0.0452	S-A	HOMO→LUMO (95%)	
378	0.0795	S-A	H-1→L+1 (79%)	H-1→L+2 (14%) H-1→LUMO (4%)
336	0.0589	S-A	H-3→LUMO (47%) H-1→L+3 (23%)	H-2→L+1 (13%) H-3→L+1 (6%), H-3→L+2 (4%)
322	0.0607	S-A	H-3→L+1 (28%), H-3→L+2 (25%), H-2→L+2 (28%)	H-1→L+4 (7%)
281	0.1729	S-A	H-7→LUMO (27%)	H-6→LUMO (10%), H-6→L+1 (11%), HOMO→L+7 (10%) H-5→L+2 (2%), H-4→L+3 (9%), H-3→L+3 (3%), H-3→L+4 (5%), H-2→L+4 (7%), H-2→L+5 (6%)
271	0.3654	S-A	HOMO→L+7 (37%)	H-4→L+4 (15%), H-3→L+5 (14%) H-7→L+1 (5%), H-5→L+2 (2%), H-5→L+3 (6%)
258	0.1285	S-A	H-6→L+3 (43%)	HOMO→L+8 (12%), HOMO→L+11 (18%) H-7→L+1 (3%), H-1→L+7 (5%)

Tabla AI.6. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **8** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	Phpy-Me	Phpy-Br C-N	Phpy-Br C-C
473	0	T-A	37→3 (34)	7→17 (10)	33→22 (-11)	23→58 (35)
434	0.0452	S-A	39→3 (-36)	6→9 (3)	35→16 (-19)	20→73 (53)
378	0.0795	S-A	43→4 (-39)	43→26 (-17)	9→48 (39)	5→22 (17)
336	0.0589	S-A	40→3 (-37)	30→18 (-12)	8→27 (19)	21→53 (32)
322	0.0607	S-A	35→4 (-31)	28→48 (23)	9→36 (27)	30→11 (-19)
281	0.1729	S-A	16→3 (-13)	13→16 (3)	33→7 (-6)	39→53 (14)
271	0.3654	S-A	30→4 (-26)	20→19 (-1)	28→27 (-1)	22→51 (29)
258	0.1285	S-A	23→4 (-19)	11→35 (24)	36→30 (-6)	31→32 (1)

Tabla AI.7. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **9** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
490	0	T-A	HOMO→LUMO (82%)	H-2→L+1 (9%)
441	0.0562	S-A	HOMO→LUMO (97%)	
374	0.0412	S-A	H-1→L+1 (93%)	H-3→LUMO (2%), HOMO→L+3 (3%)
340	0.0988	S-A	H-3→LUMO (86%)	H-4→LUMO (2%), H-1→L+1 (3%), H-1→L+2 (5%)
323	0.0988	S-A	H-2→L+1 (87%)	H-1→L+4 (8%)
297	0.1073	S-A	H-3→L+2 (60%)	H-4→L+1 (12%) H-5→LUMO (4%), H-4→LUMO (5%), H-3→L+3 (4%), H-3→L+4 (6%), H-2→L+3 (3%), H-1→L+3 (2%)
275	0.2827	S-A	H-2→L+4 (38%) H-6→L+1 (31%) HOMO→L+6 (20%)	
268	0.302	S-A	HOMO→L+6 (52%)	H-4→L+3 (10%) H-7→L+1 (3%), H-6→L+1 (6%), H-5→L+4 (3%), H-4→LUMO (2%), H-2→L+4 (7%), HOMO→L+14 (5%)
244	0.1215	S-A	H-8→LUMO (40%) H-6→L+2 (27%)	H-6→L+4 (10%) H-9→LUMO (2%), H-7→L+2 (6%)

Tabla AI.8. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **9** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	acac	Phpy1	Phpy2
490	0	T-A	39→5 (-34)	4→1 (-3)	29→46 (17)	29→49 (20)
441	0.0562	S-A	43→5 (-38)	4→1 (-3)	27→46 (19)	27→49 (22)
374	0.0412	S-A	46→5 (-41)	40→2 (-38)	7→48 (41)	7→45 (38)
340	0.0988	S-A	62→5 (-57)	8→6 (-2)	14→43 (29)	16→46 (30)
323	0.0988	S-A	5→5 (0)	5→2 (-3)	45→48 (3)	45→45 (0)
297	0.1073	S-A	52→3 (-49)	6→59 (53)	21→19 (-2)	22→19 (-3)
275	0.2827	S-A	18→5 (-13)	15→2 (-13)	33→47 (14)	33→46 (13)
268	0.302	S-A	32→8 (-24)	9→2 (-7)	30→46 (16)	30→45 (15)
244	0.1215	S-A	19→4 (-15)	35→36 (1)	23→29 (6)	23→31 (8)

Tabla AI.9. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **10** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
483	0	T-A	HOMO→LUMO (80%)	H-3→LUMO (2%), H-2→L+1 (8%)
437	0.0581	S-A	HOMO→LUMO (97%)	
339	0.1007	S-A	H-3→LUMO (89%)	H-4→LUMO (2%), H-1→L+1 (2%), H-1→L+2 (3%)
308	0.3138	S-A	HOMO→L+5 (90%)	H-4→LUMO (3%)
297	0.2288	S-A	H-3→L+3 (39%) H-4→LUMO (35%)	H-5→L+1 (14%) H-2→L+4 (3%), H-1→L+4 (2%), HOMO→L+5 (4%)
275	0.3575	S-A	H-2→L+4 (36%) H-6→L+1 (33%)	H-5→L+1 (4%), H-4→LUMO (4%), H-3→L+3 (4%), H-1→L+6 (7%)
252	0.2089	S-A	H-2→L+6 (39%)	H-3→L+5 (16%) HOMO→L+10 (14%) H-5→L+4 (6%), H-4→L+5 (2%), HOMO→L+12 (2%), HOMO→L+18 (3%)

Tabla AI.10. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **10** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	acac	Phpy1	Phpy2
483	0	T-A	38→3 (-33)	4→1 (-3)	29→46 (17)	29→48 (19)
437	0.0581	S-A	41→5 (-36)	4→0 (-4)	27→46 (19)	28→49 (21)
339	0.1007	S-A	63→5 (-58)	7→4 (-3)	15→45 (30)	15→47 (32)
308	0.3138	S-A	41→1 (-40)	4→0 (-4)	28→39 (11)	28→59 (31)
297	0.2288	S-A	35→4 (-31)	6→1 (-5)	29→47 (18)	31→48 (17)
275	0.3575	S-A	17→4 (-13)	22→3 (-19)	30→48 (18)	31→45 (14)
252	0.2089	S-A	24→6 (-18)	4→1 (-3)	37→48 (11)	36→45 (9)

Tabla AI.11. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **11** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
482	0	T-A	HOMO→LUMO (56%) HOMO→L+2 (21%)	H-4→L+2 (2%), H-2→L+1 (4%), HOMO→L+1 (6%)
442	0.0439	S-A	HOMO→LUMO (85%)	HOMO→L+1 (12%)
383	0.0385	S-A	H-1→L+1 (93%)	H-1→LUMO (4%)
363	0.0529	S-A	H-1→L+2 (78%)	HOMO→L+4 (14%)
304	0.0901	S-A	H-4→L+2 (59%)	H-5→LUMO (11%) H-5→L+2 (4%), H-2→L+2 (6%), H-1→L+4 (4%), H-1→L+5 (4%)
271	0.1242	S-A	H-4→L+4 (54%)	H-5→L+3 (13%) H-8→LUMO (2%), H-7→L+2 (5%), H-6→L+2 (5%), H-2→L+4 (4%), HOMO→L+8 (7%)
264	0.1805	S-A	HOMO→L+8 (41%)	H-6→L+3 (10%), H-4→L+5 (14%) H-8→LUMO (2%), H-8→L+1 (4%), H-5→L+3 (3%), HOMO→L+13 (3%)
255	0.1337	S-A	HOMO→L+9 (37%)	H-8→L+2 (12%) H-8→L+1 (5%), H-7→L+3 (7%), H-7→L+4 (2%), H-6→L+4 (9%), H-5→L+5 (3%), HOMO→L+8 (2%), HOMO→L+13 (4%), HOMO→L+16 (2%)

Tabla AI.12. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **11** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Ir	Phpy-Me	Me ₂ Phpy C-N	Me ₂ Phpy C-C
482	0	T-A	37→3 (-34)	6→32 (26)	34→29 (-5)	22→36 (14)
442	0.0439	S-A	39→2 (-37)	6→37 (31)	35→13 (-22)	20→48 (28)
383	0.0385	S-A	45→5 (-40)	38→45 (7)	10→5 (-5)	6→45 (39)
363	0.0529	S-A	44→4 (-40)	33→14 (-19)	14→72 (58)	8→9 (1)
304	0.0901	S-A	18→4 (-14)	23→21 (-2)	35→46 (29)	24→11 (-13)
271	0.1242	S-A	16→4 (-12)	23→9 (-14)	37→45 (8)	24→43 (19)
264	0.1805	S-A	29→7 (-22)	21→22 (1)	32→16 (-16)	18→55 (37)
255	0.1337	S-A	28→11 (-17)	24→15 (-9)	28→55 (27)	20→20 (0)

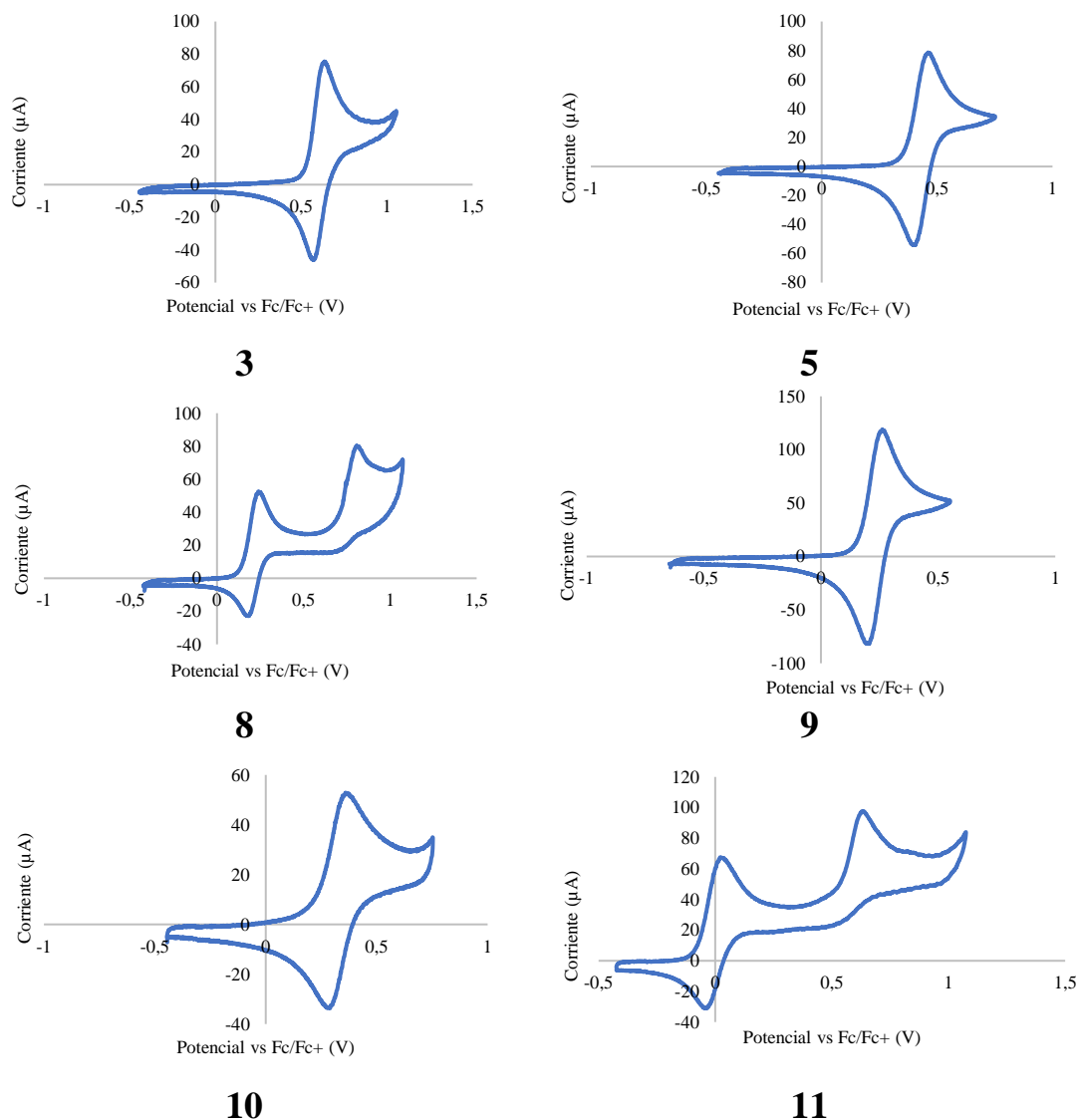
VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

Figura AI.2. Voltamogramas cíclicos de los complejos **3, 5, 8-11** en disoluciones de diclorometano (10^{-3} M) y utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales se referenciaron a la pareja ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+).

ORBITALES MOLECULARES FRONTERA DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

Tabla AI.13. Composición de los orbitales del complejo **3**.

OM	E(eV)	Simetría	Ir(%)	L-trans O(pic)(%)	L-trans N(pic)(%)	pic(%)
L+10	0.43	A	4	1	96	0
L+9	0.37	A	4	95	1	0
L+8	0.24	A	8	22	69	1
L+7	0.09	A	47	39	12	2
L+6	0.07	A	51	35	13	0
L+5	-0.76	A	3	18	22	58
L+4	-0.83	A	3	43	53	0
L+3	-1.04	A	2	36	22	40
L+2	-1.41	A	4	12	71	12
L+1	-1.45	A	5	28	1	66
LUMO	-1.52	A	3	54	23	20
HOMO	-5.16	A	40	27	29	4
H-1	-5.78	A	60	7	15	18
H-2	-5.91	A	5	44	47	4
H-3	-6.04	A	64	21	8	7
H-4	-6.31	A	8	21	69	3
H-5	-6.43	A	6	57	16	21
H-6	-6.56	A	2	19	9	70
H-7	-6.99	A	11	27	27	35
H-8	-7.23	A	9	6	9	76
H-9	-7.42	A	13	29	23	36
H-10	-7.48	A	11	7	45	38

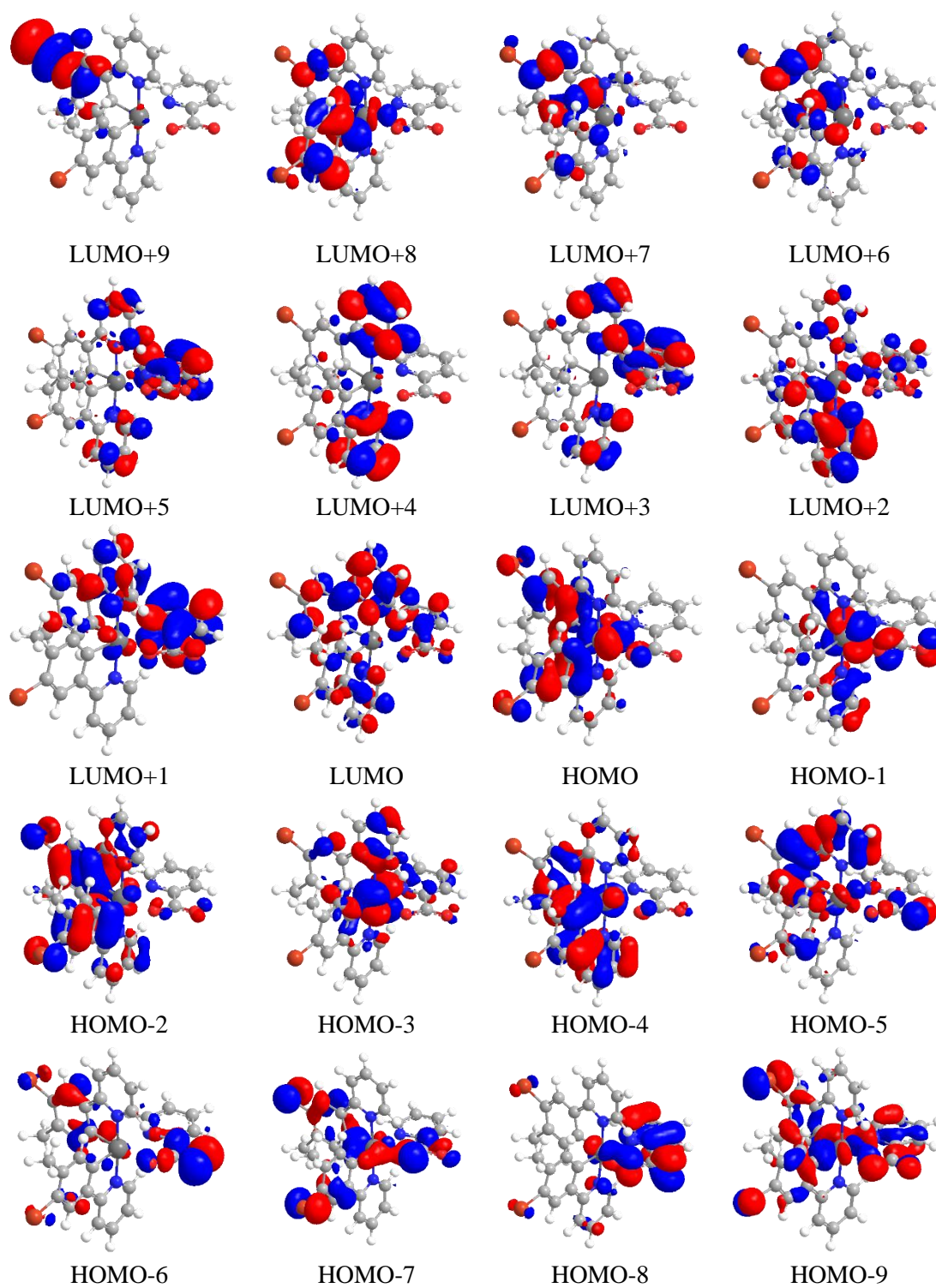


Figura AI.3. Orbitales moleculares del complejo **3** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.14. Composición de los orbitales del complejo **5**.

OM	E(eV)	Simetría	Ir(%)	acac(%)	Phpy-Br(%)	Phpy-Br(%)
L+10	0.82	A	6	0	47	47
L+9	0.43	A	4	0	48	48
L+8	0.43	A	2	0	49	49
L+7	0.30	A	9	1	45	45
L+6	0.16	A	4	1	47	47
L+5	0.04	A	94	2	2	2
L+4	-0.78	A	4	8	44	44
L+3	-0.86	A	3	88	5	5
L+2	-0.88	A	3	0	48	48
L+1	-1.40	A	5	2	47	47
LUMO	-1.42	A	4	0	48	48
HOMO	-5.04	A	43	4	26	26
H-1	-5.47	A	42	47	5	5
H-2	-5.88	A	1	1	49	49
H-3	-5.92	A	69	6	13	13
H-4	-6.27	A	11	1	44	44
H-5	-6.28	A	10	30	30	30
H-6	-6.50	A	20	27	27	27
H-7	-6.70	A	10	70	10	10
H-8	-6.98	A	16	16	34	34
H-9	-7.46	A	16	27	28	28
H-10	-7.56	A	0	0	50	50

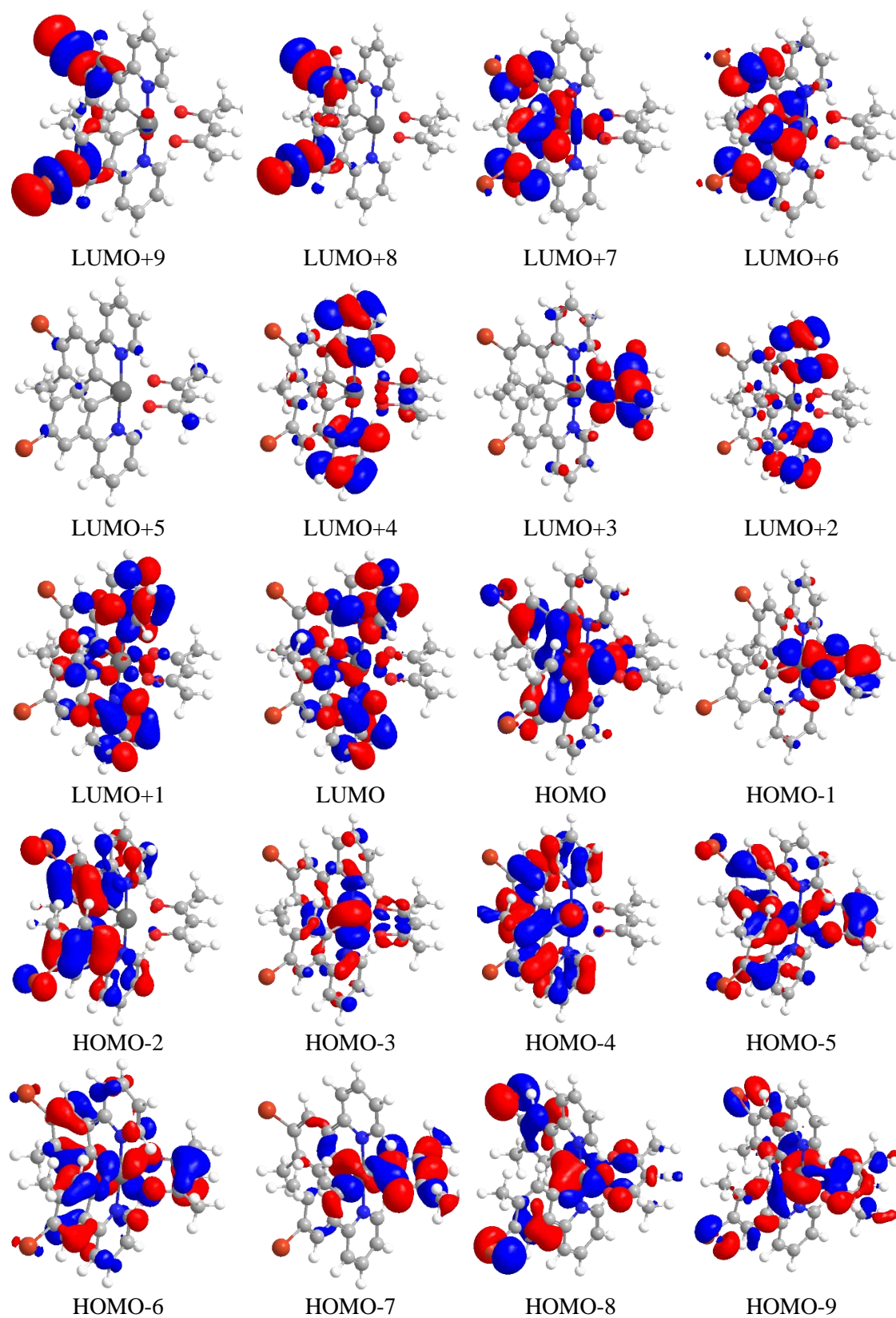


Figura AI.4. Orbitales moleculares del complejo **5** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.15. Composición de los orbitales del complejo **8**.

OM	E(eV)	Sim.	Ir(%)	Phpy-Me(%)	Phpy-Br C-N(%)	Phpy-Br C-C(%)
L+10	0.50	A	3	1	94	1
L+9	0.46	A	3	1	1	94
L+8	0.39	A	7	7	73	13
L+7	0.28	A	5	2	16	78
L+6	0.12	A	93	0	2	4
L+5	-0.56	A	3	69	17	11
L+4	-0.70	A	4	1	53	43
L+3	-0.89	A	2	27	28	43
L+2	-1.18	A	4	70	25	1
L+1	-1.27	A	4	19	54	23
LUMO	-1.37	A	3	9	16	73
HOMO	-4.95	A	39	6	35	20
H-1	-5.29	A	43	43	9	5
H-2	-5.66	A	17	13	15	55
H-3	-5.76	A	44	29	6	20
H-4	-5.94	A	15	24	41	20
H-5	-6.07	A	11	68	3	18
H-6	-6.22	A	10	10	39	40
H-7	-6.34	A	3	4	43	50
H-8	-6.70	A	26	59	11	4
H-9	-6.98	A	26	4	38	33
H-10	-7.24	A	14	31	52	3

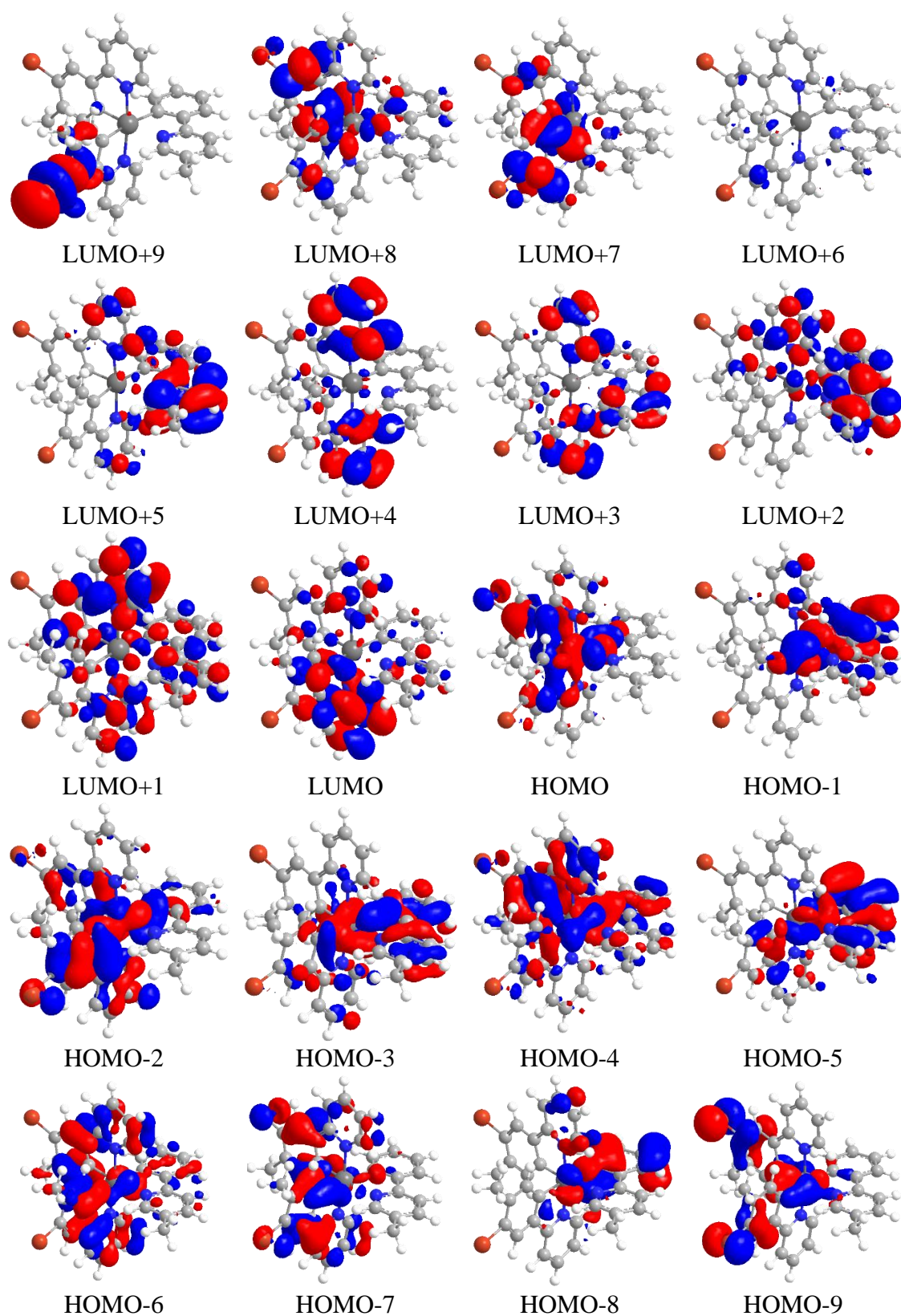


Figura AI.5. Orbitales moleculares del complejo **8** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.16. Composición de los orbitales del complejo **9**.

OM	E(eV)	Simetría	Ir(%)	acac(%)	Phpy1(%)	Phpy2(%)
L+10	1.25	A	60	3	19	19
L+9	1.12	A	44	3	26	27
L+8	1.05	A	8	0	47	45
L+7	0.71	A	10	1	44	45
L+6	0.57	A	6	1	47	46
L+5	0.09	A	96	2	1	1
L+4	-0.63	A	4	2	47	47
L+3	-0.72	A	3	0	49	49
L+2	-0.76	A	3	92	2	2
L+1	-1.22	A	5	2	48	45
LUMO	-1.23	A	5	1	46	49
HOMO	-4.80	A	43	4	27	27
H-1	-5.32	A	46	41	6	6
H-2	-5.64	A	1	2	49	48
H-3	-5.71	A	65	5	14	16
H-4	-6.00	A	16	1	43	40
H-5	-6.09	A	4	22	36	37
H-6	-6.32	A	23	39	19	19
H-7	-6.55	A	10	68	11	11
H-8	-6.97	A	16	29	28	27
H-9	-7.31	A	26	15	29	29
H-10	-7.52	A	0	0	50	49

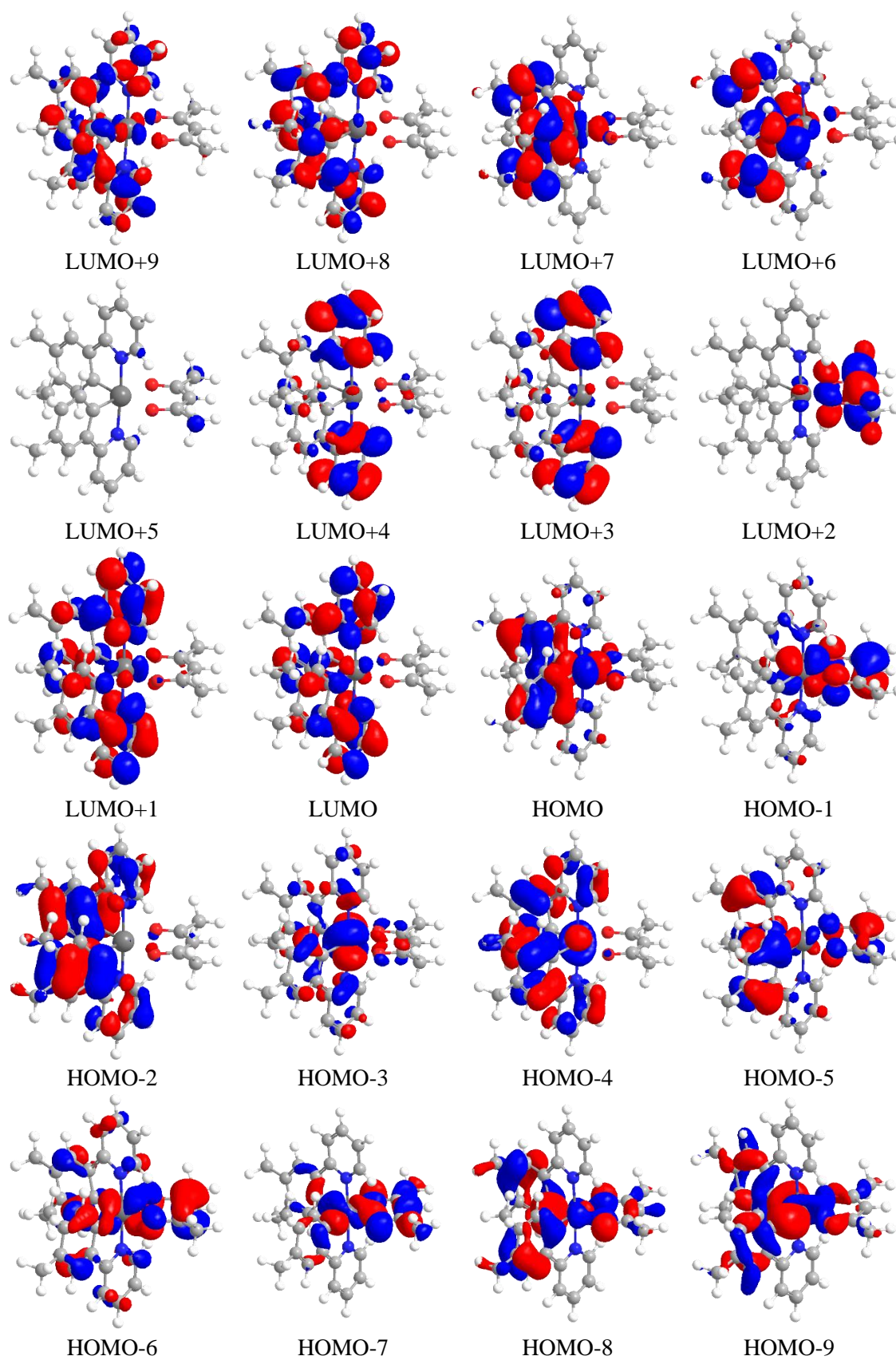


Figure AI.6. Orbitales moleculares del complejo **9** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.17. Composición de los orbitales del complejo **10**.

OM	E(eV)	Simetría	Ir (%)	acac (%)	Phpy-Ph(1)	Phpy-Ph(2)
L+10	0.72	A	5	1	45	49
L+9	0.14	A	55	1	24	20
L+8	0.08	A	1	0	46	53
L+7	0.03	A	42	1	30	27
L+6	-0.25	A	2	0	59	38
L+5	-0.30	A	1	0	39	60
L+4	-0.69	A	4	4	46	46
L+3	-0.79	A	3	0	48	49
L+2	-0.80	A	3	91	4	3
L+1	-1.28	A	5	2	48	45
LUMO	-1.31	A	5	0	46	49
HOMO	-4.89	A	41	4	27	28
H-1	-5.38	A	44	44	6	6
H-2	-5.66	A	1	1	49	48
H-3	-5.79	A	65	5	15	15
H-4	-6.08	A	15	1	37	47
H-5	-6.09	A	3	15	46	36
H-6	-6.36	A	24	44	14	18
H-7	-6.49	A	11	5	44	41
H-8	-6.59	A	10	64	14	12
H-9	-6.69	A	0	0	70	30
H-10	-6.70	A	0	2	29	69

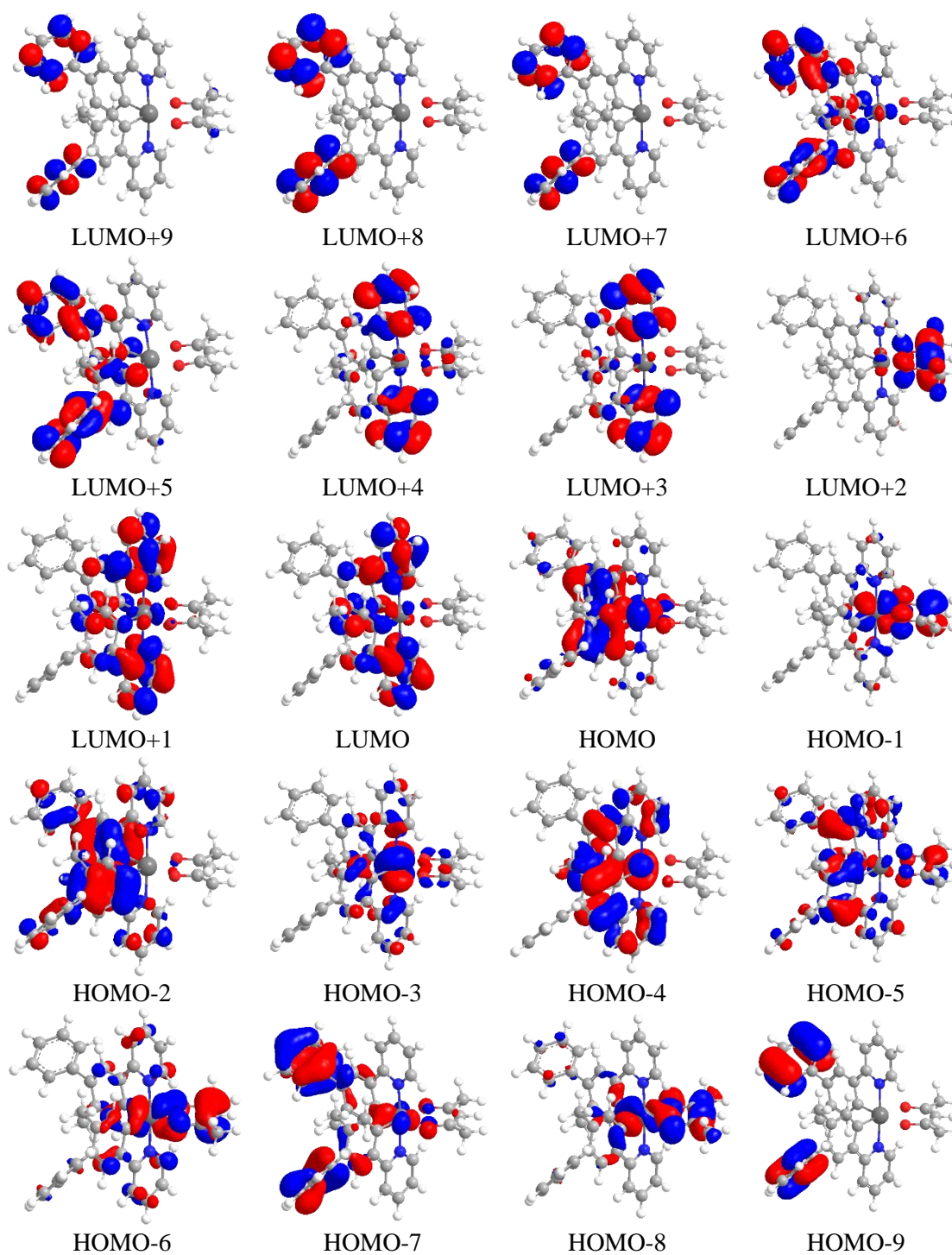


Figura AI.7. Orbitales moleculares del complejo **10** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.18. Composición de los orbitales del complejo **11**.

OM	E(eV)	Sim.	Ir(%)	Phpy-Me(%)	Me ₂ Phpy C-N(%)	Me ₂ Phpy C-C(%)
L+10	1.05	A	8	39	20	33
L+9	0.80	A	8	9	75	8
L+8	0.68	A	6	3	12	79
L+7	0.61	A	5	88	3	4
L+6	0.18	A	97	0	1	1
L+5	-0.46	A	3	58	24	14
L+4	-0.56	A	4	1	49	47
L+3	-0.77	A	2	38	24	36
L+2	-1.04	A	4	17	76	3
L+1	-1.13	A	6	45	4	45
LUMO	-1.20	A	2	36	14	49
HOMO	-4.71	A	39	6	35	20
H-1	-5.15	A	45	38	10	6
H-2	-5.43	A	14	10	18	58
H-3	-5.60	A	45	25	7	23
H-4	-5.72	A	16	21	46	16
H-5	-5.91	A	10	26	12	52
H-6	-6.02	A	13	59	20	8
H-7	-6.13	A	5	7	42	47
H-8	-6.58	A	23	64	10	4
H-9	-6.99	A	20	19	40	20
H-10	-7.06	A	30	14	46	10

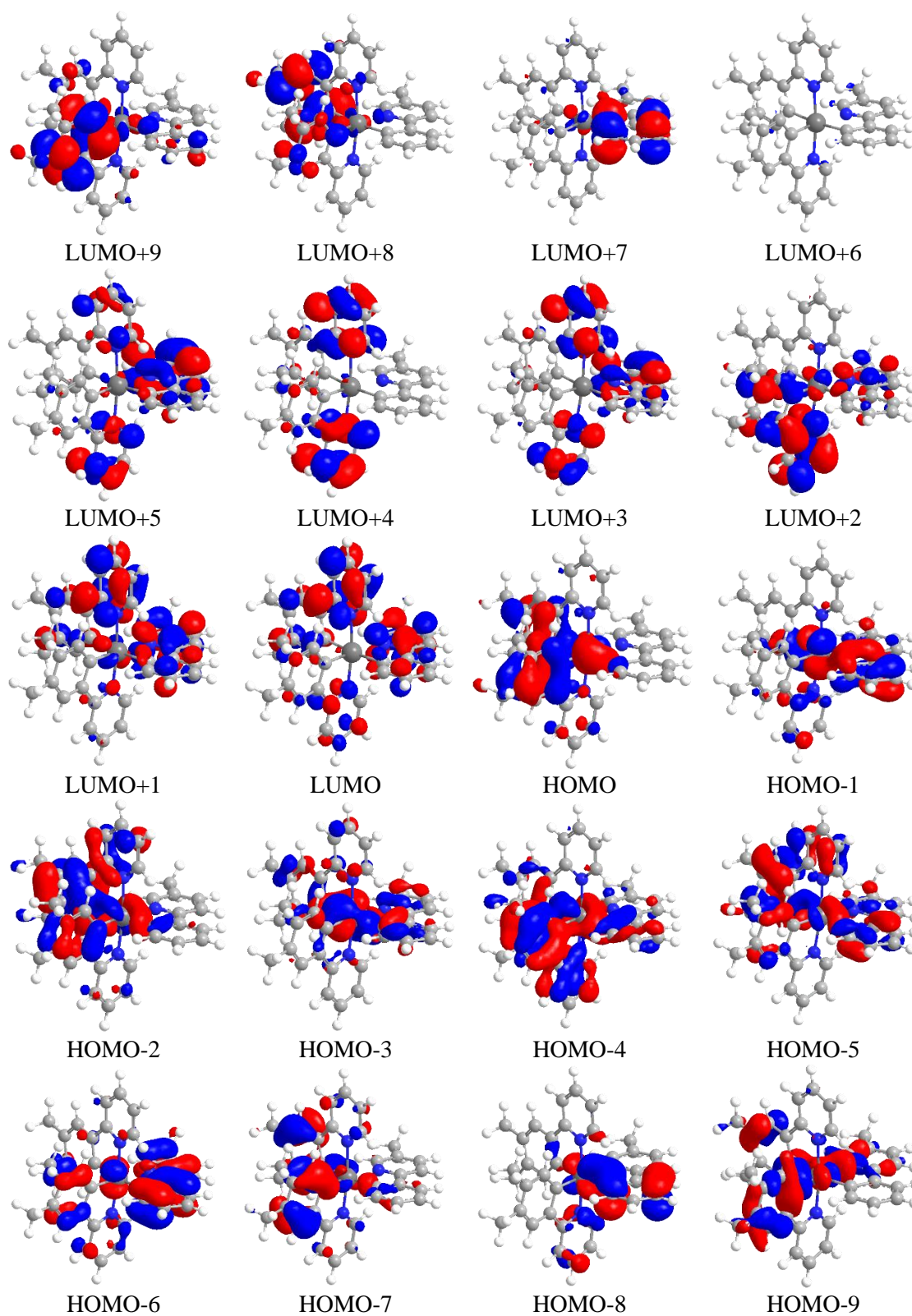


Figura AI.8. Orbitales moleculares del complejo **11** (valor de contorno 0.03 a.u.).

ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

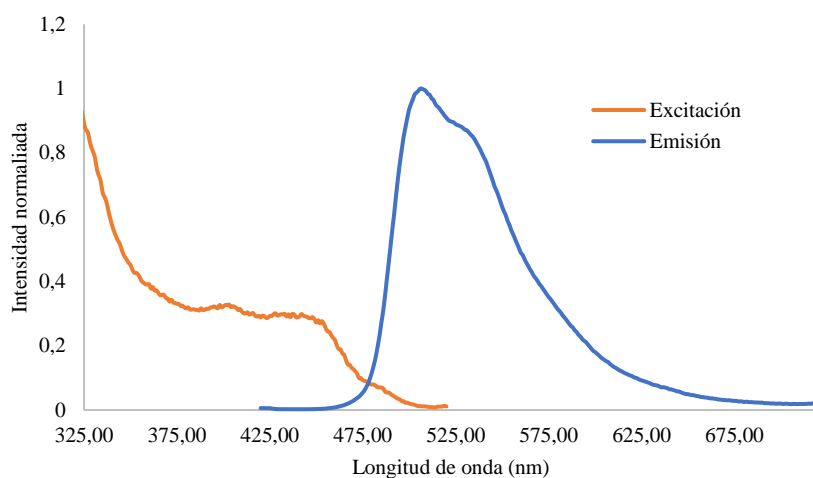


Figura AI.9. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 3 en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

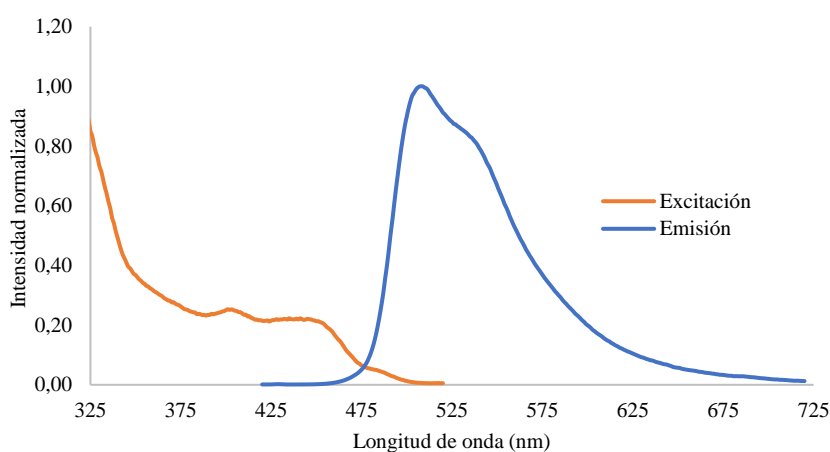


Figura AI.10. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 3 en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 298 K.

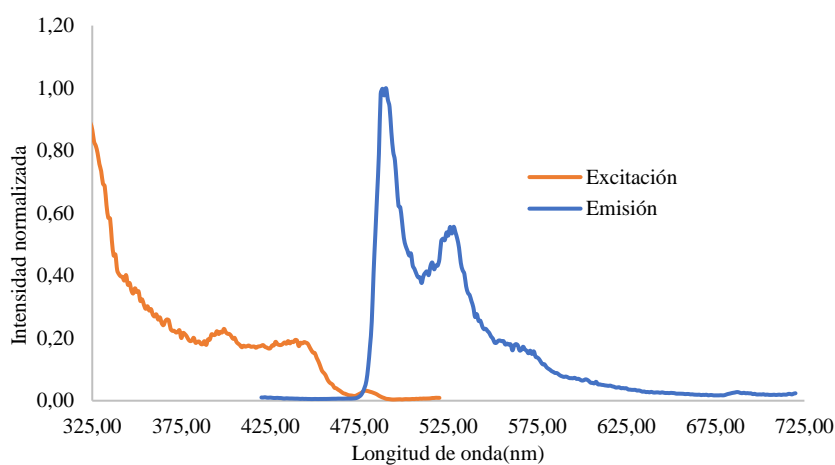


Figura AI.11. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 3 en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 77 K.

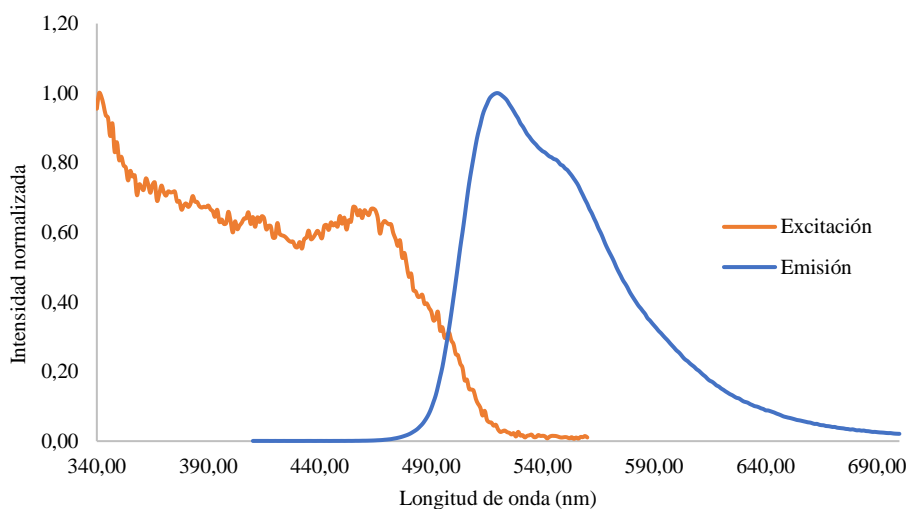


Figura AI.12. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **5** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

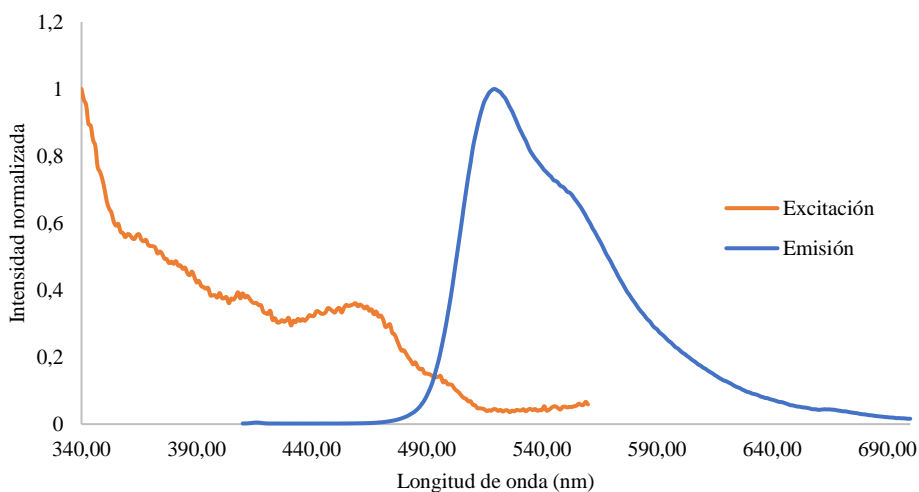


Figura AI.13. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **5** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

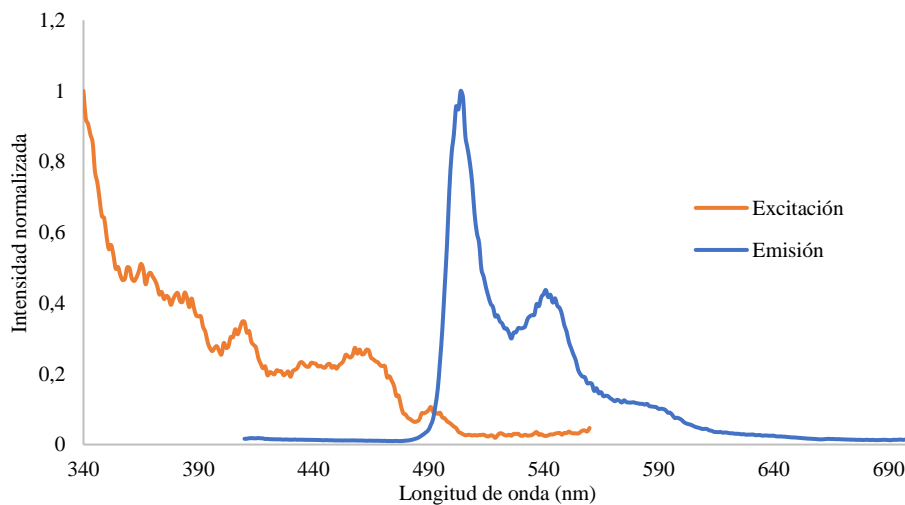


Figura AI.14. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **5** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

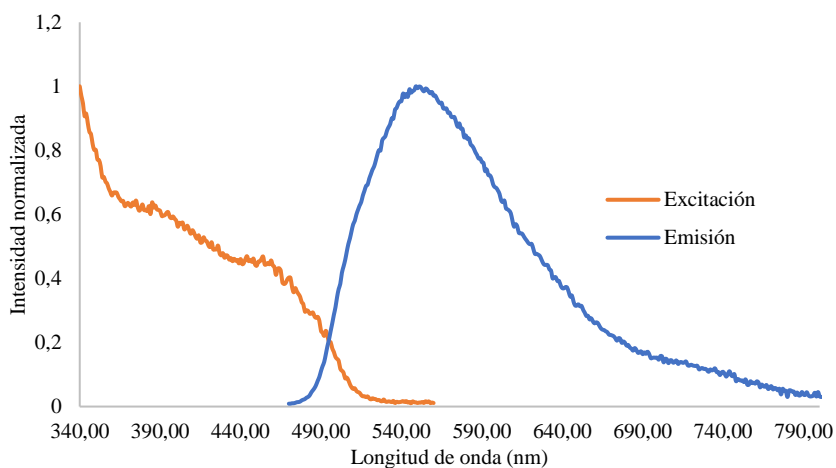


Figura AI.15. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **8** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

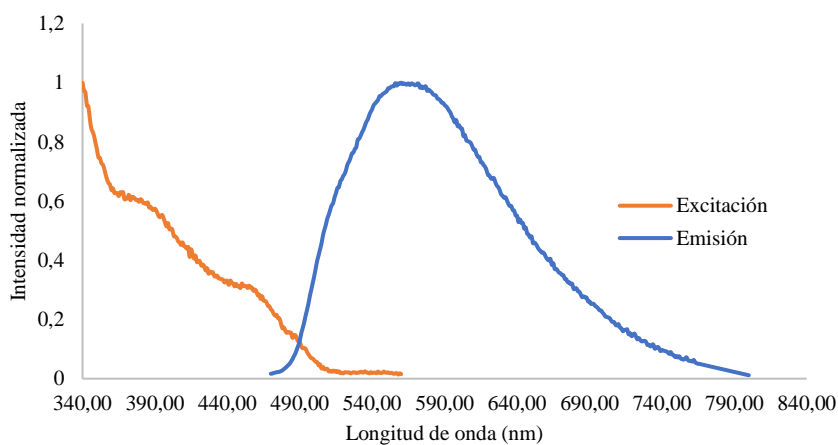


Figura AI.16. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **8** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

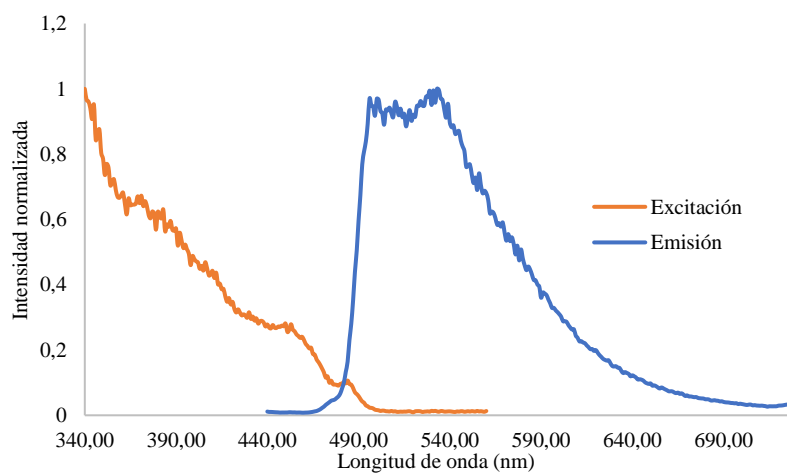


Figura AI.17. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **8** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

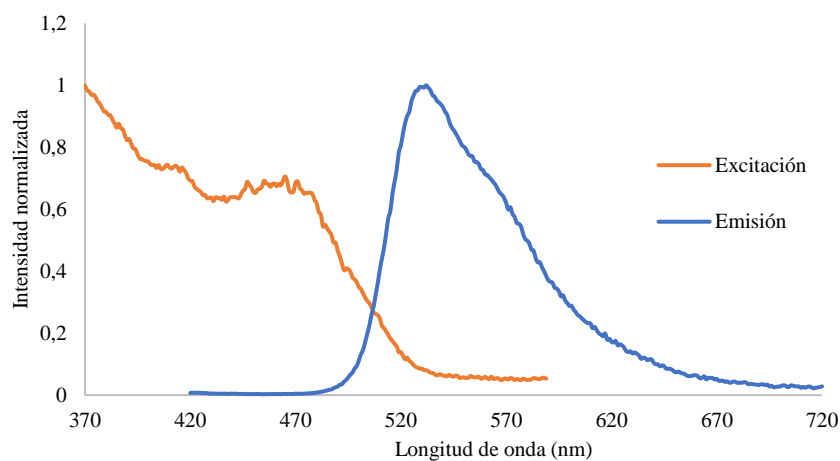


Figura AI.18. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **9** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

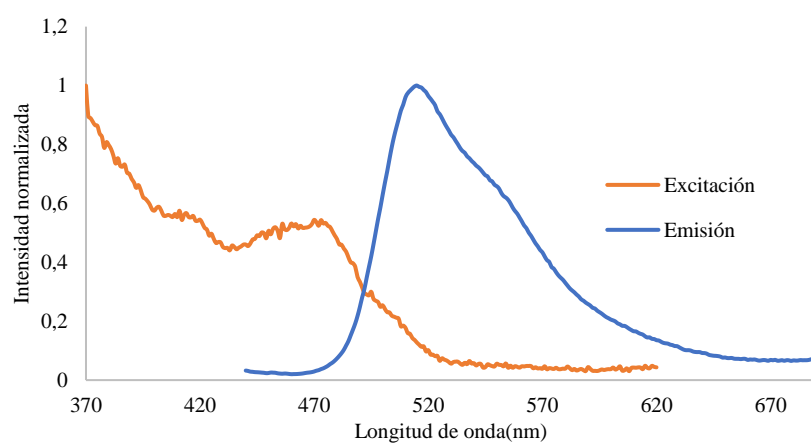


Figura AI.19. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **9** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

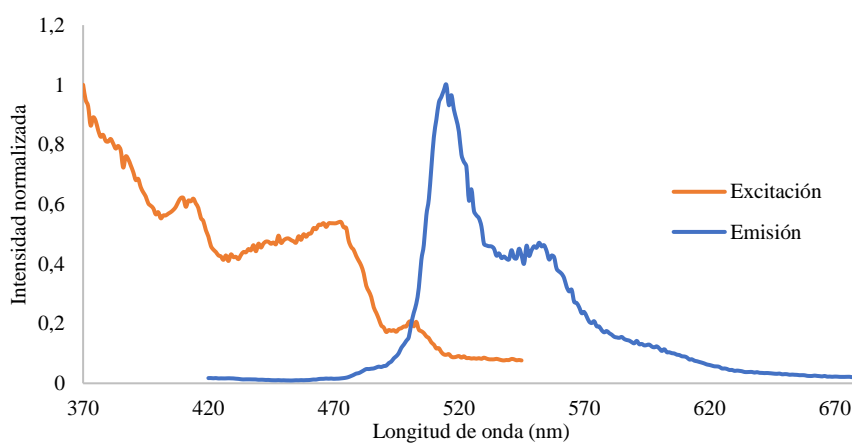


Figura AI.20. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **9** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

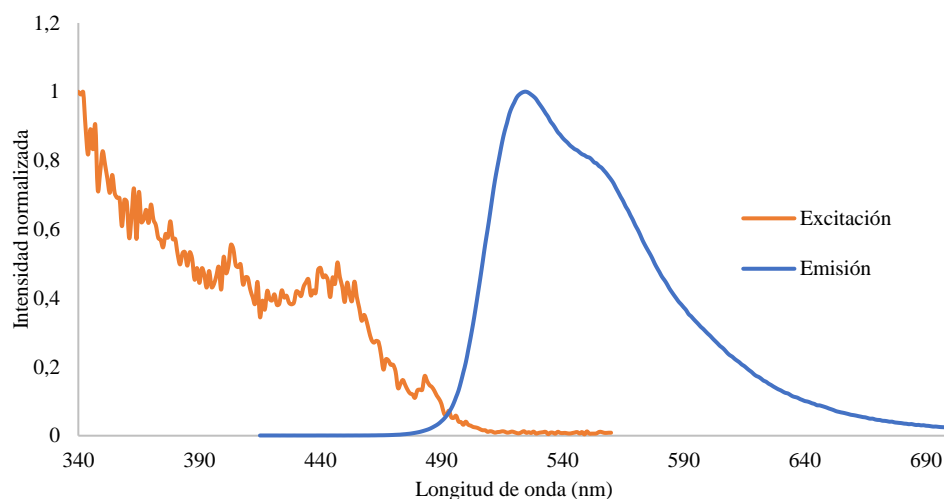


Figura AI.21. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **10** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

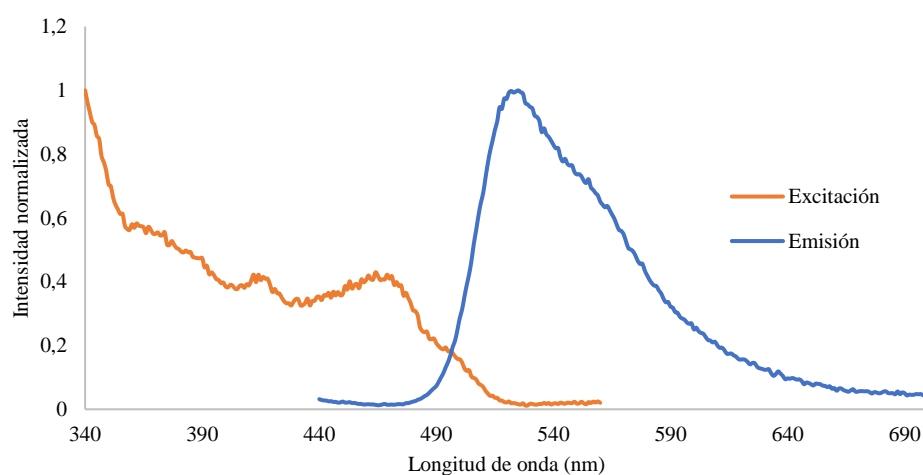


Figura AI.22. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **10** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

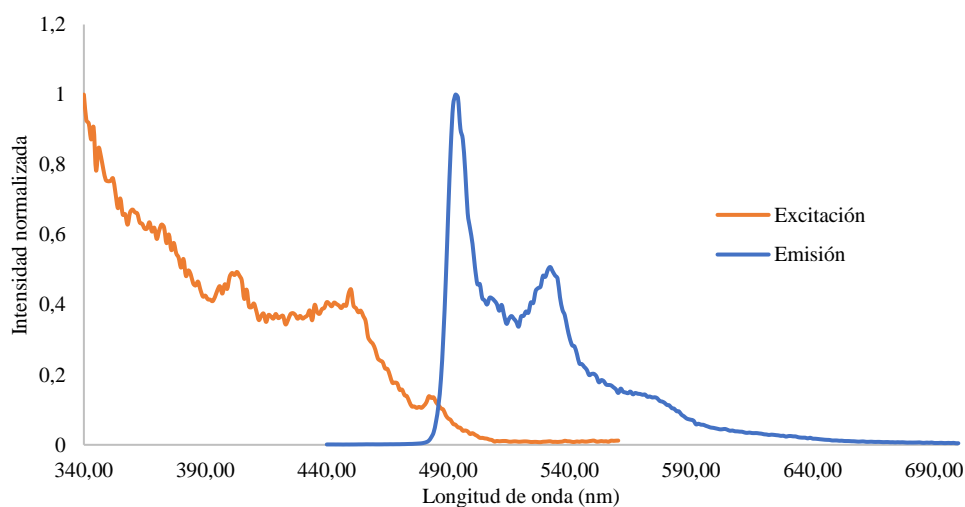


Figura AI.23. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **10** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

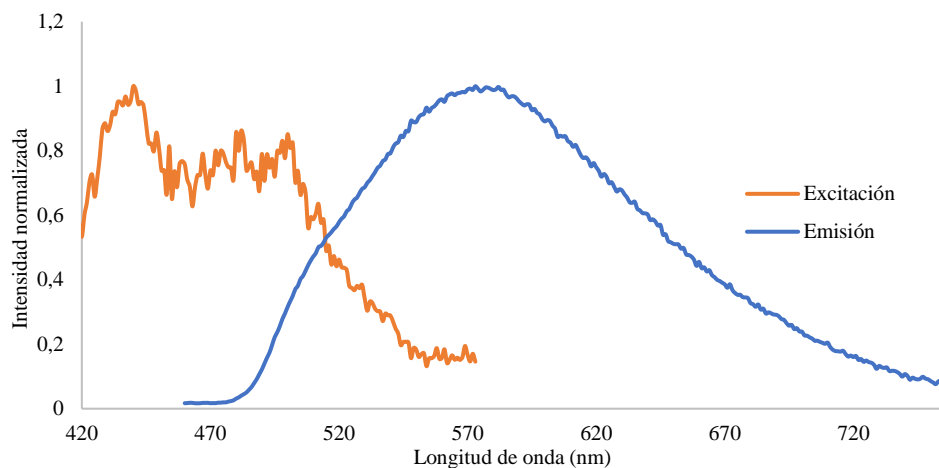


Figura AI.24. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **11** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

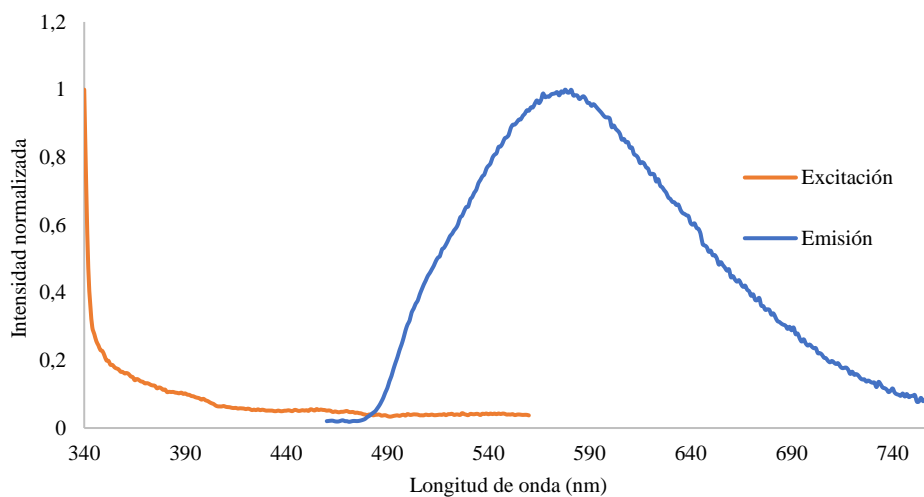


Figura AI.25. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **11** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

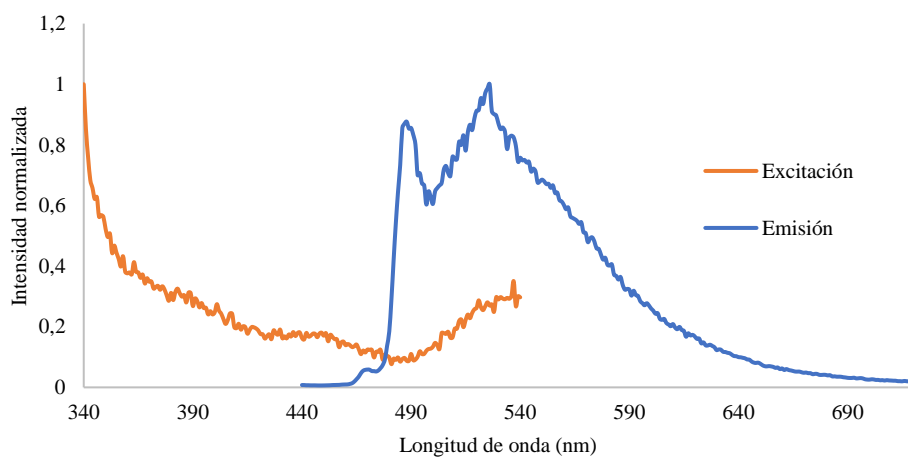


Figura AI.26. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **11** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

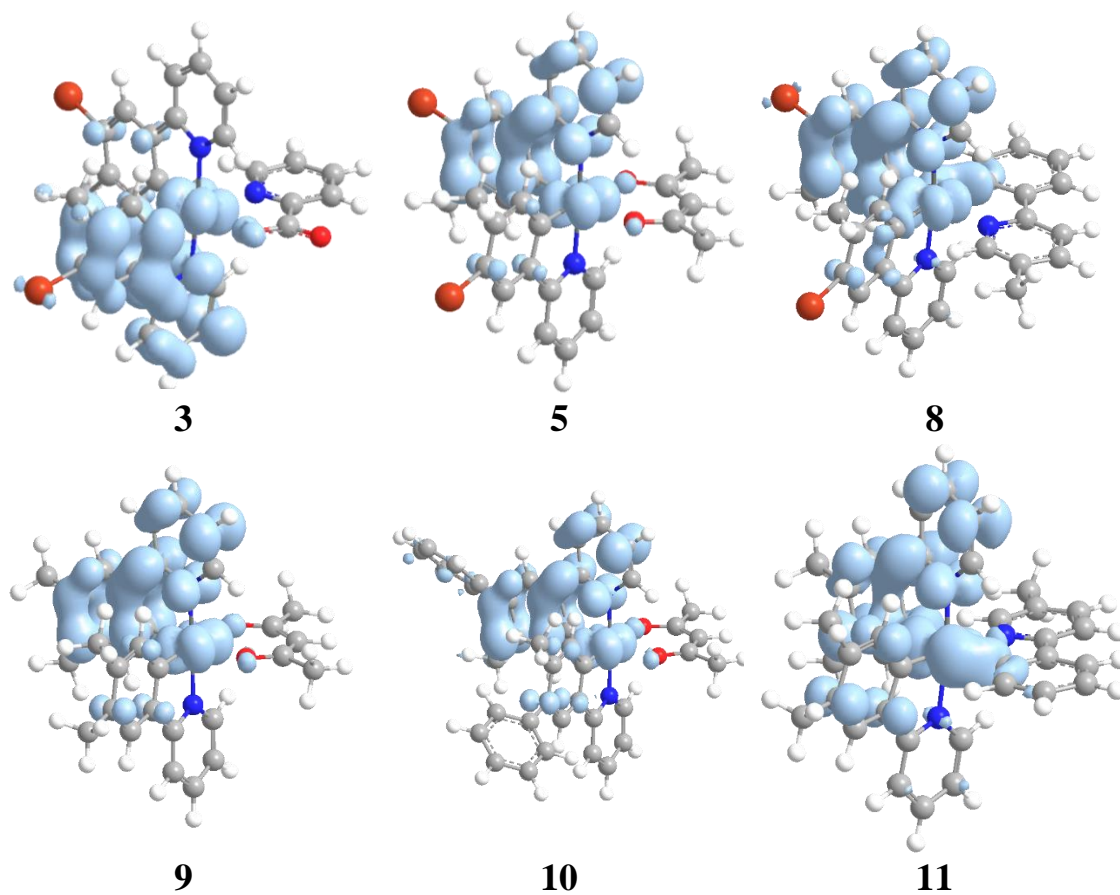
DENSIDADES DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

Figura AI.27. Distribuciones de densidades de espín de los tripletes T_1 optimizados de los complejos **3**, **5**, **8**, **9**, **10** y **11** (valor de contorno 0.002 a.u.).

ORBITALES NATURALES DE TRANSICIÓN DE LOS COMPLEJOS 3, 5, 8-11

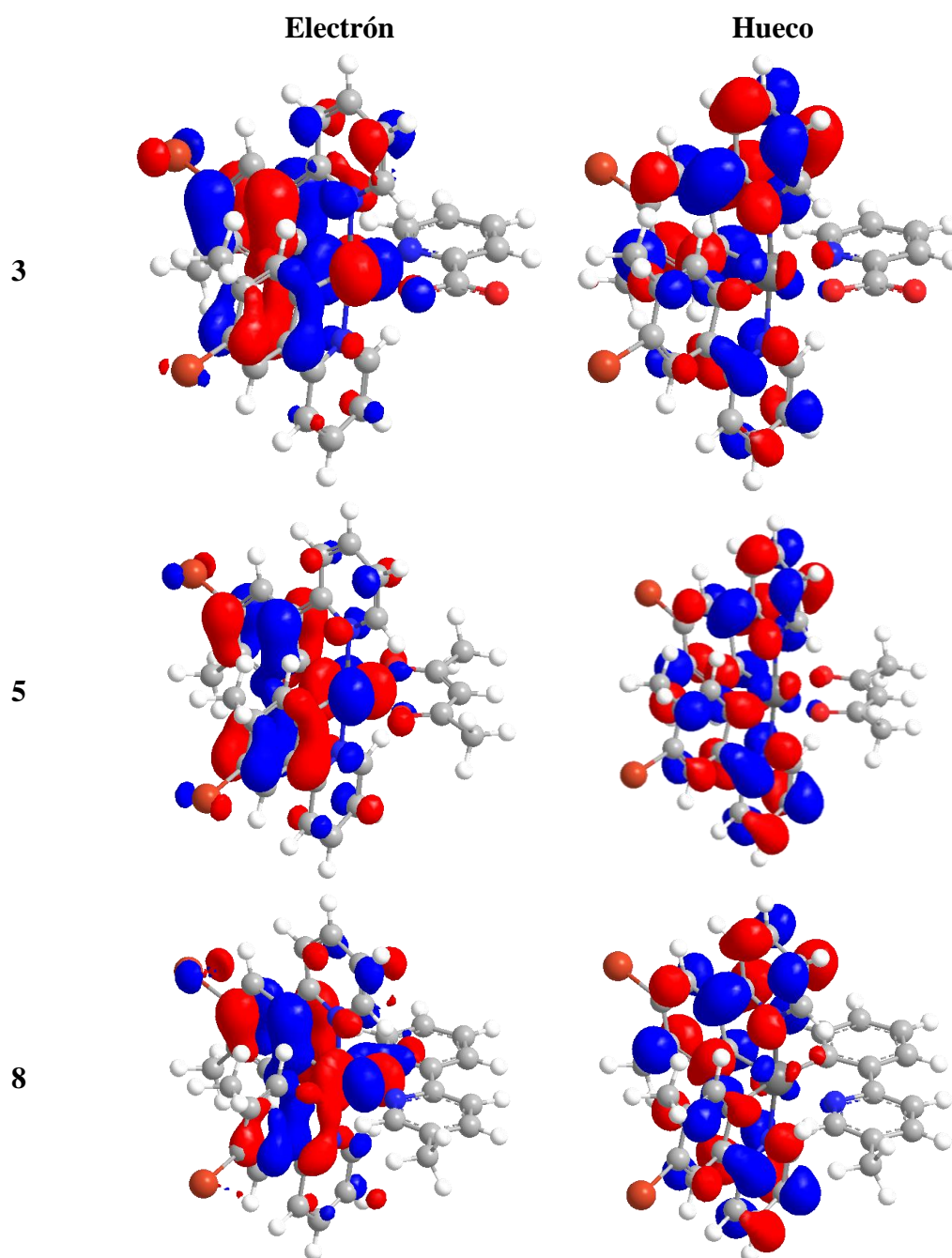


Figura AI.28. Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 a.u.) para los complejos **3**, **5** y **8**, donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo.

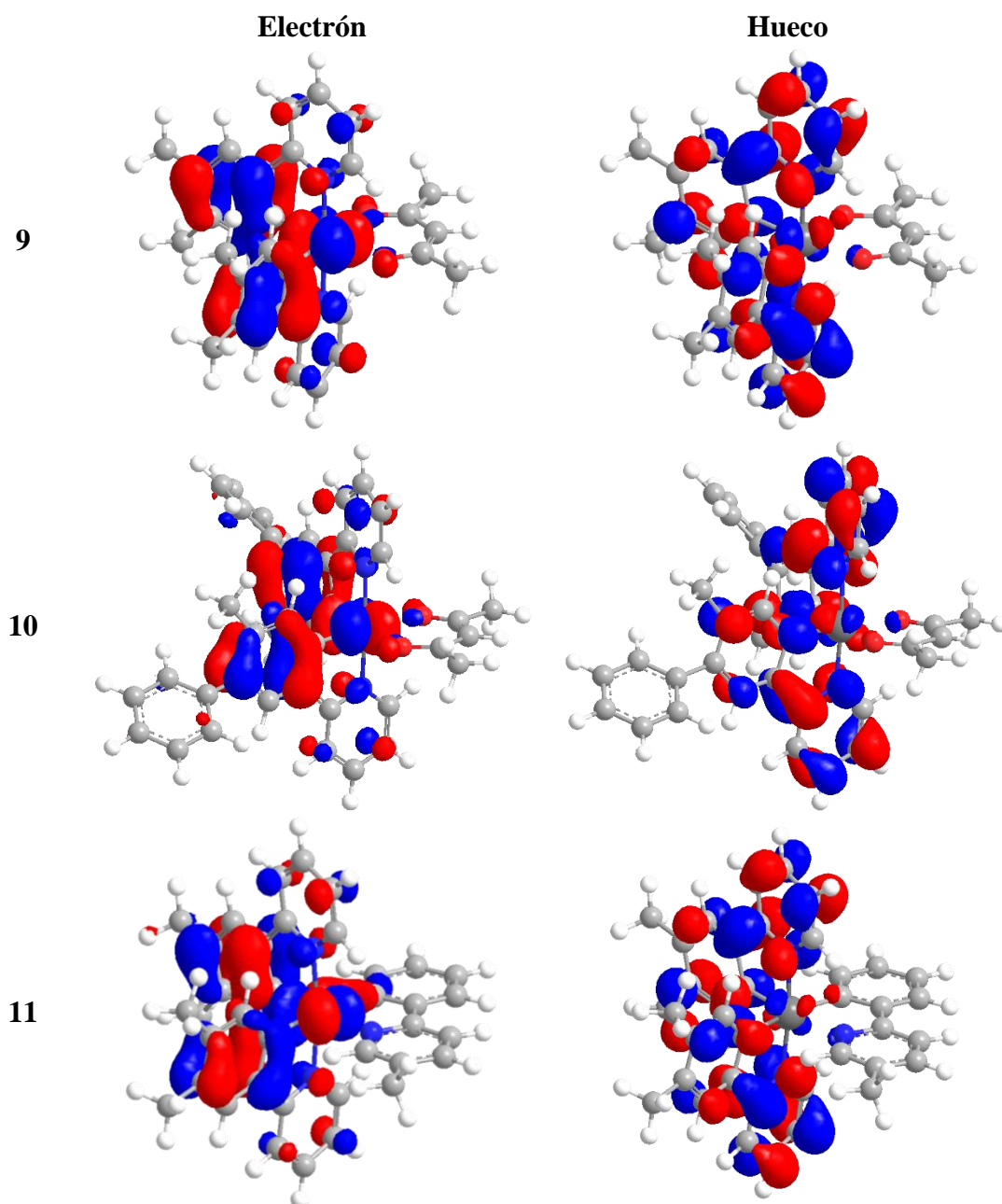


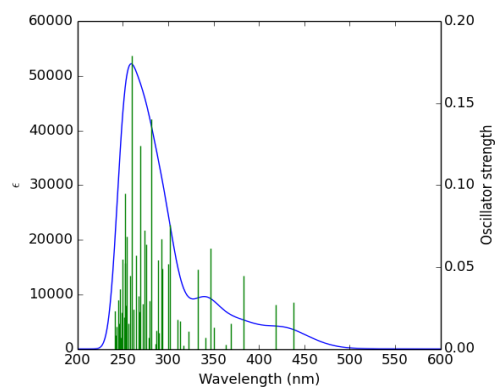
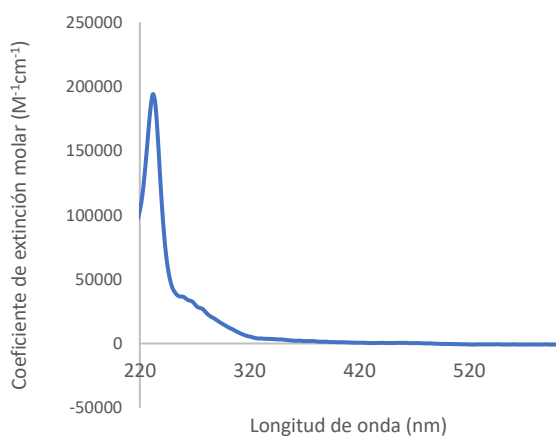
Figura AI.29. Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 a.u.) para los complejos **9**, **10** y **11**, donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo

ANEXO II

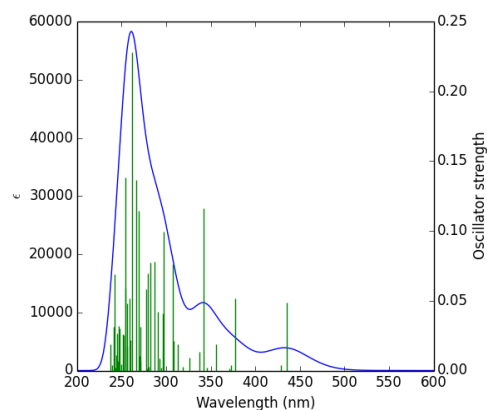
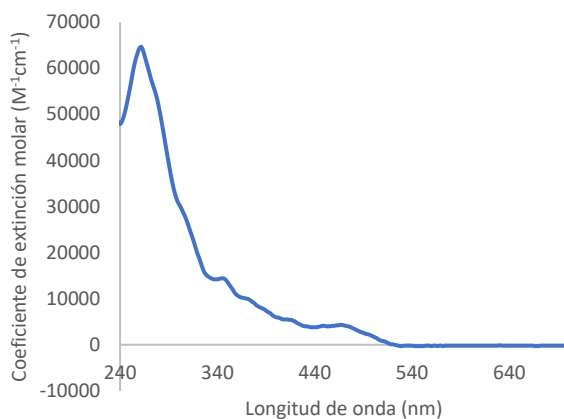
DATOS FOTOFÍSICOS DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

a) Complejo 17



b) Complejo 25



c) Complejo 26

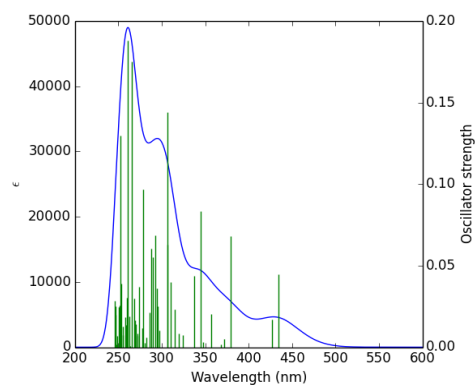
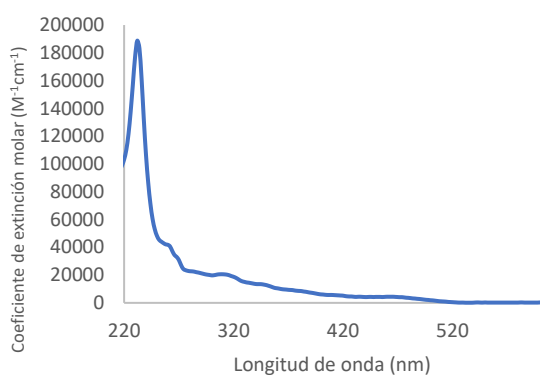


Figura AII.1. Espectros de absorción UV-vis observados en 2-MeTHF (1×10^{-5} M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G**) en THF de los complejos **17**, **25** y **26**.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 17, 25 y 26

Tabla AII.1. Absorciones seleccionadas del UV-vis experimental (en 2-MeTHF) y las energías de excitación vertical calculadas por TD-DFT (en THF) y sus contribuciones mayoritarias.

Complejo	λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{calcd} (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición (%)
17	234	194100	260	0.179	HOMO-3→LUMO+4 (55)
	346	3100	346	0.0612	HOMO-2→LUMO (83)
	378	1900	384	0.0446	HOMO-1→LUMO (90)
	458	500	438	0.0284	HOMO→LUMO (96)
	486	380			
25	226	59100	254	0.1384	HOMO-5→LUMO+3 (50)
	346	14400	342	0.116	HOMO-2→LUMO (63)
	372	9900	378	0.0516	HOMO-1→LUMO+1 (59)
	468	4300	435	0.0489	HOMO→LUMO (87)
	496	2328			
26	232	188700	253	0.1296	HOMO-5→LUMO+4 (72)
	346	13400	344	0.0834	HOMO-2→LUMO (82)
	374	5600	379	0.068	HOMO-1→LUMO (71)
	468	4300	435	0.0447	HOMO→LUMO (91)
	489	2800			

Tabla AII.2. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo 17 en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
479.9	0.0	T-A	HOMO→LUMO (86%)	H-5→LUMO (2%), H-3→LUMO (6%)
465.8	0.0	T-A	H-3→L+1 (10%), HOMO→L+1 (80%)	H-2→L+1 (3%)
438.3	0.0284	<u>S</u> -A	HOMO→LUMO (96%)	
418.2	0.027	S-A	HOMO→L+1 (96%)	
383.5	0.0446	S-A	H-1→LUMO (90%)	H-2→LUMO (3%), H-1→L+1 (4%)
369.1	0.0157	S-A	H-1→L+1 (90%)	H-2→L+1 (2%), H-1→LUMO (3%)
350.6	0.0131	S-A	HOMO→L+3 (91%)	H-2→LUMO (3%), HOMO→L+2 (4%)
346.3	0.0612	S-A	H-2→LUMO (83%)	H-1→LUMO (2%), HOMO→L+3 (3%), HOMO→L+4 (5%)
332.5	0.0487	S-A	H-2→L+1 (83%)	H-1→L+1 (2%), H-1→L+2 (3%), HOMO→L+4 (4%)
301.9	0.0758	S-A	H-3→L+1 (74%)	H-4→LUMO (6%), H-2→L+3 (3%), H-2→L+4 (2%), H-1→L+4 (5%)
281.3	0.1403	S-A	H-6→LUMO (17%), H-5→L+1 (23%), H-2→L+3 (18%), H-2→L+4 (10%)	H-7→LUMO (5%), H-6→L+1 (4%), H-5→LUMO (5%), HOMO→L+7 (3%)
269.7	0.1241	S-A	H-7→L+1 (14%), HOMO→L+7 (57%)	H-3→L+2 (3%), H-3→L+3 (4%), H-3→L+4 (4%), HOMO→L+6 (3%)
259.8	0.179	S-A	H-3→L+4 (55%)	H-6→L+1 (4%), H-4→L+3 (7%), H-4→L+4 (3%), H-1→L+5 (6%), H-1→L+6 (3%), HOMO→L+7 (2%), HOMO→L+8 (2%)

Tabla AII.3. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **17** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	acac	C ₆ H ₃ -py	Ir	C ₆ BrH ₂ -py
479.9	0.0	T-A	4→1 (-3)	29→0 (-29)	43→5 (-38)	24→94 (70)
465.8	0.0	T-A	4→1 (-3)	30→94 (64)	42→5 (-37)	23→1 (-22)
438.3	0.0284	S-A	4→1 (-3)	27→0 (-27)	47→5 (-42)	22→94 (72)
418.2	0.027	S-A	4→1 (-3)	27→94 (67)	47→5 (-42)	22→1 (-21)
383.5	0.0446	S-A	45→1 (-44)	5→4 (-1)	43→5 (-38)	6→90 (84)
369.1	0.0157	S-A	46→1 (-45)	5→90 (85)	43→5 (-38)	6→4 (-2)
350.6	0.0131	S-A	5→8 (3)	27→43 (16)	47→3 (-44)	22→46 (24)
346.3	0.0612	S-A	7→1 (-6)	15→5 (-10)	65→5 (-60)	13→90 (77)
332.5	0.0487	S-A	8→4 (-4)	14→89 (75)	65→4 (-61)	12→3 (-9)
301.9	0.0758	S-A	7→1 (-6)	51→82 (31)	10→4 (-6)	32→12 (-20)
281.3	0.1403	S-A	15→2 (-13)	26→46 (20)	32→4 (-28)	28→48 (20)
269.7	0.1241	S-A	15→4 (-11)	29→25 (-4)	35→8 (-27)	22→62 (40)
259.8	0.179	S-A	11→2 (-9)	45→47 (2)	12→8 (-4)	32→43 (11)

Tabla AII.4. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **25** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
478.4	0.0	T-A	HOMO→LUMO (84%)	H-3→LUMO (6%)
474.5	0.0	T-A	HOMO→L+1 (83%)	H-3→LUMO (2%), H-3→L+1 (7%)
435.1	0.0489	S-A	HOMO→LUMO (87%), HOMO→L+1 (10%)	
428.7	0.0038	S-A	HOMO→LUMO (10%), HOMO→L+1 (87%)	
377.8	0.0516	S-A	H-1→LUMO (35%), H-1→L+1 (59%)	H-2→LUMO (2%)
355.9	0.019	S-A	HOMO→L+3 (95%)	
341.8	0.116	S-A	H-2→LUMO (63%), H-2→L+1 (20%)	H-1→L+2 (3%), HOMO→L+4 (7%)
337.4	0.0132	S-A	H-2→LUMO (11%), H-2→L+1 (64%), HOMO→L+4 (12%)	H-1→LUMO (3%)
307.6	0.0763	S-A	H-3→LUMO (16%), H-3→L+1 (39%), H-1→L+4 (34%)	H-4→LUMO (3%), H-2→L+3 (2%)
297.7	0.0994	S-A	H-4→LUMO (69%)	H-5→LUMO (4%), H-4→L+1 (5%), H-2→L+2 (3%), H-2→L+3 (5%), H-2→L+4 (3%), H-1→L+4 (2%)
268.8	0.1144	S-A	H-3→L+3 (26%), HOMO→L+6 (34%)	H-7→LUMO (6%), H-7→L+1 (5%), H-6→LUMO (3%), H-4→L+3 (4%), H-3→L+4 (6%), H-2→L+4 (2%), HOMO→L+14 (2%)
266.5	0.1363	S-A	H-3→L+3 (31%), H-3→L+4 (15%), HOMO→L+6 (22%)	H-6→LUMO (2%), H-6→L+1 (8%), H-5→L+1 (4%), H-5→L+3 (5%)
261.7	0.2277	S-A	H-3→L+4 (60%)	H-6→L+1 (3%), H-5→L+4 (2%), H-4→L+2 (4%), H-4→L+4 (7%), HOMO→L+6 (7%)
254.2	0.1384	S-A	H-5→L+3 (50%), H-4→L+4 (14%)	H-5→L+4 (3%), H-4→L+3 (4%), H-1→L+7 (2%), HOMO→L+7 (5%), HOMO→L+11 (4%)

Tabla AII.5. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **25** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	acac	C ₆ MeH ₂ -py	C ₆ H ₃ -py	Ir
478.4	0.0	T-A	4→1 (-3)	27→89 (62)	25→5 (-20)	44→5 (-39)
474.5	0.0	T-A	4→1 (-3)	28→7 (-21)	26→87 (61)	42→5 (-37)
435.1	0.0489	S-A	4→1 (-3)	26→80 (54)	23→14 (-9)	47→5 (-42)
428.7	0.0038	S-A	4→1 (-3)	26→14 (-12)	23→80 (57)	47→5 (-42)
377.8	0.0516	S-A	42→1 (-41)	7→38 (31)	5→56 (51)	46→5 (-41)
355.9	0.019	S-A	4→2 (-2)	26→19 (-7)	23→76 (53)	47→3 (-44)
341.8	0.116	S-A	7→4 (-3)	15→67 (52)	12→25 (13)	66→5 (-61)
337.4	0.0132	S-A	7→1 (-6)	16→28 (12)	13→66 (53)	64→5 (-59)
307.6	0.0763	S-A	17→1 (-16)	32→48 (16)	32→46 (14)	19→4 (-15)
297.7	0.0994	S-A	11→4 (-7)	62→77 (15)	12→14 (2)	15→5 (-10)
268.8	0.1144	S-A	12→2 (-10)	33→35 (2)	31→58 (27)	23→6 (-17)
266.5	0.1363	S-A	8→2 (-6)	35→32 (-3)	42→62 (20)	16→4 (-12)
261.7	0.2277	S-A	5→5 (0)	46→68 (22)	42→24 (-18)	7→3 (-4)
254.2	0.1384	S-A	19→2 (-17)	28→35 (7)	38→57 (19)	15→6 (-9)

Tabla AII.6. Transiciones seleccionadas del espectro UV calculado para el complejo **26** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
480.6	0.0	T-A	HOMO→LUMO (83%)	H-3→LUMO (8%), H-2→LUMO (3%)
472.2	0.0	T-A	HOMO→L+1 (82%)	H-3→L+1 (9%)
434.7	0.0447	S-A	HOMO→LUMO (91%)	HOMO→L+1 (5%)
426.7	0.0169	S-A	HOMO→L+1 (92%)	HOMO→LUMO (5%)
379.2	0.068	S-A	H-1→LUMO (71%), H-1→L+1 (23%)	
357.3	0.0203	S-A	HOMO→L+2 (85%), HOMO→L+3 (11%)	
344.4	0.0834	S-A	H-2→LUMO (82%)	H-4→LUMO (2%), H-2→L+1 (4%), H-1→LUMO (3%), HOMO→L+4 (3%)
337.7	0.0438	S-A	H-2→L+1 (80%)	H-4→L+1 (3%), H-2→LUMO (2%), H-1→L+1 (3%), HOMO→L+4 (3%)
310.4	0.0401	S-A	H-4→LUMO (26%), H-3→LUMO (55%), H-1→L+4 (10%)	H-1→L+2 (3%)
306.9	0.1439	S-A	H-4→LUMO (61%), H-3→LUMO (13%)	H-2→L+2 (2%), H-1→L+2 (7%), H-1→L+4 (6%)
278.1	0.0968	S-A	H-6→L+1 (36%), H-2→L+4 (18%), HOMO→L+6 (11%)	H-3→L+2 (5%), H-3→L+3 (3%), H-3→L+4 (5%), HOMO→L+5 (3%)
252.8	0.1296	S-A	H-5→L+4 (72%)	H-9→LUMO (4%), H-6→L+4 (3%)

Tabla AII.7. Composición (%) de las transiciones seleccionadas para el espectro UV-vis calculado del complejo **26** en THF.

λ (nm)	F. del oscilador	Sim.	acac	C ₆ H ₃ -py	Ir	C ₆ PhH ₂ -py
480.6	0.0	T-A	4→1 (-3)	26→1 (-25)	43→5 (-38)	27→94 (67)
472.2	0.0	T-A	4→1 (-3)	26→93 (67)	42→5 (-37)	27→1 (-26)
434.7	0.0447	S-A	4→1 (-3)	24→5 (-19)	47→5 (-42)	25→89 (64)
426.7	0.0169	S-A	4→1 (-3)	24→89 (65)	47→5 (-42)	25→6 (-19)
379.2	0.068	S-A	45→1 (-44)	5→23 (18)	44→5 (-39)	6→71 (65)
357.3	0.0203	S-A	4→18 (14)	24→21 (-3)	47→3 (-44)	25→58 (33)
344.4	0.0834	S-A	6→1 (-5)	11→7 (-4)	60→5 (-55)	23→88 (65)
337.7	0.0438	S-A	7→1 (-6)	11→90 (79)	60→5 (-55)	23→4 (-19)
310.4	0.0401	S-A	9→1 (-8)	31→8 (-23)	10→4 (-6)	50→86 (36)
306.9	0.1439	S-A	9→2 (-7)	19→7 (-12)	15→4 (-11)	58→87 (29)
278.1	0.0968	S-A	15→6 (-9)	30→62 (32)	31→6 (-25)	24→26 (2)
252.8	0.1296	S-A	27→3 (-24)	45→61 (16)	12→4 (-8)	16→32 (16)

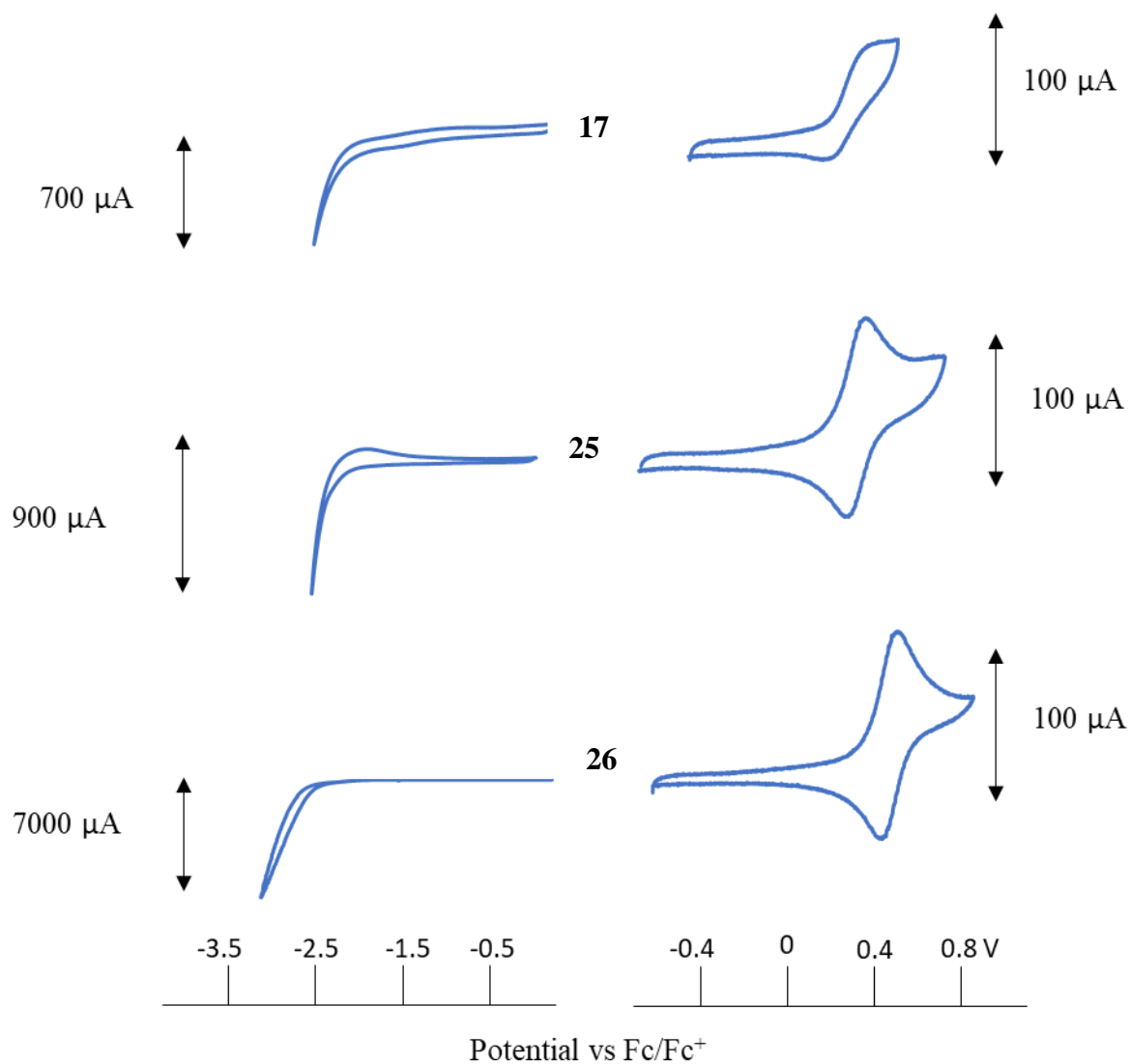
VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 17, 26 Y 26

Figura AII.2. Voltamogramas cíclicos de los complejos **17** en diclorometano (10^{-3} M) y **25, 26** en acetonitrilo (10^{-3} M) utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Los potenciales se referenciaron a la pareja ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+).

ORBITALES MOLECULARES FRONTERA DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

Tabla AII.8. Composición de los orbitales del complejo **17**.

OM	E(eV)	Simetría	acac (%)	C ₆ H ₃ -py (%)	Ir (%)	C ₆ BrH ₂ -py (%)
L+10	1.02	A	1	74	16	9
L+9	0.81	A	0	10	5	85
L+8	0.48	A	1	83	8	9
L+7	0.19	A	1	9	7	84
L+6	0.07	A	2	2	72	25
L+5	0.04	A	1	1	29	69
L+4	-0.75	A	2	51	4	44
L+3	-0.83	A	5	46	3	46
L+2	-0.86	A	89	1	3	8
L+1	-1.36	A	1	94	5	1
LUMO	-1.49	A	1	0	5	94
HOMO	-5.08	A	4	27	47	22
H-1	-5.47	A	47	5	42	6
H-2	-5.9	A	6	14	68	12
H-3	-6.05	A	2	60	4	34
H-4	-6.25	A	26	17	8	49
H-5	-6.31	A	4	38	7	51
H-6	-6.46	A	28	29	21	22
H-7	-6.69	A	68	12	9	10
H-8	-7.16	A	30	28	14	28
H-9	-7.47	A	14	24	21	41
H-10	-7.63	A	5	3	2	90

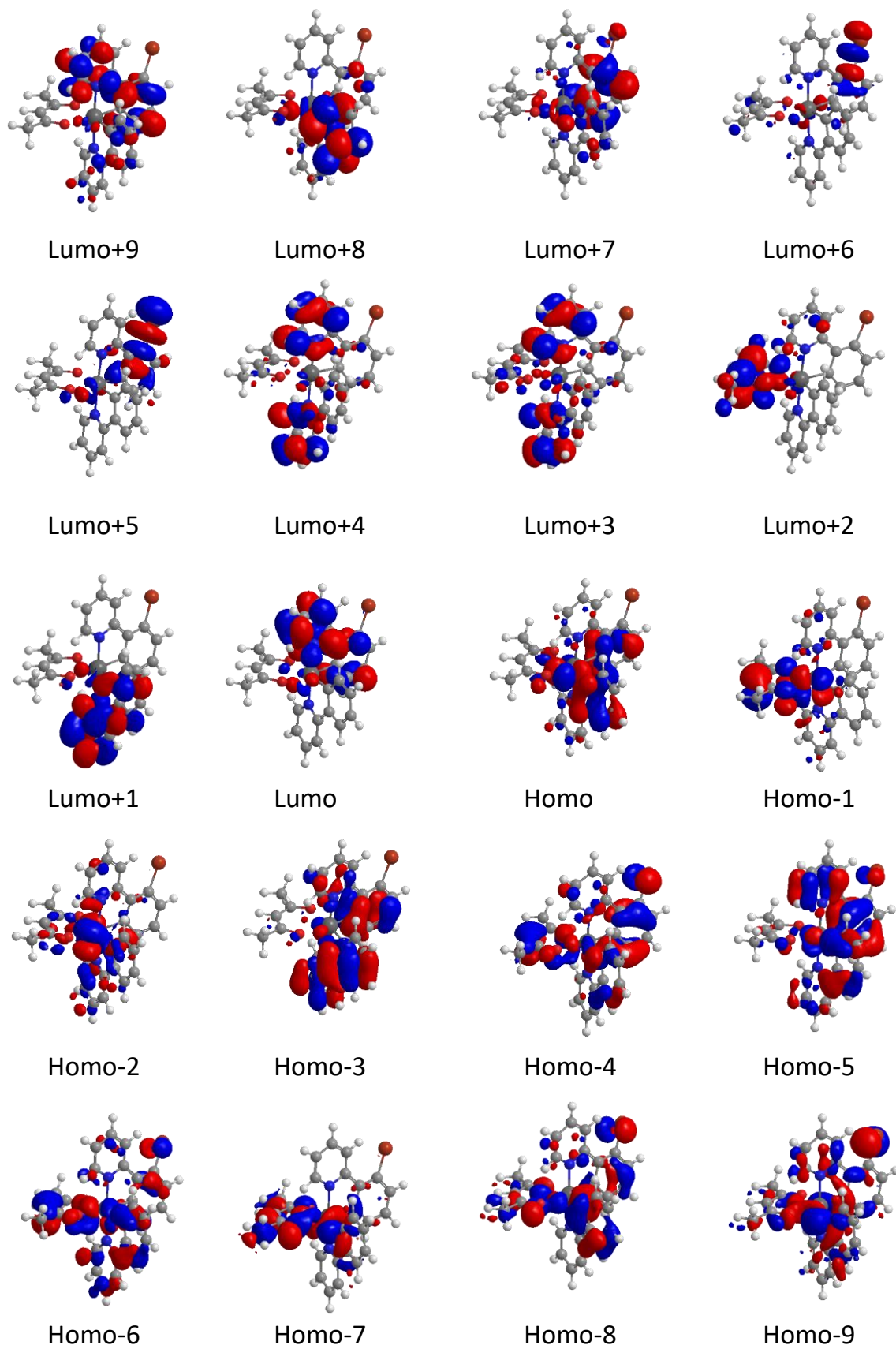


Figura AII.3. Orbitales moleculares del complejo **17** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.9. Composición de los orbitales del complejo **25**.

OM	E(eV)	Simetría	acac (%)	C ₆ MeH ₂ -py (%)	C ₆ H ₃ -py (%)	Ir (%)
L+10	1.19	A	3	14	19	64
L+9	1.07	A	2	27	40	31
L+8	0.98	A	0	57	36	7
L+7	0.62	A	1	60	30	10
L+6	0.44	A	1	31	63	5
L+5	0.08	A	2	1	1	96
L+4	-0.65	A	1	78	18	3
L+3	-0.76	A	2	19	76	3
L+2	-0.8	A	92	1	4	3
L+1	-1.3	A	1	5	89	5
LUMO	-1.32	A	1	89	5	5
HOMO	-4.94	A	4	26	23	47
H-1	-5.37	A	43	6	5	45
H-2	-5.77	A	6	15	12	68
H-3	-5.92	A	2	47	50	1
H-4	-6.1	A	11	73	10	7
H-5	-6.21	A	23	14	52	11
H-6	-6.38	A	28	18	35	19
H-7	-6.61	A	68	11	11	10
H-8	-7.11	A	35	23	29	13
H-9	-7.4	A	12	32	30	26
H-10	-7.75	A	1	62	34	3

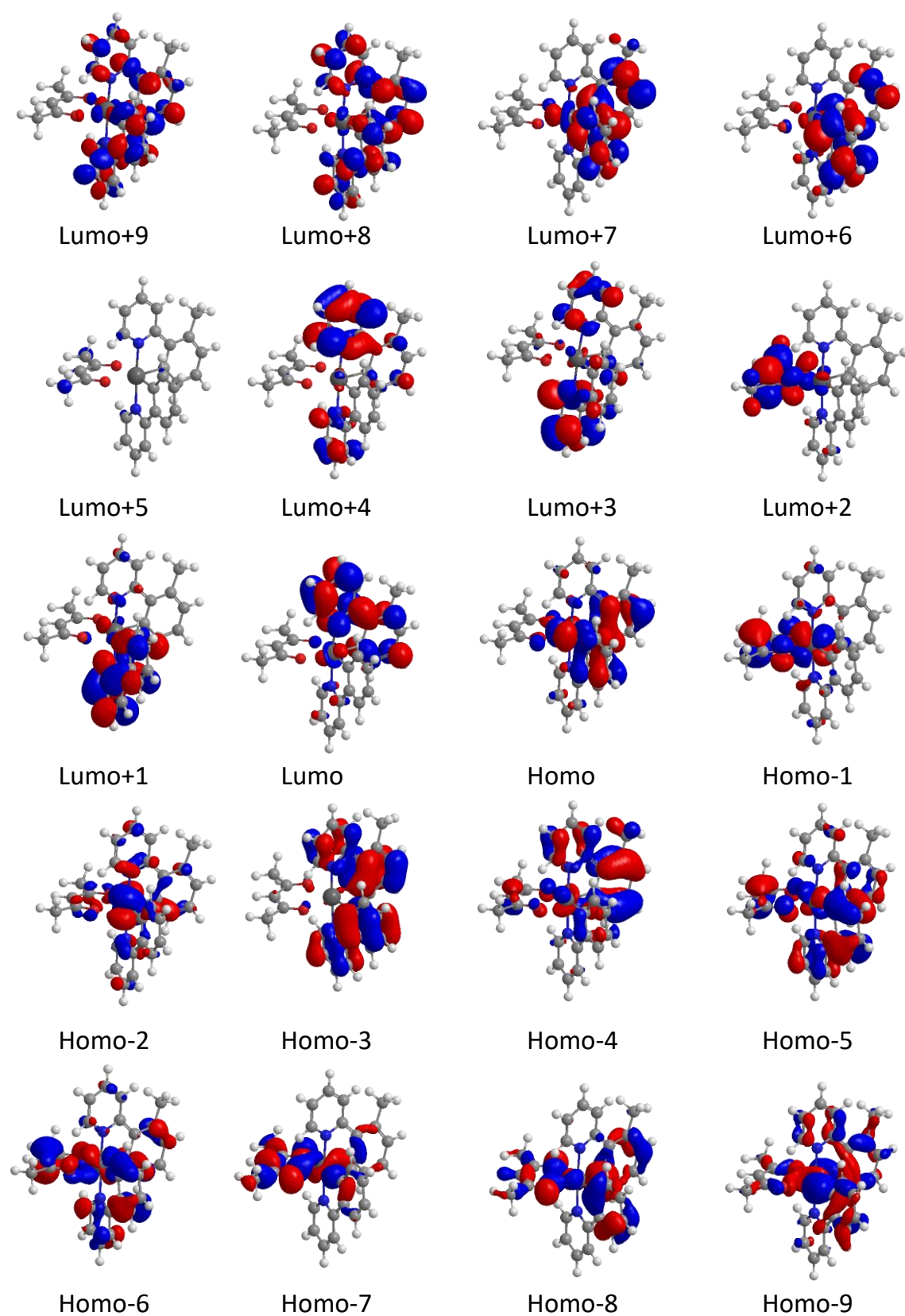


Figura AII.4. Orbitales moleculares del complejo **25** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.10. Composición de los orbitales del complejo **26**.

OM	E(eV)	Symmetry	acac (%)	C ₆ H ₃ -py (%)	Ir (%)	C ₆ PhH ₂ -py (%)
L+10	0.93	A	0	34	9	56
L+9	0.66	A	1	16	9	74
L+8	0.45	A	1	76	5	18
L+7	0.12	A	2	1	76	22
L+6	0.01	A	0	0	21	79
L+5	-0.1	A	0	0	2	97
L+4	-0.72	A	3	64	4	29
L+3	-0.8	A	83	11	3	4
L+2	-0.81	A	10	22	3	65
L+1	-1.31	A	1	93	5	1
LUMO	-1.37	A	1	1	5	94
HOMO	-4.98	A	4	24	47	25
H-1	-5.39	A	45	5	44	6
H-2	-5.78	A	5	10	62	22
H-3	-5.94	A	3	44	3	50
H-4	-6.02	A	3	16	9	71
H-5	-6.22	A	28	48	12	13
H-6	-6.38	A	29	37	20	14
H-7	-6.6	A	60	9	11	21
H-8	-6.77	A	0	0	0	99
H-9	-6.85	A	10	13	4	73
H-10	-7.14	A	38	24	11	27

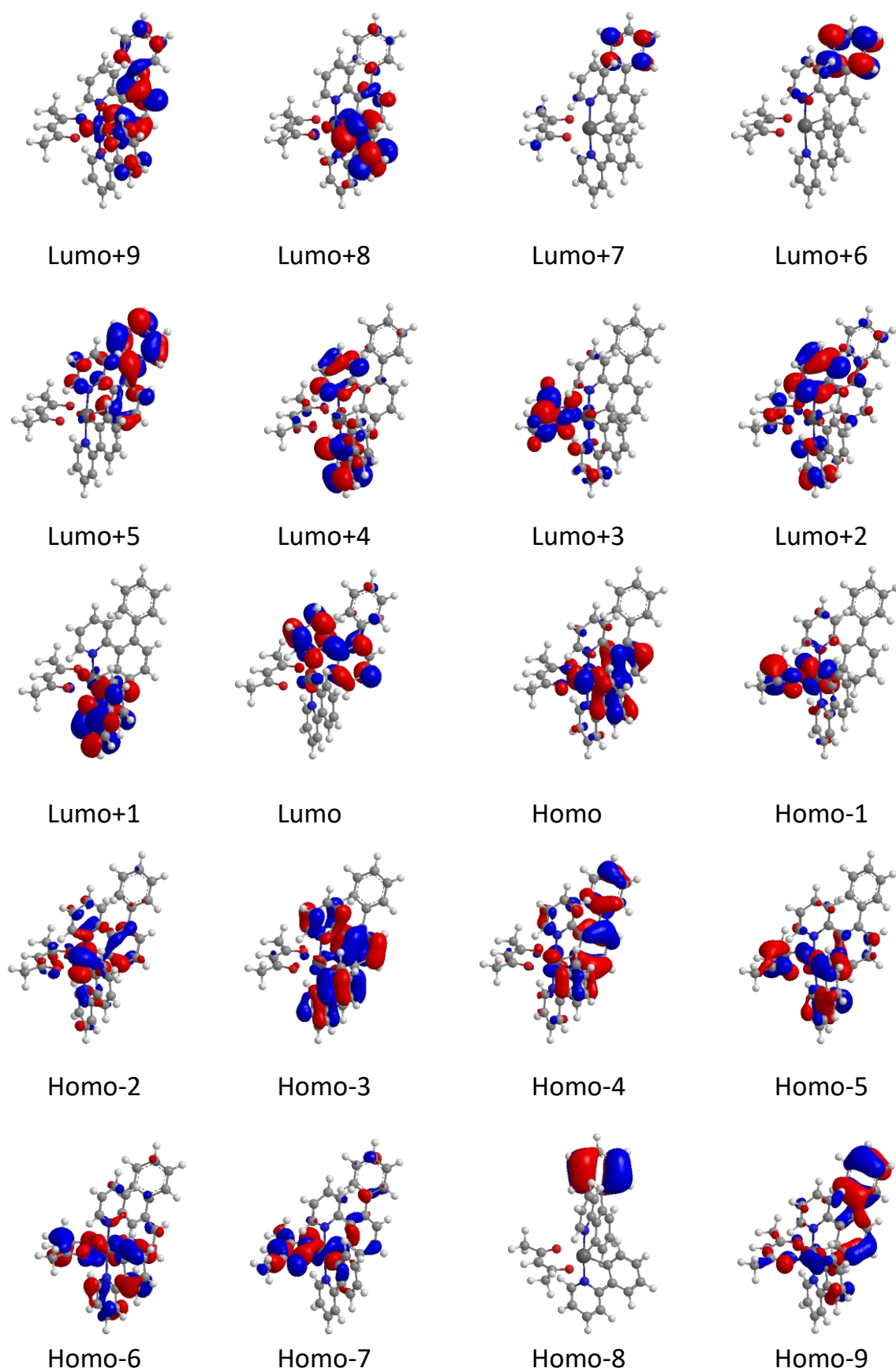


Figura AII.6. Orbitales moleculares del complejo **26** (valor de contorno 0.03 a.u.).

ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

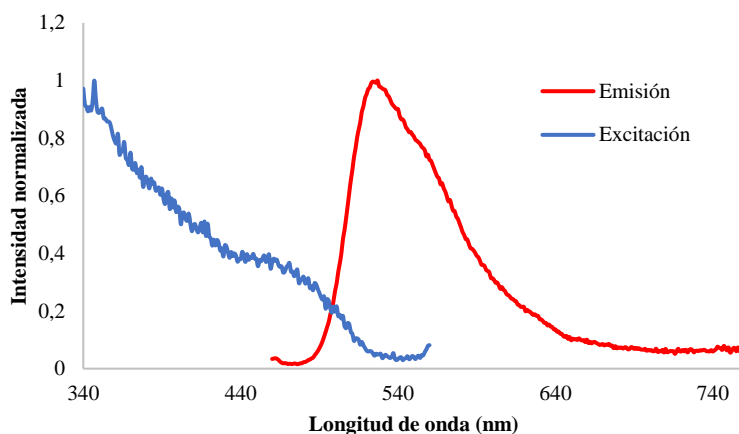


Figura AII.7. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 17 en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

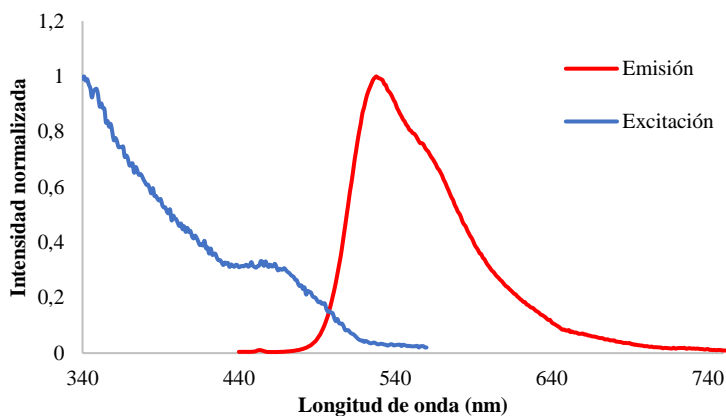


Figura AII.8. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 17 en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 298 K.

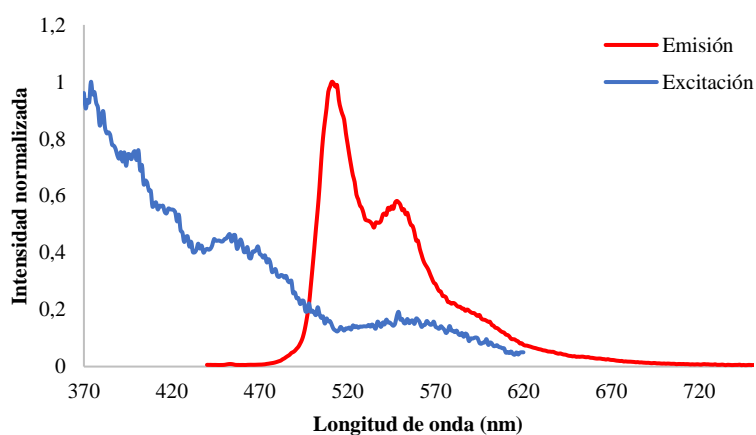


Figura AII.9. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo 17 en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 77 K.

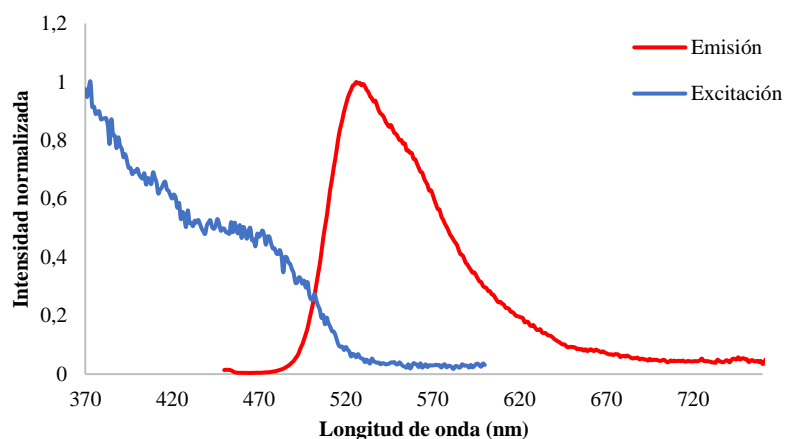


Figura AII.10. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **25** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

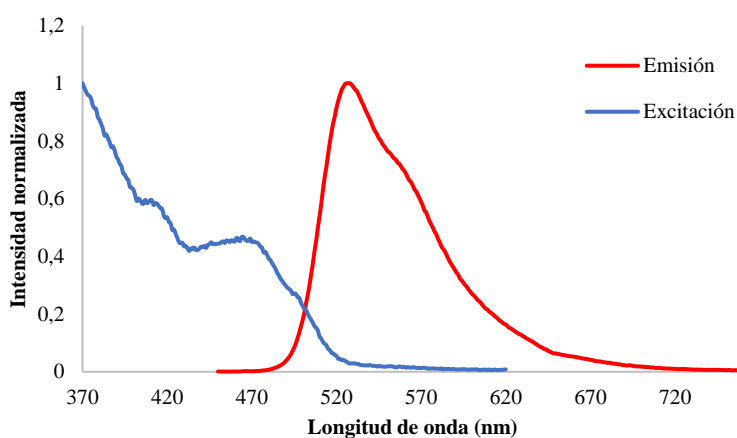


Figura AII.11. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **25** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 298 K.

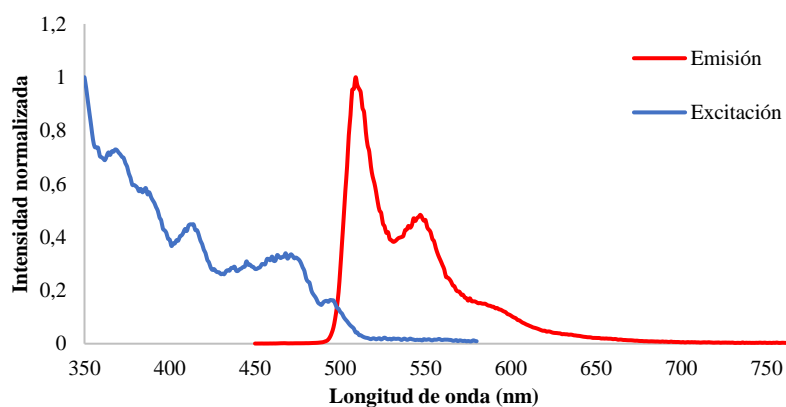


Figura AII.12. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **25** en 2-MeTHF (10^{-5} M) a 77 K.

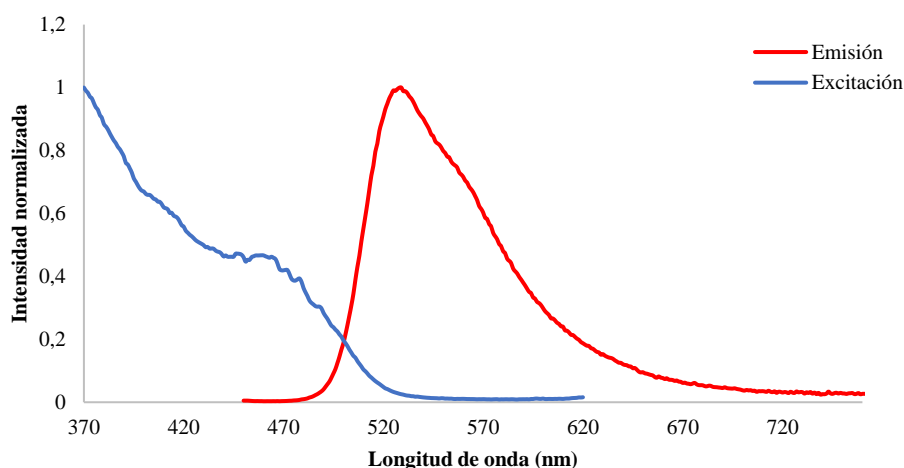


Figura AII.13. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **26** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

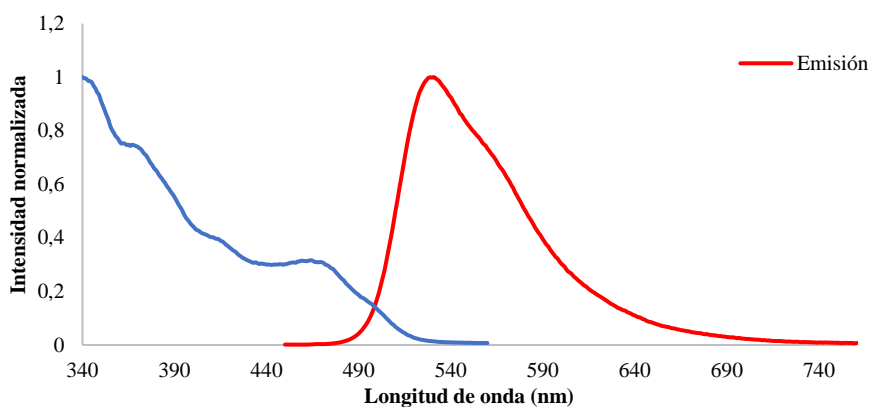


Figura AII.14. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **26** en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 298 K.

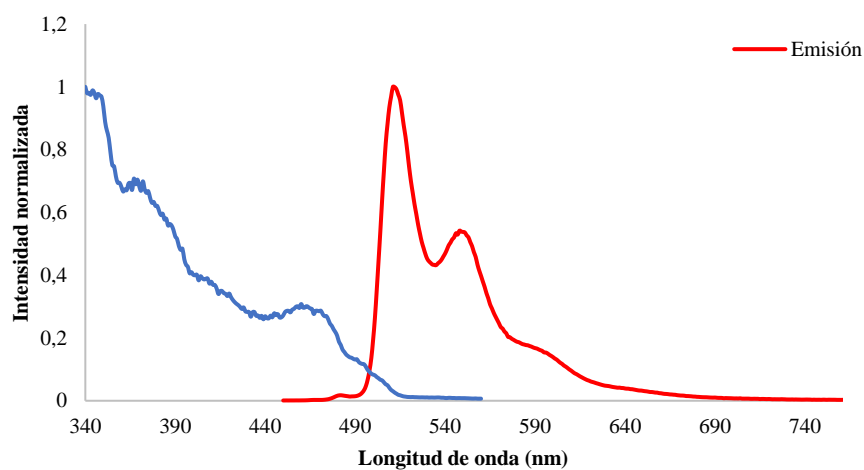


Figura AII.15. Espectro de emisión y excitación normalizado del complejo **26** en 2-MeTHF (10⁻⁵ M) a 77 K.

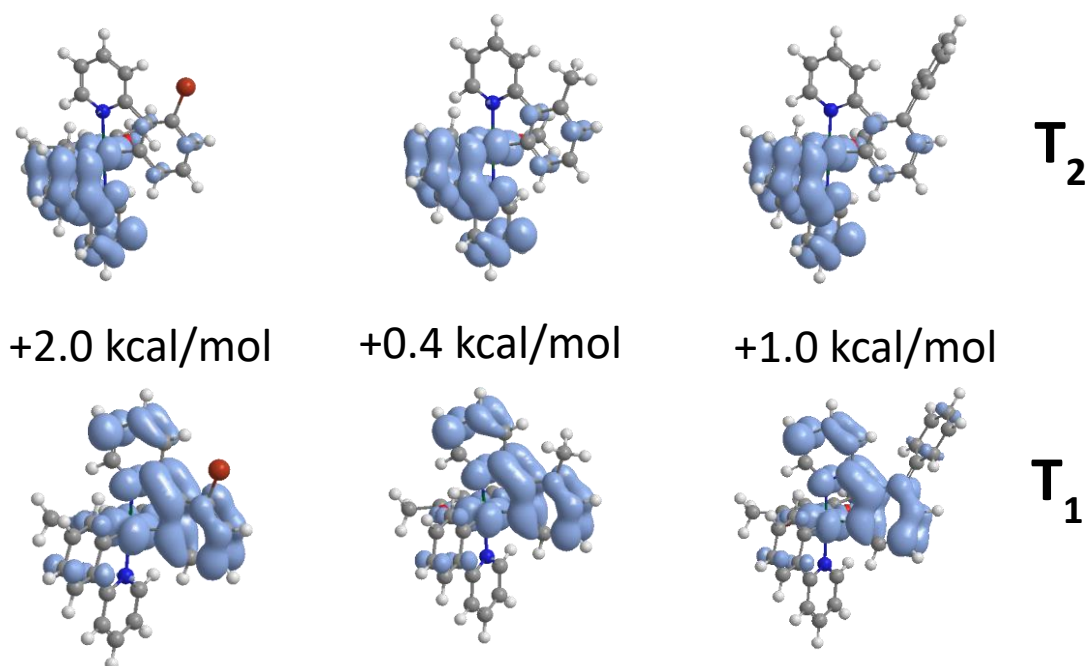
DENSIDADES DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

Figura AII.16. Distribuciones de densidades de espín de los tripletes T_1 y T_2 optimizados de los complejos **17**, **25** y **26** (valor de contorno 0.002 a.u.).

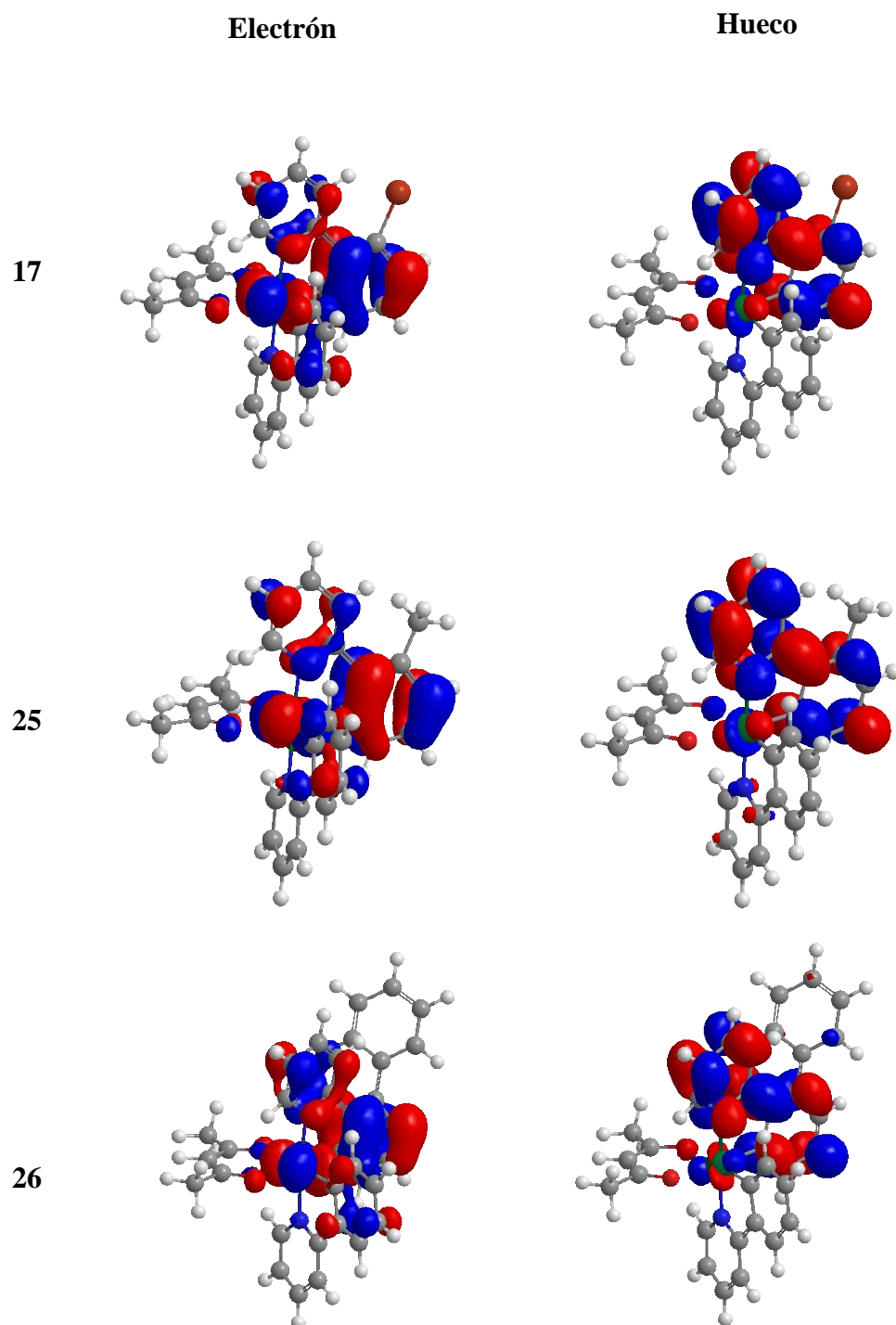
ORBITALES NATURALES DE TRANSICIÓN DE LOS COMPLEJOS 17, 25 Y 26

Figura AII.17. Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 a.u.) para los complejos **17**, **25** y **26**, donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo.