

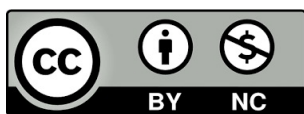
Lara Cancela Cancela

Preferencia cinética o  
termodinámica de la activación C-  
H de moléculas orgánicas  
coordinantes promovida por un  
complejo polihiduro de osmio

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Oliván Esco, Montserrat

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



Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

PREFERENCIA CINÉTICA O TERMODINÁMICA DE  
LA ACTIVACIÓN C-H DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS  
COORDINANTES PROMOVIDA POR UN  
COMPLEJO POLIHIDURO DE OSMIO

Autor

Lara Cancela Cancela

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Oliván Esco, Montserrat

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2024





Universidad de Zaragoza  
Departamento de Química Inorgánica

---

**Preferencia cinética o termodinámica de la  
activación C–H de moléculas orgánicas coordinantes  
promovida por un complejo polihiduro de osmio**

---

Lara Cancela Cancela

Zaragoza, 2023



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

y

**Montserrat Oliván Esco**, Científica Titular de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH).

Hacen Constar:

que la presente memoria titulada: “***Preferencia cinética o termodinámica de la activación C–H de moléculas orgánicas coordinantes promovida por un complejo polihiduro de osmio***” 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.

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Dra. Montserrat Oliván



El trabajo expuesto en esta memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; San-Torcuato, A.; Vélez, A. Osmium- and Iridium-Promoted C–H Bond Activation of 2,2'-Bipyridines and Related Heterocycles: Kinetic and Thermodynamic Preferences. *Organometallics* **2020**, *39*, 2102–2115.
- Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; Galbán, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A.; Vidal, J. C. Electronic Communication in Binuclear Osmium- and Iridium- Polyhydrides. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2783–2796.
- Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Azolium Control of the Osmium-Promoted Aromatic C–H Bond Activation in 1,3-Disubstituted Substrates. *Organometallics* **2021**, *40*, 3979–3991.



## **Agradecimientos**

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

Agradezco a la Universidad de Zaragoza y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por poner a mi disposición todos los medios necesarios para realizar la presente tesis.

Además, agradezco la financiación obtenida a través de los siguientes proyectos de investigación de ámbito autonómico y nacional:

- Proyectos nacionales: CTQ2017-82935-P, PID2020-115286GB-I100 y RED2018-102387T.

- Proyectos autonómicos: LMP148\_18 y grupo E06\_20R.





**Abreviaturas** **I****Introducción**

I.1. Introducción	1
I.2. Objetivos de la tesis	6
I.3. Estructura de la tesis	7

**Discusión de resultados****Capítulo 1. Reacciones de activación C–H de 2,2'-bipiridinas y heterociclos relacionados: Preferencias cinéticas y termodinámicas**

1.1. Introducción	11
1.2. Activación de un enlace C–H de 2,2'-bipiridina	13
1.3. Activación C–H de 2,2'-bipiridinas sustituidas	17
1.4. Activación de enlaces C–H de sales de 6-fenilpiridil-benzimidazolio y 6-fenilpiridil-imidazolio	24
1.5. Extensión de las reacciones al pentahidruro $d^4$ IrH <sub>5</sub> (P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	31
1.6. Conclusiones	35

**Capítulo 2. Comunicación electrónica en complejos polihidruro dinucleares de osmio e iridio**

2.1. Introducción	37
2.2. Activaciones de enlaces C–H de metalo-ligandos	39
2.3. Orbitales frontera y propiedades fotofísicas	46
2.4. Propiedades electroquímicas	52
2.5. Espectros UV-vis-NIR de las especies bimetálicas oxidadas	55
2.6. Naturaleza de las unidades MHn bajo oxidación	58
2.7. Conclusiones	63

**Capítulo 3. Activación de enlaces aromáticos en sustratos 1,3-disustituidos: control del grupo azolio**

3.1.	Introducción	65
3.2.	Reactividad del complejo <b>1</b> frente a tetrafluoroborato y tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenilo)-3-metilimidazolio	67
3.3.	Reactividad del complejo <b>1</b> frente a tetrafluoroborato y tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenilo)-3-metilbenzoimidazolio	77
3.4.	Activación de un enlace CH del complejo <b>22</b>	79
3.5.	Deshidrogenación catalítica de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes	84
3.6.	Conclusiones	87

**Conclusiones Generales** 89

**Parte Experimental**

P.E.1.	Análisis, técnicas instrumentales y equipos	91
P.E.2.	Materiales y métodos	92
P.E.3.	Análisis de Rayos X	92
P.E.4.	Cálculos computacionales	94
P.E.5.	Síntesis y caracterización de nuevos compuestos	94
P.E.6.	Procedimientos catalíticos	122

**Referencias** 125

**Anexo I** A1

**Anexo II** A33

**Anexo III** A105





## Abreviaturas

a – Señal ancha (IR, RMN)

APT – Experimento de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  monodimensional (Attached Proton Test)

ATR – Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)

BzIm – Bencimidazol

COSY – Experimento de RMN de correlación homonuclear a un enlace (CORrelations SpectroscopY)

d – Débil (IR), doblete (RMN)

$\delta$  – Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)

DFT – Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)

*E* – Potencial de reducción

$\varepsilon$  – Coeficiente de extinción molar

Fc – Ferroceno

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)

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)

Im – Imidazol

IVCT – Transferencia de carga de intervalencia

<sup>i</sup>Pr – Isopropilo,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

IR – Infrarrojo

*J* – Constante de acoplamiento (RMN)

$\kappa$  – Indicador de hapticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace

$k_{\text{nr}}$  – Constante de velocidad no radiativa

$k_{\text{r}}$  – Constante de velocidad radiativa

$\lambda$  – Longitud de onda

LUMO – Orbital molecular no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

M – centro metálico

m – intensidad media (IR), multiplete (RMN)

ppm – Partes por millón

py – Piridina

RMN – Resonancia Magnética Nuclear

s – singlete (RMN)

SOMO – orbital molecular ocupado por un solo electrón

Me – Metilo

MLCT – Transferencia de carga metal-ligando (Metal-to-Ligand Charge Transfer)

$m/z$  – Relación masa-carga

$\nu$  – Frecuencia de enlace (IR)

$N$  – Constante de acoplamiento virtual

n – Combinación de orbitales atómicos no enlazantes

NBO – Orbitales Naturales de Enlace (Natural Bond Orbitals)

NHC – Carbeno N-heterocíclico

NOESY – Experimento de RMN de correlación en el espacio basado en el efecto Overhauser (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)

NTO – Orbitales Naturales de Transición (Natural Transition Orbitals)

*o* – Posición orto

OLED – Diodo orgánico emisor de luz (Organic Light-Emitting Diode)

OM – Orbital Molecular

$\pi$  – Combinación de orbitales atómicos p de baja energía perpendiculares al eje de enlace (enlazantes)

$\pi^*$  – Combinación de orbitales atómicos p de alta energía perpendiculares al eje de enlace (antienlazantes)

Ph – Fenilo ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ )

PMMA – Poli(metil metacrilato)

$\phi$  – Rendimiento cuántico

$S_0$  – Estado fundamental singlete

T – Temperatura

t – Triplete (RMN)

$\tau$  – Tiempo de vida

$T_1$  – Primer estado excitado triplete

TD-DFT – Teoría del Funcional de Densidad Dependiente del Tiempo (Time-Dependent Density Functional Theory)

THF – Tetrahidrofurano

ua – Unidades arbitrarias

UV-vis – Ultravioleta-visible

UV-vis-NIR – Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano

vt – Triplete virtual (RMN)





# INTRODUCCIÓN



## I.1. Introducción

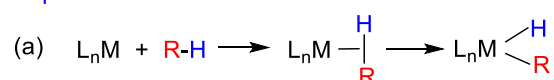
La funcionalización de enlaces C–H es una de las herramientas más valiosas y directas para aumentar la complejidad de las moléculas orgánicas, mediante la formación de enlaces C–C. La elevada economía atómica asociada a estas transformaciones, comparada con la de las estrategias habituales de acoplamiento cruzado, en las que se generan cantidades estequiométricas de subproductos, hace que sea una alternativa deseable, desde el punto de vista medioambiental, dado que minimiza significativamente los residuos generados en los procesos sintéticos.<sup>1</sup>

La funcionalización de un enlace C–H requiere de su escisión. La ruptura selectiva de un enlace C–H particular de una molécula orgánica es un gran desafío, debido a las pequeñas diferencias que hay entre las energías de disociación de los diferentes enlaces C–H.<sup>2</sup> Como consecuencia, la escisión selectiva de uno de ellos, a través de procedimientos térmicos, es muy difícil de conseguir. Sin embargo, el objetivo puede alcanzarse mediante el empleo de complejos de metales de transición. Estos tienen la capacidad de aumentar la reactividad de algunos enlaces y la de inhibir la de otros.<sup>3</sup>

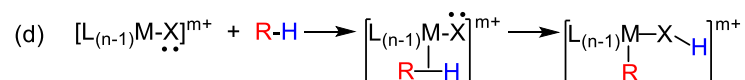
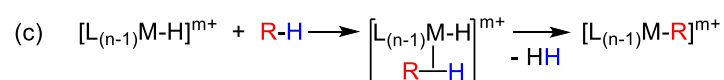
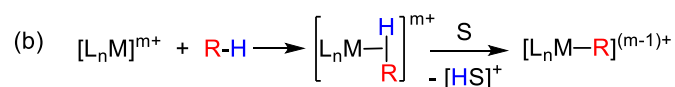
El paso previo a la ruptura de un enlace C–H, de una molécula orgánica R–H, mediada por un metal de transición es su interacción con el centro metálico insaturado. La formación del intermedio  $L_nM(\eta^2\text{-H-R})$  implica la donación de densidad electrónica del orbital  $\sigma$  del enlace C–H a orbitales vacíos del metal y la retrodonación  $\pi$  del metal al orbital  $\sigma^*$  del enlace C–H. El grado de contribución de cada componente, que depende del centro metálico, determina el tipo de ruptura.<sup>4</sup> Los centros metálicos nucleofílicos aumentan la retrodonación al enlace C–H, lo que favorece su ruptura homolítica. Es usual por tanto para iones en bajo estado de oxidación, que coordinan

ligandos fuertemente dadores. Como consecuencia de la adición, el metal aumenta en dos unidades su estado de oxidación y su número de coordinación (Esquema I.1a). Por el contrario, los centros metálicos electrofílicos favorecen la donación  $\sigma$  del enlace C–H al metal. La pérdida de densidad electrónica en el enlace dador provoca su polarización, lo que lo hace susceptible de sufrir una ruptura heterolítica. El aceptor del protón puede ser una base externa, incluyendo el disolvente de la reacción (Esquema I.1b), un ligando hidruro (Esquema I.1c) o un grupo coordinado al metal con pares de electrones libres (Esquema I.1d). Un tercer tipo de ruptura es la metátesis de enlace  $\sigma$ . Este proceso implica la transferencia del átomo de hidrógeno del enlace C–H a otro ligando de un modo concertado, a través de un estado de transición de cuatro centros-cuatro electrones (dos del enlace M–R' y dos del enlace C–H). Esta activación se asoció inicialmente a complejos de iones  $d^0$  de metales de transición de los primeros grupos. Sin embargo, hoy hay evidencia de que otros iones, incluso de metales de los últimos grupos, también pueden operar a través de estados de transición similares (Esquema I.1e).<sup>5</sup>

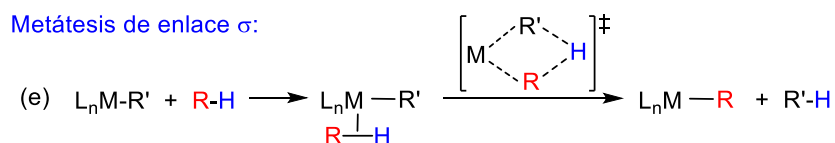
Ruptura homolítica:



Ruptura heterolítica:

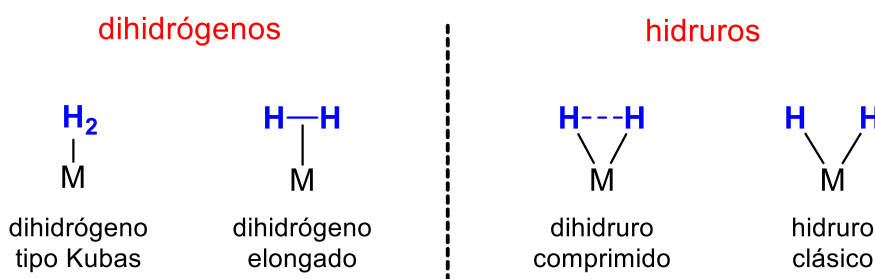


Metátesis de enlace  $\sigma$ :



**Esquema I.1.** Diferentes tipos de reacciones de ruptura de enlaces C–H.

Los complejos polihidruro de metales del grupo del platino son una clase particularmente interesante de compuestos que promueven la activación de enlaces  $\sigma$ ; su uso en reacciones de activación de enlaces C–H tiene especial relevancia.<sup>6</sup> La interacción de una molécula de hidrógeno y el centro metálico insaturado de un complejo de un elemento de transición puede dar lugar a cuatro clases diferentes de ligandos (Esquema I.2): dos de ellos de tipo dihidrógeno, dihidrógeno de tipo Kubas y dihidrógeno elongado, y los otros dos de la variedad hidruro, hidruros comprimidos e hidruros clásicos.



**Esquema I.2.** Clases de ligandos H-dadores.

Los ligandos dihidrógeno tipo Kubas resultan de la coordinación débil de la molécula de hidrógeno al centro metálico, lo que provoca una ligera elongación del enlace hidrógeno–hidrógeno (0.8-1.0 Å).<sup>7</sup> La química de estas especies es muy pobre; su principal reacción es la disociación de hidrógeno. La coordinación de la molécula de hidrógeno al centro metálico también puede ser fuerte. En este caso, la longitud del enlace hidrógeno–hidrógeno aumenta hasta un máximo de 1.3 Å. El ligando dihidrógeno elongado (1.0-1.3 Å), a diferencia del dihidrógeno tipo Kubas, tiene una acidez notable,<sup>8</sup> aportando a los complejos una interesante reactividad organometálica, en particular con alquinos terminales.<sup>9</sup> Si la coordinación de la molécula de hidrógeno al centro metálico se produce con ruptura del enlace hidrógeno–hidrógeno, el estado de oxidación de este aumenta en dos unidades y se generan dos enlaces metal–hidruro.

Estos se denominan dihidruros comprimidos cuando la separación entre ellos es pequeña, oscilando entre 1.3 y 1.6 Å, e hidruros clásicos cuando es mayor de 1.6 Å.

La distinción entre dihidrógeno elongado y dihidruro comprimido se ha considerado un problema formal hasta muy recientemente, debido a que la energía que se requiere para aproximar los átomos de hidrógeno desde 1.6 a 1.0 Å es únicamente de unas 4 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>10</sup> En 2017, nuestro grupo mostró una evidencia concluyente de que poseen comportamientos químicos diferentes y, por tanto, distinta naturaleza química. A diferencia de los complejos dihidrógeno elongado, los derivados dihidruro comprimido presentan energías de activación bajas para las reacciones de eliminación reductora C–H.<sup>11</sup>

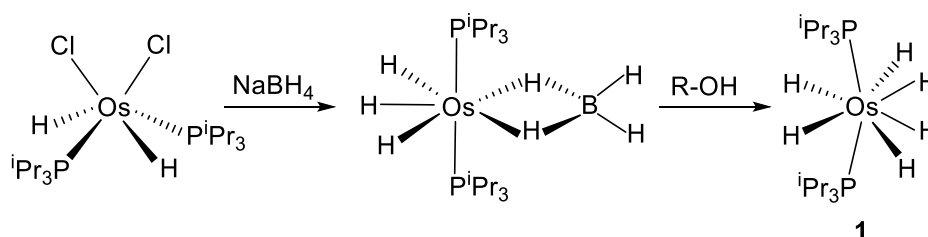
Los ligandos hidruro de los complejos polihidruro son móviles; intercambian sus posiciones alrededor del centro metálico con barreras de activación mucho menores que las barreras de activación de los intercambios del resto de co-ligandos. Además de los intercambios de posición, activados térmicamente, los ligandos dihidruro comprimido experimentan procesos de acoplamiento por intercambio cuántico.<sup>12</sup> Experimentalmente, el fenómeno se pone de manifiesto en la región de campo alto de los espectros RMN de <sup>1</sup>H de estos complejos, que muestran valores inusualmente elevados de las constantes de acoplamiento H–H ( $J_{\text{obs}}$ ), así como el incremento de las mismas al aumentar la temperatura.<sup>13</sup>

La química de los complejos polihidruro de metales de transición ha alcanzado un grado de madurez razonable. La catálisis homogénea no ha sido ajena a este hecho. Aunque el número de catalizadores polihidruro es relativamente pequeño, en comparación con el de otras familias de catalizadores más clásicas, se han descrito cerca de cuarenta reacciones orgánicas catalizadas por complejos polihidruro de metales de

transición.<sup>14</sup> Tales reacciones involucran a casi todos grupos funcionales principales: alcanos, olefinas, alquinos, arenos, heterociclos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, nitrilos, iminas y aminas, entre otros. Representan procedimientos amigables con el medio ambiente, alternativos a los clásicos, de síntesis de moléculas necesarias en varias áreas que van desde la energía y medio ambiente hasta la medicina o la farmacología. Varias propiedades químicas de los complejos polihidruro son responsables de la explosión de estos compuestos en catálisis, siendo sin duda una de las más importantes y decisivas su capacidad para activar enlaces  $\sigma$ , incluyendo los enlaces C–H. La gran mayoría de las reacciones catalizadas por derivados polihidruro implican al menos un paso elemental de activación del enlace  $\sigma$ , mientras que en una variedad de reacciones de funcionalización C–H tienen lugar dos rupturas secuenciales de enlaces  $\sigma$  y el acoplamiento cruzado de los fragmentos resultantes.

La química de los compuestos polihidruro está dominada por los metales del grupo del platino, destacando los derivados de osmio. Esto se debe a que este metal cumple tres reglas de observancia general en la química de coordinación: i) los metales situados en el centro de la tabla periódica tienen el rango más amplio de estados de oxidación; ii) el estado de oxidación del centro metálico determina el número de coordinación y la geometría de los compuestos; y iii) la estabilidad de los estados de oxidación altos aumenta al descender en la triada correspondiente. Como consecuencia, los polihidruros de osmio muestran un rango de estequiometrías y estructuras muy variado.<sup>15</sup> El complejo hexahidruro  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1**) es uno de los ejemplos más relevantes dentro de esta familia. Este derivado se prepara mediante tratamiento del complejo  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  y posterior reacción de la especie intermedia  $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con alcoholes (Esquema I.3).<sup>16</sup> El complejo  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  es una de las piedras angulares del desarrollo de la química organometálica de osmio.

Tiene una extraordinaria capacidad para activar enlaces C–H de una amplia gama de moléculas orgánicas,<sup>17-40</sup> así como otros enlaces  $\sigma$  tales como N–H,<sup>28,41-44</sup> O–H,<sup>28,39</sup> Si–H,<sup>45</sup> C–F,<sup>18</sup> C–N,<sup>34,42,46</sup> C–C<sup>34,39,46,47</sup> y P–C.<sup>48</sup> Reacciona con boranos para generar derivados  $\sigma$ -borano que muestran enlaces Os( $\eta^2$ -H–B) con diferentes grados de fortaleza Os–borano e hidrógeno–boro.<sup>49</sup> Es el punto de partida para la preparación de emisores fosforescentes de osmio(II) y osmio(IV).<sup>50-53</sup> Muestra una excelente capacidad catalítica, siendo un precursor de catalizador activo para reacciones de transferencia de hidrógeno de 2-propanol a sustratos orgánicos insaturados,<sup>16a</sup> deuteración de piridinas,<sup>54</sup> dimerización y trimerización de aldehídos para dar ésteres,<sup>55</sup> hidrogenación de nitrilos alifáticos para formar aminas secundarias,<sup>56</sup> dihidroboración de nitrilos alifáticos,<sup>57</sup> hidratación de nitrilos<sup>58</sup> e hidroboración migratoria de alquinos alifáticos internos.<sup>59</sup>



**Esquema I.3.** Síntesis del complejo 1

## I.2. Objetivos de la Tesis

Entender los factores que determinan la selectividad en las reacciones de activación de enlaces C–H de moléculas y cationes polifuncionalizados es un desafío que tiene implicaciones importantes en síntesis organometálica, en la preparación de moléculas orgánicas de alto valor añadido y en el diseño de nuevos materiales en campos diversos como: el almacenamiento de hidrógeno, visualización e iluminación a través de la tecnología OLED, o catálisis. En este contexto, pensamos al inicio de la Tesis Doctoral, que se va a describir seguidamente, que el hexahidruro de osmio(VI)



$\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  y el pentahidruro de iridio(V)  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  deberían ser útiles para alcanzar tres objetivos, relacionados con la comprensión de la selectividad de los procesos activación de enlaces C–H de moléculas y cationes polifuncionalizados, dada la capacidad de los compuestos polihidruro para activar enlaces  $\sigma$ . Además, el éxito en nuestro empeño nos permitiría corroborar la aplicabilidad de nuevos complejos de metales de transición en los campos mencionados. Así, nos propusimos: (i) estudiar la preferencia cinética y termodinámica de la activación de los enlaces C–H aromáticos, situados en todas las posiciones, de las moléculas de tipo 2,2'-bipiridina y heterociclos relacionados; (ii) demostrar que los heterociclos ciclometalados del tipo 2,2'-bipiridina proporcionan vías de acoplamiento electrónico entre los metales de diferentes especies bimetalicas y que los cambios en la densidad electrónica de un centro metálico influyen en las interacciones internas de la unidad  $\text{MH}_n$  del otro y (iii) introducir una sal de azolio, como sustituyente, en el grupo fenilo de una molécula que contiene un grupo coordinante, para analizar su influencia y la del anión sobre la selectividad en la activación C–H de las sales arílicas resultantes, disustituidas asimétricamente en posiciones 1 y 3.

### I.3. Estructura de la Tesis

Los resultados obtenidos durante la tesis doctoral se recogen en tres capítulos, que responden al esfuerzo realizado con el fin de alcanzar los tres objetivos planteados al inicio del trabajo. Cada uno contiene una breve introducción, una discusión de resultados y las conclusiones parciales obtenidas. Tras el tercer capítulo se incluyen las conclusiones generales. A continuación, en la parte experimental se describen tanto las técnicas utilizadas, como la preparación y caracterización de los nuevos compuestos sintetizados. Seguidamente se incluye una sección con la bibliografía utilizada a lo largo

del trabajo. Para finalizar se adjuntan los anexos donde se muestran los espectros de RMN, los resultados de los cálculos teóricos a nivel DFT, así como los datos fotofísicos experimentales más relevantes de los nuevos compuestos.

El Capítulo 1 revela que los polihidruros  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  e  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  promueven la activación de los enlaces C–H de los anillos de 2,2'-bipiridinas y heterociclos relacionados. Los resultados indican que la activación de los enlaces situados en las posiciones estéricamente menos impedidas esta cinéticamente preferida. Esto señala que el papel de la reacción elemental de ciclometalación, en la selectividad de las reacciones catalíticas de funcionalización de enlaces *orto*-CH, de moléculas aromáticas sustituidas con grupos coordinantes debe reconsiderarse cuidadosamente. En este contexto, hay que tener en cuenta que la ciclometalación, que tiene la energía de activación más alta de todas las activaciones de enlaces C–H en el mismo anillo, se propone como el paso clave en un gran número de ciclos, que racionalizan la funcionalización catalítica de enlaces *orto*-CH, mientras que un ciclo catalítico representa la vía de reacción con la energía de activación más baja.

El Capítulo 2 describe el estudio de la reactividad de los complejos  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  e  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con los productos termodinámicos obtenidos en el capítulo anterior. Las reacciones conducen a especies bimetalicas con un ligando heterocíclico bis-ciclometalado, que actúa como puente entre unidades metal-polihidruro. El estudio de algunas propiedades físicas de estos polihidruros bimetalicos demuestra que el ligando puente proporciona vías de comunicación electrónica entre los metales. Su oxidación secuencial permite la generación de especies de valencia mixta, incluyendo mono- y diradicales que muestran transiciones de transferencia de carga. Esta capacidad permite gobernar la fortaleza de las interacciones hidrógeno–hidrógeno y metal–hidrógeno de las unidades  $\text{MH}_n$  de los fragmentos mononucleares. Hallazgo que nos aproxima al

control racional de la reversibilidad de la coordinación de la molécula de hidrógeno, en complejos polihidruro de metales de transición; esto es: a su uso como reservorios de hidrógeno.

El Capítulo 3 muestra el comportamiento del complejo  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  frente a las sales de tetrafluoroborato y tetrafenilborato de los cationes 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio y 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbenzimidazolio, que contienen un grupo fenilo sustituido de forma asimétrica en las posiciones 1 y 3. La primera parte del capítulo señala que la posición activada es función del anión de la sal y del sustituyente azolio; las reacciones llevadas a cabo conducen a derivados mono- y bimetalicos. La segunda parte describe el comportamiento catalítico de los compuestos aislados en la generación de hidrógeno, mediante la deshidrogenación de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes. La catálisis de las especies bimetalicas experimenta sinergismo; se demuestra que el aumento de actividad catalítica respecto a los fragmentos mononucleares se debe a la comunicación electrónica entre los centros metalicos, a través del ligando puente que los separa.



## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## **CAPÍTULO 1**

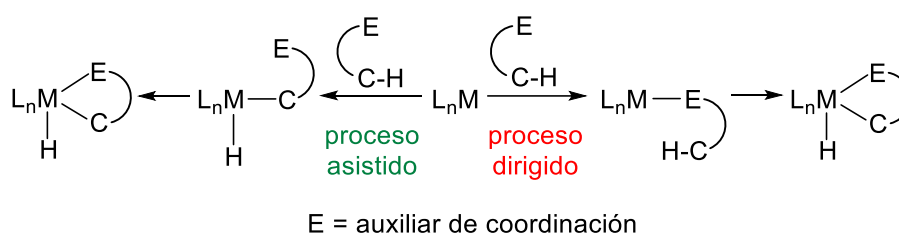
# **Reacciones de activación C-H de 2,2'-bipiridinas y heterociclos relacionados: Preferencias cinéticas y termodinámicas**





## 1.1. Introducción

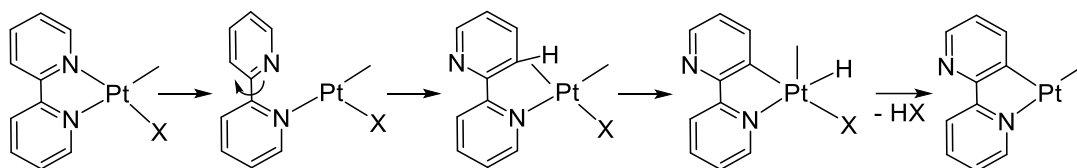
La eficiencia de la coordinación de un enlace C–H a un centro metálico aumenta usando un auxiliar. El proceso muestra una gran selectividad termodinámica cuando las activaciones de varios enlaces son cinéticamente competitivas. Bajo estas condiciones, la activación puede ser dirigida o asistida (Esquema 1.1).<sup>60</sup> El proceso dirigido requiere la coordinación previa del auxiliar,<sup>61</sup> mientras que en una reacción asistida la coordinación de este último ocurre tras la ruptura del enlace C–H.<sup>62</sup>



**Esquema 1.1.** Procesos dirigidos o asistidos de activación de enlaces C–H.

Los heterociclos con átomos de nitrógeno están presentes en muchos compuestos de gran importancia práctica, que van desde agentes farmacéuticos y sondas biológicas hasta materiales electroactivos. Así, por ejemplo, la unidad 2,2'-bipiridina forma parte de productos naturales bioactivos tales como caerulomicinas y collismicinas.<sup>63</sup> Aunque las 2,2'-bipiridinas son ligandos de tipo quelato *N,N* muy conocidos, que forman compuestos extremadamente estables con todos los metales de transición,<sup>64</sup> algunos complejos insaturados  $d^8$  de iridio(I),<sup>65</sup> paladio(II),<sup>66</sup> platino(II),<sup>67</sup> oro(III)<sup>68</sup> e  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>69</sup> han demostrado promover la activación de sus enlaces C–H en disolución. Esta reacción poco común, conocida como ciclometalación “*rollover*”,<sup>70</sup> se considera que se origina a partir de un aducto  $\kappa^2$ -*N,N*-quelato. La clave de este proceso es la rotación interna del ligando, que ocurre antes de la activación del enlace C–H. Sobre la base de estudios llevados a cabo en fase gas,<sup>71</sup> se ha propuesto un mecanismo

para platino(II) que implica una adición oxidante C–H, seguida de la eliminación reductora de H–X (Esquema 1.2).



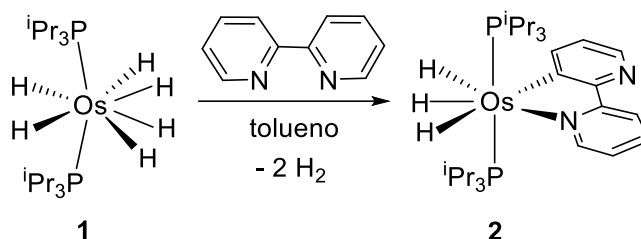
**Esquema 1.2.** Mecanismo aceptado para la ciclometalación “rollover”.

Los polihidruros del grupo del platino son, obviamente, muy diferentes de los complejos planocuadrados  $d^8$ . A diferencia de estos últimos, el centro metálico fuertemente oxidado está generalmente saturado y tiene un alto índice de coordinación. Sin embargo, han demostrado tener una extraordinaria capacidad para activar un amplio rango de enlaces sigma.<sup>15</sup> Además, la presencia de un número elevado de ligandos hidruro en estos complejos facilita el estudio de la reversibilidad de las activaciones mediante experimentos de marcaje isotópico, que son relevantes desde un punto de vista mecanístico y permiten discernir entre el carácter dirigido o asistido de la activación.<sup>62b</sup>

La capacidad del hexahidruro para promover la activación de enlaces C–H hace que sea un candidato excelente para el estudio de activaciones de enlaces C–H de 2,2'-bipiridinas y moléculas relacionadas.<sup>11,19-21,25,26,29,32,35,39</sup> Además, su análogo hexadeuteruro se puede sintetizar fácilmente. En este capítulo se muestra que (i) polihidruros del grupo del platino promueven la activación de enlaces C–H de este tipo de sustratos, (ii) en contraste con las ciclometalaciones “rollover” clásicas, la activación es asistida por quelatación y por tanto la selectividad es sólo de origen termodinámico, y (iii) la estabilidad de los productos resultantes depende del ion central.

## 1.2. Activación de un enlace C–H de 2,2'-bipiridina

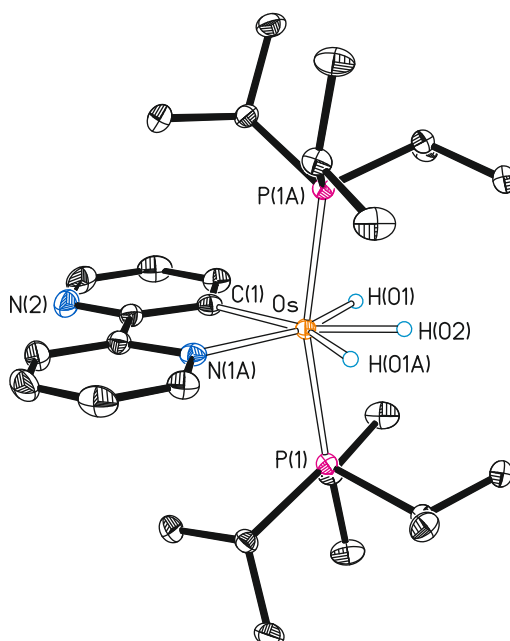
El tratamiento de disoluciones del complejo hexahidruro  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1**) en tolueno, con 1.3 equivalentes del biciclo, a reflujo durante 14 horas conduce al derivado trihidruro de osmio(IV)  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C},\text{N}-(\text{C}_5\text{H}_3\text{N-py})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**2**), resultado de la activación de un enlace C–H de uno de los anillos y de la coordinación del átomo de nitrógeno del otro anillo, y produce la liberación de dos moléculas de hidrógeno (Esquema 1.3). El complejo **2** se aisló como un sólido de color naranja con un 84% de rendimiento.



**Esquema 1.3.** Reacción de **1** con 2,2'-bipiridina.

La activación de un enlace C–H de la 2,2'-bipiridina promovida por el átomo de osmio se confirmó mediante difracción de rayos-X. La Figura 1.1 muestra la estructura. La geometría alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales ( $\text{P-Os-P} = 164.63(3)^\circ$ ). La esfera de coordinación del metal se completa con los ligandos hidruro y los átomos dadores, C(1) y N(1), del quelato generado, el cual tiene un ángulo de mordedura  $\text{C(1)-Os-N(1)}$  de  $76.28(11)^\circ$ , muy cercano al valor ideal de  $72^\circ$ . Las longitudes de los enlaces  $\text{Os-C(1)}$  y  $\text{Os-N(1)}$  de 2.143(2) son similares a las encontradas en compuestos relacionados con grupos 2-fenilpiridina ortometalados.<sup>30</sup> Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , en tolueno- $d_8$ , de los cristales naranjas obtenidos son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 1.1.

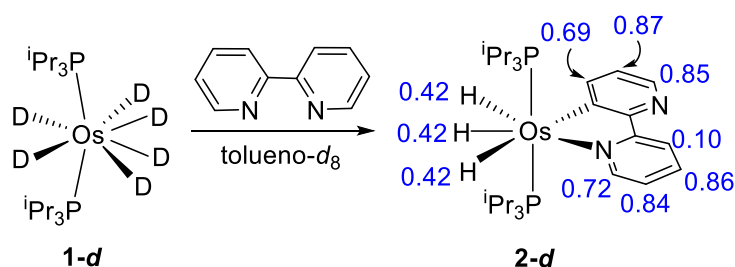
Como cabe esperar para tres hidruros inequivalentes, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 193 K muestra tres resonancias asignadas a los ligandos hidruro a  $-5.94$ ,  $-10.87$  y  $-12.07$  ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente, la señal más destacable es la debida al átomo de carbono metalado C(1), que se observa a 178.7 ppm como un triplete con una constante de acoplamiento C–P de 6.7 Hz. De acuerdo con la presencia de dos ligandos fosfina equivalentes en el complejo, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente muestra un singlete a 20.0 ppm.



**Figura 1.1.** Diagrama molecular del complejo **2** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados ( $^\circ$ ): Os–P(1) = 2.3399(5), Os–C(1) = 2.143(2), Os–N(1A) = 2.143(2); P(1)–Os–P(1A) = 164.63(3), C(1)–Os–N(1A) = 76.28(11).

Llevamos a cabo posteriormente la reacción de 2,2'-bipiridina con el complejo hexadeuteruro  $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1-d**), con el fin de conocer el mecanismo de formación del complejo **2**. Esta especie se preparó de manera análoga a la del hexahidruro **1**,<sup>16a</sup>

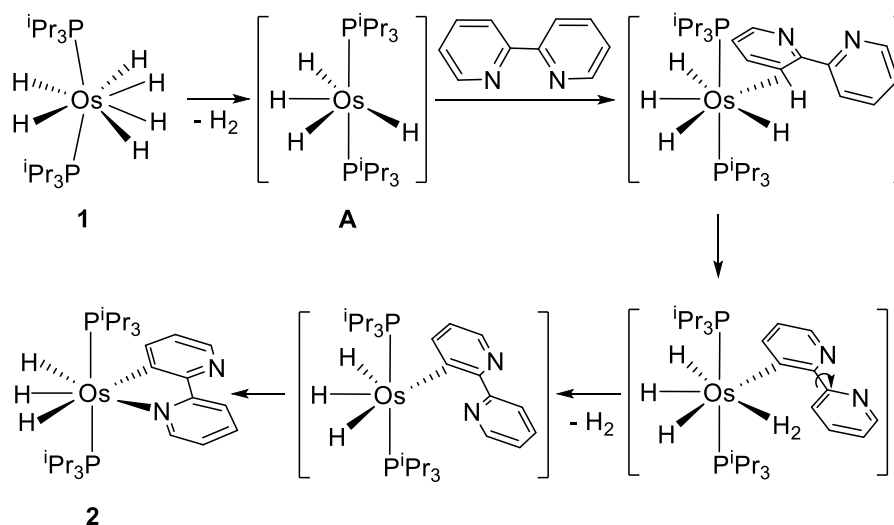
partiendo de  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ , pero utilizando  $\text{Na}[\text{BD}_4]$  en lugar de  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  y disolventes deuterados. Bajo las condiciones previamente descritas para la formación del complejo **2**, el tratamiento de **1-d** con 2,2'-bipiridina en tolueno- $d_8$  conduce al complejo parcialmente deuterado **2-d** (Esquema 1.4), resultado de la activación de un enlace C–H de uno de los anillos y de los intercambios isotópicos H/D entre el precursor de osmio, la molécula orgánica y el disolvente. El análisis de la distribución de deuterio reveló una deuteración similar en ambos anillos, entre un 70% y un 90% en las posiciones *meta* y *para* con respecto al otro anillo y alrededor de un 10% en la posición *orto* del anillo coordinado a través del átomo de nitrógeno (la equivalente a la posición metalada del anillo C–H activado). En contraste con el ligando quelato, los ligandos hidruro están mayormente protiados (58%). Además, ambas posiciones de los sustituyentes isopropilo de los ligandos fosfina muestran también incorporación de deuterio.



**Esquema 1.4.** Reacción de **1-d** con 2,2'-bipiridina (los números en azul indican el grado de deuteración).

La deuteración de ambos anillos demuestra que la formación del complejo **2** no es resultado de una activación C–H dirigida por el átomo de nitrógeno, sino de una reacción asistida por quelatación. Al contrario, un anillo inhibe la activación de un enlace C–H *orto* del otro (tener en cuenta que la posición menos deuterada del anillo coordinado a través del átomo de nitrógeno es la posición *orto* al anillo activado). Tras

la ruptura del enlace C–H en posición *orto* con respecto al otro anillo, el átomo de nitrógeno de este último atrapa el producto *orto*-C–M. La selectividad de la activación del enlace C–H en *orto* que conduce a la formación del complejo **2** es de origen termodinámico, mientras que la activación de los enlaces C–H en posiciones *meta* y en *para* está favorecida cinéticamente. Las activaciones de los enlaces C(sp<sup>3</sup>)–H primarios y terciarios de los sustituyentes isopropilo de los ligandos fosfina y la activación de enlaces C–H del disolvente de reacción son procesos cinéticamente competitivos con aquellos de las posiciones *meta* y *para* de los anillos. La presencia de aproximadamente 0.6 átomos de hidrógeno en cada posición hidruro excluye un mecanismo de metátesis de enlace sigma para la ruptura del enlace C–H. El complejo **1** es una especie saturada, que necesita liberar una molécula de hidrógeno para coordinar el enlace C–H y subsecuentemente promover su ruptura. La especie insaturada resultante OsH<sub>4</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**A**) puede ser atrapada por piridinas<sup>55</sup> y 2,6-dimetilbenzonitrilo.<sup>38</sup> La interacción entre el enlace C–H coordinado y el centro metálico de **A** implica la donación sigma desde el orbital  $\sigma$  del enlace C–H hacia orbitales vacíos del metal y retrodonación desde el metal hacia el orbital  $\sigma^*(\text{C–H})$ .<sup>74</sup> Dado que el ion central  $d^4$  no es lo suficientemente básico como para proporcionar retrodonación, la adición oxidante del enlace C–H es poco probable. Sin embargo, la electrofilia del estado de oxidación +4 debería aumentar la donación  $\sigma$  al metal, lo que conduciría a la ruptura heterolítica del enlace C–H mediada por los ligandos hidruro. El ligando H–D generado, cuando se parte del complejo **1-d**, puede distribuir átomos de hidrógeno en las posiciones hidruro mediante intercambios de posición hidruro-dihidrógeno.<sup>15</sup> La disociación de la molécula de hidrógeno coordinada y la posterior coordinación del anillo libre debería conducir finalmente al complejo **2** (Esquema 1.5).



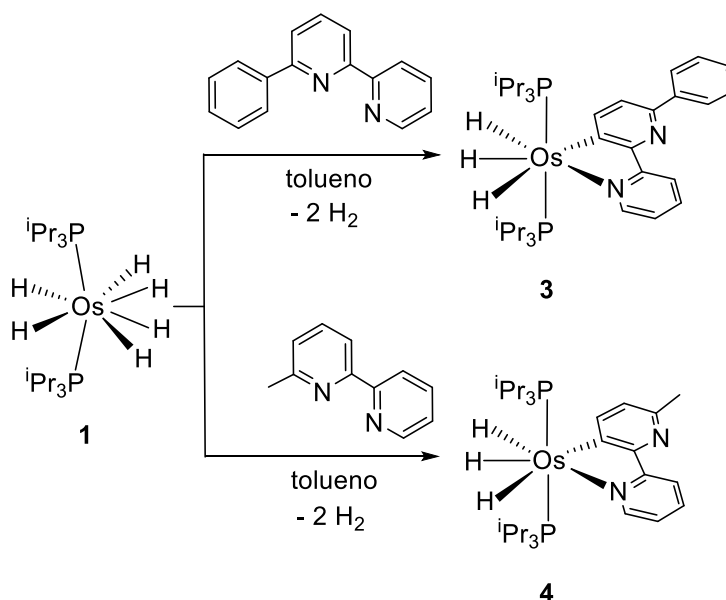
**Esquema 1.5.** Mecanismo propuesto para la formación de **2**.

### 1.3. Activación C–H de 2,2'-bipiridinas sustituidas

Habiendo observado falta de selectividad cinética entre ambos anillos del ligando bipiridina, decidimos introducir un sustituyente en uno de ellos para generar asimetría y poder estudiar su influencia, tanto cinética como termodinámica, en la activación. Para ello se siguieron dos protocolos: por un lado, colocamos un grupo fenilo o metilo en la posición seis del ligando bipiridina y posteriormente se protegieron las posiciones tres y cinco.

El tratamiento de disoluciones del complejo **1** en tolueno con 1.3 equivalentes de 6-fenil-2,2'-bipiridina, a reflujo, durante 14 horas conduce al compuesto  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C},\text{N-}[\text{C}_5(\text{Ph})\text{H}_2\text{N-py}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**3**), resultado de la ruptura selectiva del enlace C–H en la posición 3 del anillo piridínico sustituido con el grupo fenilo y la coordinación del átomo de nitrógeno del otro periférico. Además, se desprendieron dos moléculas de hidrógeno. Bajo las mismas condiciones, la reacción con 6-metil-2,2'-bipiridina da

como resultado el compuesto relacionado  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_5(\text{Me})\text{H}_2\text{N-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**4**). Los complejos **3** y **4** se aislaron como sólidos de color naranja con rendimientos del 75% y 86% respectivamente, de acuerdo con el Esquema 1.6.

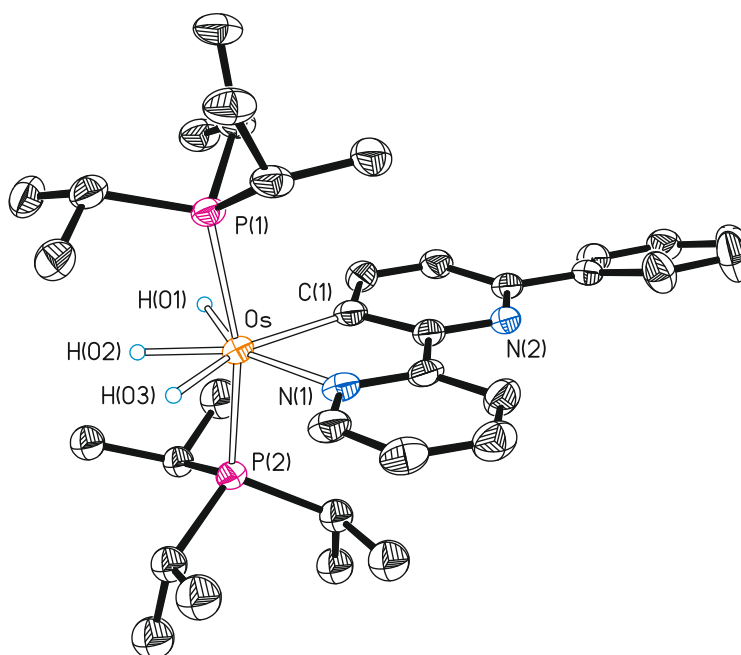


**Esquema 1.6.** Reacciones de **1** con 6-fenil-2,2'-bipiridina y 6-metil-2,2'-bipiridina.

La activación del enlace C–H del anillo doblemente sustituido se confirmó mediante el análisis por difracción de rayos-X del complejo **3** (Figura 1.2). La geometría alrededor del centro metálico es similar a la del complejo **2** con ángulos P–Os–P y C(1)–Os–N(1) de  $165.52(3)^\circ$  y  $76.18(11)^\circ$ , respectivamente. Las distancias de enlace Os–C(1) y Os–N(1) de  $2.113(3)$  y  $2.163(3)$  Å son también similares a las análogas de **2**. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , en tolueno- $d_8$ , de los complejos **3** y **4** son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 1.2. Así, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 183 K muestra tres resonancias asignadas a los ligandos hidruro entre  $-5.9$  y  $-12.6$  ppm, las cuales son características de complejos de osmio(IV) del tipo  $\text{OsH}_3(\text{XY})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .<sup>24,37,42-44,46</sup> En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente, la resonancia correspondiente al carbono metalado se observa como un triplete ( $^2J_{\text{C-P}} \approx 6.7$  Hz) a 176 ppm aproximadamente. El espectro de RMN de



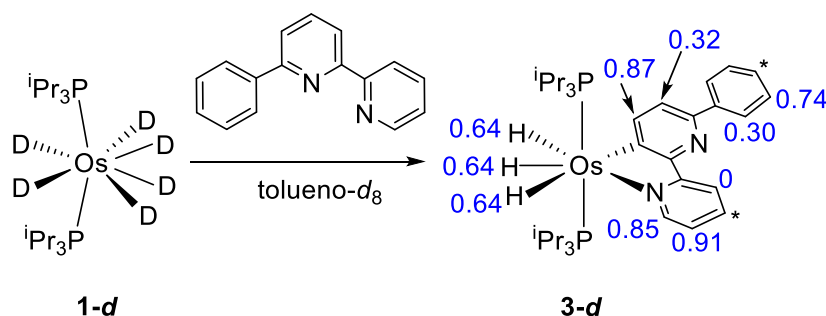
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente muestra un singlete a 20 ppm, como cabe esperar para ligandos fosfina equivalentes.



**Figura 1.2.** Diagrama molecular del complejo **3** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3491(8), Os–P(2) = 2.3412(9), Os–N(1) = 2.163(3), Os–C(1) = 2.113(3); P(1)–Os–P(2) = 165.52(3), C(1)–Os–N(1) = 76.18(11).

Ninguna de las activaciones de los enlaces C–H de las 2,2'-bipiridinas sustituidas en la posición 6 son procesos *N*-dirigidos. Al igual que para la molécula sin sustituyentes, son reacciones asistidas mediante quelatación. El tratamiento del complejo **1-d** con 6-fenil-2,2'-bipiridina, en tolueno-*d*<sub>8</sub>, bajo las condiciones descritas para la formación del complejo **3** conduce al compuesto parcialmente deuterado **3-d** (Esquema 1.7). La distribución de deuterio en el anillo coordinado a través del átomo de nitrógeno es consistente con la observada en el compuesto **2-d**; así, las posiciones dispuestas en *meta* (4' y 6') y *para* (5') con respecto al anillo que ha sufrido la

activación C–H están deuteradas casi por completo (80-90%), mientras que la posición *orto* (posición 3') no contiene deuterio. La deuteración en el anillo que ha sufrido la activación C–H muestra la influencia del sustituyente fenilo, que previene la ruptura del enlace C–H de la posición contigua (5), que se encuentra deuterada en un 32% frente a un 87% de deuterio en la posición contigua al carbono metalado (4). La activación de enlaces C–H del sustituyente fenilo es cinéticamente competitiva con la activación del heterociclo y también está condicionada por factores estéricos. Así, muestra un 30% de deuterio en las posiciones *orto* y un 74% de deuterio en las posiciones *meta*. En este caso también se observan intercambios isotópicos osmio/policiclo, y aproximadamente un 40% de los átomos de hidrógeno se encuentran en las posiciones de los ligandos hidruro.



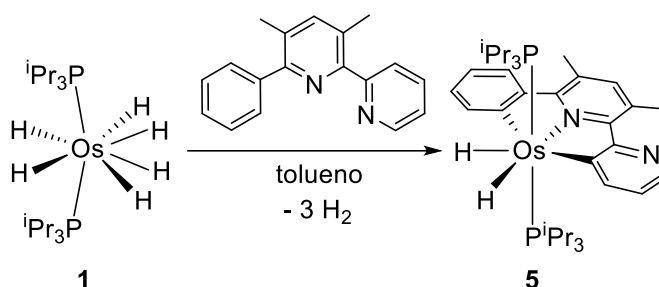
**Esquema 1.7.** Reacción de **1-d** con 6-fenil-2,2'-bipiridina (los números en azul indican el grado de deuteración. No se pudo determinar el de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente).

La energía de activación para romper un enlace C–H depende de dos factores: la energía de disociación del enlace C–H y la estabilidad del intermedio  $M(\eta^2\text{-C-H})$ . Dentro de una molécula la fortaleza de los diferentes enlaces C–H es similar, mientras que la estabilidad del intermedio- $\sigma$  depende en gran medida del impedimento estérico experimentado por el enlace C–H coordinado. Como consecuencia, la activación de

enlaces C–H está controlada cinéticamente por factores estéricos; es decir, los enlaces C–H con menos impedimento estérico son generalmente los primeros que se activan. Por otro lado, y desde un punto de vista termodinámico, la activación de enlaces C–H está controlada por la diferencia entre la fortaleza del enlace activado y la fortaleza de los enlaces formados; es decir, el efecto quelato es la fuerza impulsora en las ciclometalaciones.<sup>1c,3,60</sup> De acuerdo con esto, la distribución isotópica mostrada en el Esquema 1.7 revela que la inclusión de un sustituyente en la posición  $\alpha$  con respecto al átomo de nitrógeno de uno de los anillos favorece la activación de los enlaces C–H de ese anillo, tanto desde un punto de vista cinético como termodinámico; cinéticamente por el aumento del impedimento estérico entorno al enlace C–H de la posición 3' del otro anillo y, termodinámicamente debido a que disminuye la capacidad de coordinación del átomo de N de ese anillo. Un fenómeno similar a este ha sido observado en piridinas y quinolinas  $\alpha$ -sustituidas, que experimentan la migración mediada por el metal de un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono  $C_\alpha$  al de nitrógeno en sus reacciones con algunos complejos de osmio<sup>73</sup> e iridio,<sup>74</sup> obteniéndose ligandos NHC con un grupo N–H.

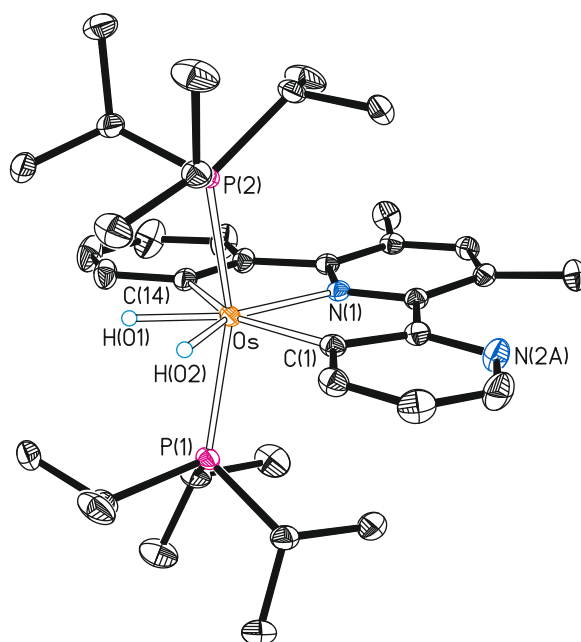
La protección de la posición 3 del ligando 6-fenil-2,2'-bipiridina da lugar a un cambio drástico en el comportamiento del heterociclo, observándose no sólo un cambio en el anillo activado, sino que el sustituyente fenilo también sufre la activación de un enlace C–H en posición *orto*. Así, el tratamiento de disoluciones en tolueno del compuesto **1** con 1.0 equivalentes de 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina, a reflujo, durante 14 horas produce la eliminación de tres moléculas de hidrógeno y la formación del complejo dihidruro de osmio(IV)  $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,C-[C}_5\text{H}_3\text{N-(Me)}_2\text{py-C}_5\text{H}_4\text{]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**5**), que contiene un ligando pincer C,N,C dianiónico resultado de la activación de un enlace C–H del heteroanillo terminal, la coordinación de la piridina central y la

activación de un enlace C–H del grupo fenilo. El complejo **5** se aísla como un sólido naranja en un 84% de rendimiento (Esquema 1.8).



**Esquema 1.8.** Reacción de **1** con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina.

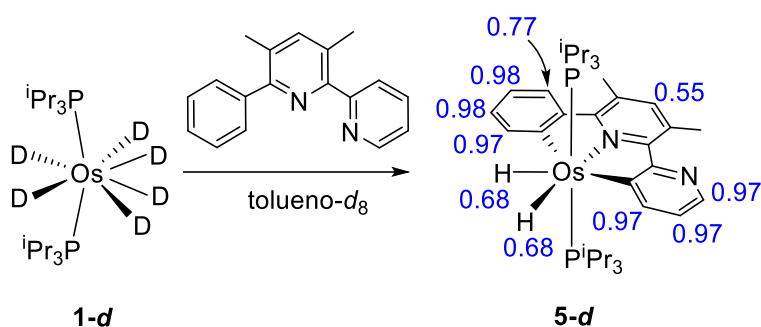
El complejo **5** se caracterizó también mediante un estudio de difracción de rayos-X. La estructura (Figura 1.3) prueba la formación del ligando pincer, con los anillos activados situados pseudo *trans* ( $\text{C}(1)\text{--Os--C}(14) = 152.59(7)^\circ$ ). Así, la geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina en las posiciones axiales ( $\text{P}(1)\text{--Os--P}(2) = 159.848(16)^\circ$ ). Como cabe esperar para un ligando pincer, las distancias de enlace Os–C de 2.0994(19) (Os–C(1)) y 2.1069(19) Å (Os–C(14)) y la distancia Os–N(1) de 2.1358(15) Å son ligeramente más cortas que las encontradas en los compuestos **2** y **3**. De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro inequivalentes en el complejo, su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en benceno- $d_6$  a temperatura ambiente muestra dos dobletes de tripletes ( $^2J_{\text{H-H}} = ^2J_{\text{H-P}} = 14.4$  Hz) a  $-8.36$  y  $-8.66$  ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las resonancias debidas a los átomos de carbono metalados C(1) (Ph) y C(14) (py) se observan como tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$  y  $6.8$  Hz, respectivamente) a  $178.7$  y  $171.8$  ppm. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a  $-0.8$  ppm de acuerdo con lo esperado para ligandos fosfina equivalentes.



**Figura 1.3.** Diagrama molecular del complejo **5** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3715(5), Os–P(2) = 2.3658(5), Os–C(1) = 2.0994(19), Os–C(14) = 2.1069(19), Os–N(1) = 2.1358(15); P(1)–Os–P(2) = 159.848(16), C(1)–Os–N(1) = 76.46(6), C(14)–Os–N(1) = 76.15(6), C(1)–Os–C(14) = 152.59(7).

La formación del complejo pincer es también un proceso termodinámicamente controlado. La distribución de deuterio en **5-d**, resultado de la reacción de **1-d** con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina, bajo las condiciones descritas para **2-d** y **3-d** (Esquema 1.9), revela que las activaciones de los enlaces C–H de las posiciones 4', 5' y 6' del anillo piridínico metalado y de las posiciones *meta* y *para* del grupo fenilo, con un 97% de deuterio, están cinéticamente favorecidas. También debe ser remarcada la presencia de un 77% de deuterio en la posición *orto* del grupo fenilo, siendo ésta mucho mayor que la cantidad de deuterio en la posición 3' del anillo coordinado a través del átomo de nitrógeno de los compuestos **2-d** y **3-d**, lo que indica la gran reversibilidad de la activación C–H de este enlace. Dado que la formación del compuesto pincer debe ser

obviamente un proceso escalonado, esto sugiere que el último paso es la activación del grupo fenilo. Tras la activación asistida por quelatación del anillo piridínico, parece tener lugar la activación *N*-dirigida del grupo fenilo. Además, cabe señalar que las activaciones de enlaces  $C(sp^3)-H$  y  $C(sp^2)-H$  son cinéticamente competitivas en esta clase de sustratos y, de acuerdo con la deuteración significativa de las fosfinas, también se observa una deuteración notable, 50-70%, de los sustituyentes metilo del anillo piridínico central.

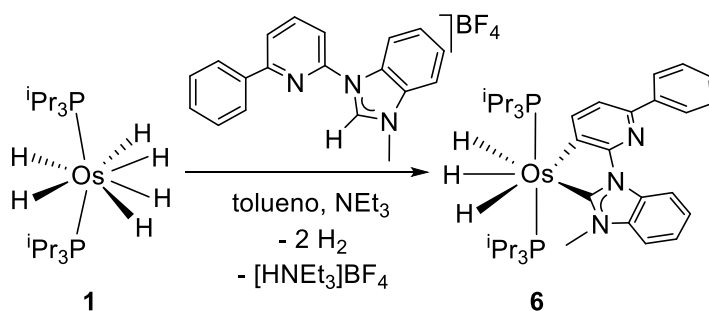


**Esquema 1.9.** Reacción de **1-d** con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina (los números en azul indican el grado de deuteración).

#### 1.4. Activación de enlaces C-H de sales de 6-fenilpiridil-benzimidazolio y 6-fenilpiridil-imidazolio

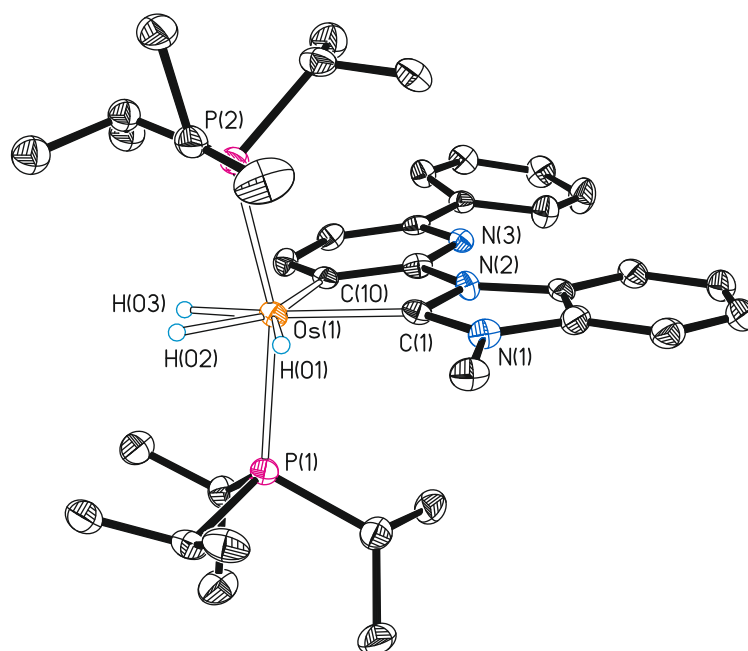
Tras evaluar la influencia de la sustitución en uno de los anillos en los procesos de activación C-H y teniendo en cuenta que el complejo hexahidruro **1** también es capaz de promover la metalación directa de cationes imidazolio y bencimidazolio para dar una gran variedad de complejos con ligandos carbeno *N*-heterocíclico,<sup>22,23,27,31,33,36,50,51,52</sup> decidimos analizar a continuación su comportamiento frente a sustratos piridil-bencimidazolio e imidazolio, que contienen dos heteroanillos de diferente naturaleza electrónica.

El complejo **1** activa el enlace C–H de la posición 3 del anillo piridínico y produce la metalación del grupo bencimidazolio del catión de la sal tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-benzimidazolio para dar el derivado trihidruro  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[MeBzim-C}_5(\text{Ph})\text{H}_2\text{N}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**6**), compuesto equivalente a **3**, pero con un ligando NHC. Sin embargo, el grupo bencimidazolio también protona parte del polihidruro para dar el catión  $[\{\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-H}_3)]^+$ , resultado de la liberación de 1.5 equivalentes de  $\text{H}_2$  y de la posterior dimerización.<sup>75</sup> De acuerdo con esto, el tratamiento de **1** con 1.1 equivalentes de la sal, en tolueno, a reflujo durante 4 horas conduce a una mezcla del complejo **6** y del catión dinuclear. La adición de trietilamina a la mezcla de reacción previene la protonación del polihidruro. Como consecuencia de esto, en presencia de 10 equivalentes de la amina, la reacción conduce selectivamente a **6**, que se aísla como un sólido blanco en un 40% de rendimiento (Esquema 1.10).



**Esquema 1.10.** Reacción de **1** con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-benzimidazolio.

El complejo **6** también se caracterizó mediante difracción de rayos-X. La estructura, que prueba la doble metalación de la sal para formar un ligando quelato aniónico  $\text{C}_{\text{py}},\text{C}_{\text{NHC}}$ , contiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 1.4 muestra una de ellas. La geometría alrededor del centro metálico recuerda a la de **3** con un grupo



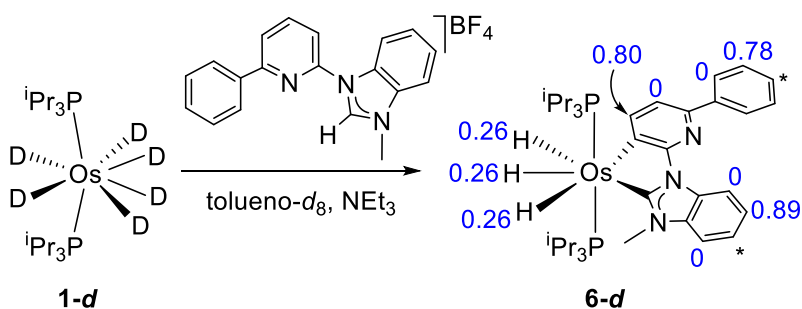
**Figura 1.4.** Diagrama molecular del complejo **6** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados de las dos moléculas independientes de la unidad asimétrica: Os(1)–P(1) = 2.3469(9), 2.3450(9), Os(1)–P(2) = 2.3416(9), 2.3338(9), Os(1)–C(1) = 2.071(3), 2.060(3), Os(1)–C(10) = 2.132(4), 2.135(4); P(1)–Os(1)–P(2) = 162.24(3), 162.67(3), C(1)–Os(1)–C(10) = 75.76(13), 76.04(13).

MeBzim en la posición del anillo coordinado a través del átomo de nitrógeno y con ángulos P(1)–Os(1)–P(2) y C(1)–Os(1)–C(10) de 162.24(3)° y 162.67(3)°; y 75.76(13)° y 76.04(13)°, respectivamente. Las distancias de enlace Os-piridilo (Os–C(10)) de 2.132(4) y 2.135(4) Å son similares a las de **2** y **3**, mientras que las distancias Os–MeBzIm (Os–C(1)) de 2.071(3) y 2.060(3) Å son consistentes con las encontradas en otros compuestos de osmio con ligandos NHC.<sup>22,23,27,31,33,36,50,51,52</sup> A 223 K, en tolueno-*d*<sub>8</sub>, dos ligandos hidruro inequivalentes experimentan un proceso de intercambio de posición. De acuerdo con esto, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H a esta temperatura contiene dos resonancias correspondientes a los ligandos hidruro a –8.32 y



−9.80 ppm, en relación de intensidad 1:2. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a temperatura ambiente, las resonancias debidas a los átomos de carbono metalados C(1) y C(10) se observan a 201.8 y 150.3 ppm como tripletes con constantes de acoplamiento C–P de 5.5 y 6.7 Hz respectivamente. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a 25.9 ppm.

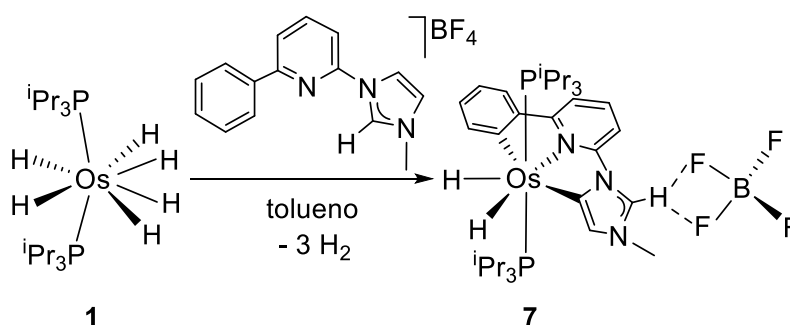
La formación de **6** se puede entender como un proceso de activación C–H del sustituyente 2-piridilo de un ligando carbeno N-heterocíclico asistido por el grupo NHC. El análisis de la distribución de deuterio en la especie parcialmente deuterada **6-d**, generada a partir de **1-d** (Esquema 1.11), muestra que la activación de los enlaces C–H de las posiciones estéricamente menos impedidas de la unidad quelato (posiciones 4 del anillo piridínico, *meta* del sustituyente fenilo y 6 del bencimidazolideno) están en su mayor parte deuteradas (70-90%) y, por tanto, su activación está favorecida cinéticamente.



**Esquema 1.11.** Reacción de **1-d** con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-benzimidazolio (los números en azul indican el grado de deuteración; no se pudo determinar el de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente).

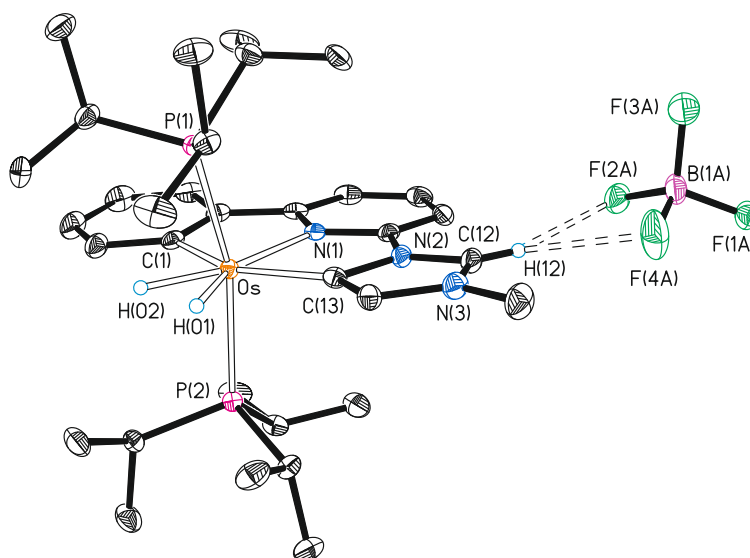
Un comportamiento completamente diferente de la sal se observa cuando el grupo bencimidazolio se reemplaza por un grupo imidazolio. La falta de protección en

el anillo de cinco miembros catiónico permite la activación del enlace C–H en una posición atípica. Como hemos visto en la reacción con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina, la activación de un enlace C–H de un anillo periférico del sustrato provoca una activación de un enlace C–H en el anillo del otro extremo y la coordinación del anillo central. Así, el tratamiento de disoluciones de **1**, en tolueno, con 1.0 equivalentes de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio, a reflujo, durante 48 horas conduce al derivado dihidruro de osmio(IV)  $[\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C},\text{N},\text{C}-(\text{MeIm-py-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**7**), resultado de una doble activación de enlaces C–H de la sal de partida (Esquema 1.12). El complejo **7**, que contiene un ligando pincer C,*N*,C monoaniónico con una unidad NHC coordinada de modo atípico, se aisló como un sólido naranja amarillento en un 60% de rendimiento.



**Esquema 1.12.** Reacción de **1** con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio.

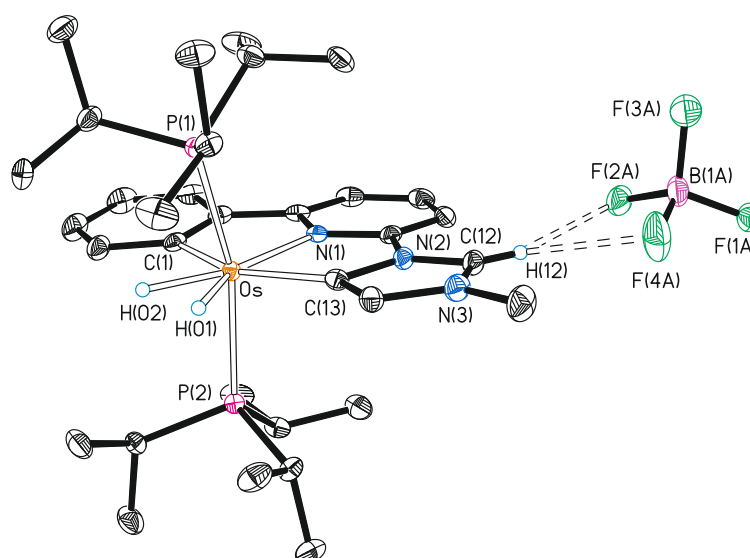
La formación de **7** se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos-X. La Figura 1.5 muestra el diagrama molecular de la sal. Como cabe esperar para una coordinación pincer, el esqueleto Os(C,*N*,C) tiene forma de T con el centro metálico situado en el vértice común y ángulos C<sub>arilo</sub>–Os–C<sub>NHC</sub>, C<sub>arilo</sub>–Os–N y N–Os–C<sub>NHC</sub> de 151.44(9)° (C(1)–Os–C(13)), 75.90(8)° (C(1)–Os–N(1)) y 75.58(8)° (N(1)–Os–C(13)), respectivamente. Así, la coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir



**Figura 1.5.** Diagrama molecular del complejo **7** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros y H(12)) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3793(6), Os–P(2) = 2.3848(6), Os–C(1) = 2.107(2), Os–C(13) = 2.093(2), Os–N(1) = 2.1031(19), H(12)–F(2A) = 2.51(3), H(12)–F(4A) = 2.33(3); P(1)–Os–P(2) = 161.50(2), N(1)–Os–C(1) = 75.90(8), C(13)–Os–N(1) = 75.58(8), C(13)–Os–C(1) = 151.44(9).

como una bipirámide pentagonal distorsionada, con los ligandos fosfina en las posiciones axiales (P(1)–Os–P(2) = 161.50(2)°). Las distancias de enlace Os–C<sub>arilo</sub> y Os–N(1) de 2.107(2) (Os–C(1)) y 2.101(19) Å son comparables a las distancias relacionadas del complejo **5**, mientras que la distancia de enlace Os–C<sub>NHC</sub> de 2.093(2) (Os–(13)) es similar a las publicadas para compuestos de osmio con un ligando NHC coordinado de modo atípico.<sup>23</sup> Además, cabe señalar que las separaciones entre el átomo de hidrógeno H(12) del grupo imidazolio y los átomos de flúor F(2A) y F(4A) del anión tetrafluoroborato, de 2.51(3) y 2.33(3) Å, son más cortas que la suma de los radios de van der Waals de hidrógeno y flúor ( $r_{vdW}(H) = 1.20$  Å,  $r_{vdW}(F) = 1.47$  Å),<sup>76</sup> lo que sugiere la formación de un par iónico. Las interacciones se rompen en diclorometano a

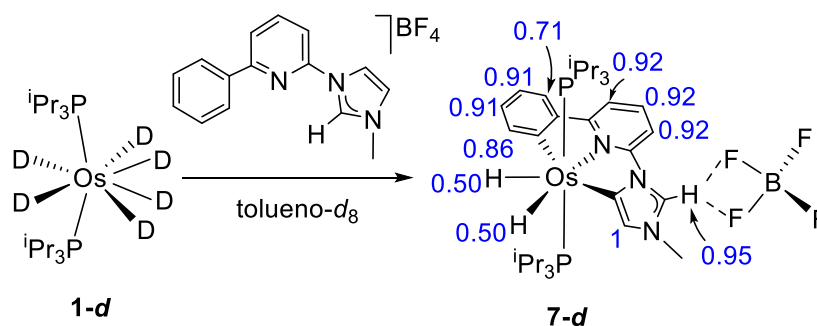
temperatura ambiente. De acuerdo con esto, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  la resonancia asignada al protón H(12) se observa a 9.60 ppm como un singlete en lugar del triplete esperado debido al acoplamiento de espín H–F. Las resonancias debidas a los ligandos hidruro se observan en la región de campo alto del espectro, a  $-7.51$  y  $-8.34$  ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados aparecen como tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} = 7.5$  Hz) a 174.0 (C(1)) y 155.1 (C(13)) ppm. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contiene un singlete a 0.4 ppm, como cabe esperar para fosfinas equivalentes.



**Figura 1.5.** Diagrama molecular del complejo **7** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros y H(12)) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3793(6), Os–P(2) = 2.3848(6), Os–C(1) = 2.107(2), Os–C(13) = 2.093(2), Os–N(1) = 2.1031(19), H(12)–F(2A) = 2.51(3), H(12)–F(4A) = 2.33(3); P(1)–Os–P(2) = 161.50(2), N(1)–Os–C(1) = 75.90(8), C(13)–Os–N(1) = 75.58(8), C(13)–Os–C(1) = 151.44(9).

La formación de este nuevo complejo pincer, como la del derivado **5**, es también un proceso controlado termodinámicamente. La distribución de deuterio en el complejo

parcialmente deuterado **7-d**, resultado de la reacción de **1-d** con la sal (Esquema 1.13), de nuevo indica que las activaciones de los enlaces C–H de las posiciones estéricamente menos impedidas del sustrato están favorecidas cinéticamente con respecto a la formación del pincer. Además, revela que la activación del grupo imidazolio es más rápida que la del sustituyente fenilo. Así, y de acuerdo con la formación de **5**, el ligando pincer del complejo **7** parece ser resultado de una activación asistida por el grupo piridilo de un enlace C–H de una posición atípica del grupo imidazolio seguida por la activación dirigida por el átomo de nitrógeno piridínico de un enlace C–H *orto* del sustituyente fenilo.



**Esquema 1.13.** Reacción de **1-d** con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio (los números en azul indican el grado de deuteración).

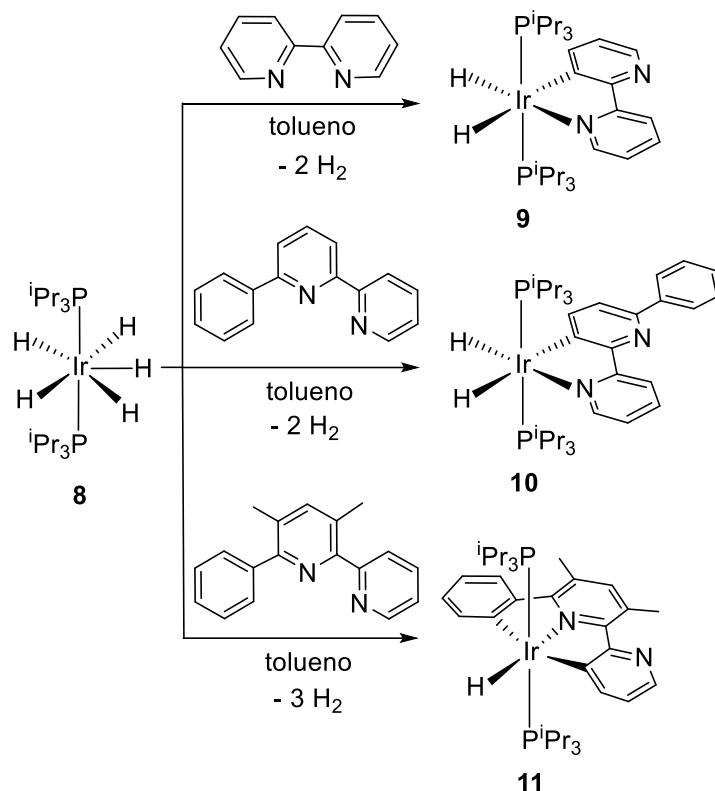
## 1.5. Extensión de las reacciones al pentahidruro $d^4$ $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$

El complejo  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**8**) ha sido mucho menos estudiado que el complejo hexahidruro **1**, en particular desde el punto de vista de las reacciones de activación de enlaces C–H.<sup>15</sup> Sin embargo, al igual que el complejo **1**, ha mostrado una gran capacidad para promover ciclometalaciones.<sup>53,77</sup> Así, y con el objetivo de conocer si la tendencia observada en las reacciones de activación de enlaces C–H de dos heterociclos aromáticos conectados a través de un enlace sencillo  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$  es general se

repetieron las reacciones mostradas en los Esquemas 1.3, 1.6 (R = Ph) y 1.8 con el pentahidruro **8**, que tiene un ion central diferente y un centro metálico distinto que el complejo hexahidruro **1**.

El tratamiento de disoluciones del complejo **8**, en tolueno, con 2,2'-bipiridina y 6-fenil-2,2'-bipiridina, a reflujo, durante 12 horas conduce a los compuestos dihidruro de iridio(III)  $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_5(\text{R})\text{H}_2\text{N-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (R = H, (**9**), Ph (**10**)), relacionados con los derivados **2** y **3**. Estos compuestos son el resultado de la activación del enlace C-H en posición 3 de uno de los heterociclos y la coordinación del otro a través del átomo de nitrógeno. De forma análoga, y bajo las mismas condiciones, la reacción del complejo **8** con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina conduce a la especie monohidruro de iridio(III)  $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C,N,C-[C}_5\text{H}_3\text{N-(Me)}_2\text{py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**11**), análoga a **5**, producto de la activación de enlaces C-H *orto* de los anillos exteriores y la coordinación del átomo de nitrógeno del anillo central (Esquema 1.14).

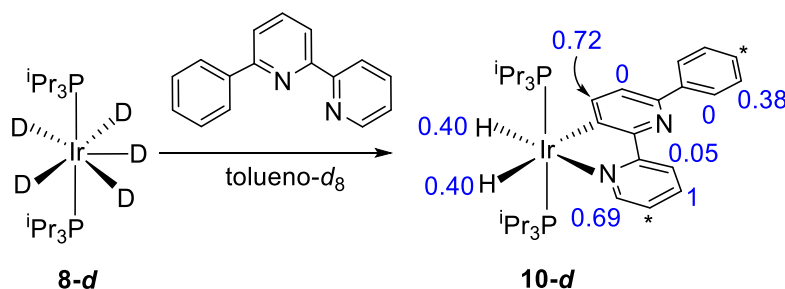
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en benceno- $d_6$ , a temperatura ambiente, de los compuestos **9-11** son consistentes con las estructuras propuestas en el Esquema 1.14. De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro inequivalentes en los complejos **9** y **10**, su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  contiene dos dobletes de tripletes ( $^2J_{\text{H-H}} \approx 4.9$  Hz,  $^2J_{\text{H-P}} \approx 19$  Hz) alrededor de  $-12.5$  y entre  $-21$  y  $-25$  ppm, mientras que el espectro de **11** muestra un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 20$  Hz) a  $-16.01$  ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las resonancias asignadas a los átomos de carbono metalados se observan como tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} = 7\text{-}9$  Hz) alrededor de  $169$  ppm para los complejos **9** y **10** y a  $166.6$  (Ph) y  $160.3$  (py) ppm para el complejo **11**. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contienen singletes alrededor de  $26$  ppm para **9** y **10** y a  $3.5$  ppm para **11**, como cabe esperar para ligandos fosfina equivalentes.



**Esquema 1.14.** Reacciones de **8** con 2,2'-bipiridina, 6-fenil-2,2'-bipiridina y 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina.

Los complejos que muestra el Esquema 1.14 indican que las activaciones de enlaces C–H promovidas por iridio siguen el mismo patrón termodinámico que las promovidas por osmio. Con la finalidad de confirmar que estas reacciones son también cinéticamente similares, se llevó a cabo la reacción del ligando 6-fenil-2,2'-bipiridina con el complejo pentadeuteruro  $\text{IrD}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**8-d**), que se preparó de forma análoga a la descrita para el complejo **8**<sup>78</sup> utilizando  $\text{IrHCl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ,  $\text{Na}[\text{BD}_4]$  y disolventes deuterados. La distribución de deuterio en el complejo formado, parcialmente deuterado, **10-d** (Esquema 1.15) muestra que en este caso las activaciones de los enlaces C–H de las posiciones de los anillos menos impedidas estéricamente también están cinéticamente favorecidas con respecto a la formación del quelato y, por tanto, la

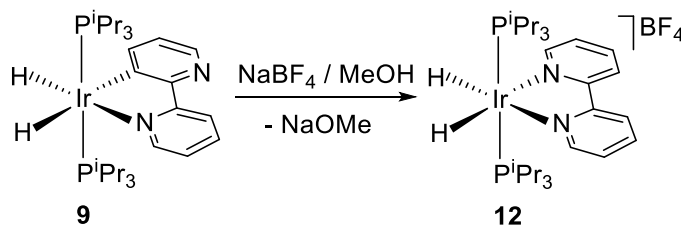
formación del iridaheterociclo puede ser descrita como un proceso asistido por el grupo piridilo.



**Esquema 1.15.** Reacción de **8-d** con 6-fenil-2,2'-bipiridina (los números en azul indican el grado de deuteración; no se pudo determinar el de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente).

El comportamiento del complejo **9** en metanol revela la diferente estabilidad en alcoholes de los metalaciclos de iridio y osmio y sugiere un mayor grado de covalencia en los enlaces osmio(IV)–carbono que en los enlaces iridio(III)–carbono. En contraste con el compuesto de osmio **2**, el átomo de carbono metalado del compuesto **9** sufre la adición de un protón del disolvente a temperatura ambiente, dando lugar a la coordinación-*N,N* del ligando 2,2'-bipiridina. Así, la agitación de **9** en disoluciones de Na[BF<sub>4</sub>] en metanol conduce a la formación de la sal [IrH<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -*N,N*-(bipy)}](P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**12**), que se aisló como un sólido amarillo en un 74% de rendimiento (Esquema 1.16). De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro equivalentes en el catión, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H en diclorometano-*d*<sub>2</sub> contiene una resonancia a –21.35 ppm, que se observa como un triplete con una constante de acoplamiento H–P de 17.2 Hz, mientras que el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra un singlete a 24.0 ppm que en condiciones de *off-resonance* se convierte en un triplete.





Esquema 1.16. Formación de 12

## 1.6. Conclusiones

El estudio recogido en este capítulo ha revelado que los polihidruros de metales del grupo del platino promueven la activación de enlaces C–H de los anillos de 2,2'-bipiridinas y ligandos relacionados, estando cinéticamente favorecidas aquellas de las posiciones menos impedidas estéricamente. Sin embargo, los productos aislados son el resultado del control termodinámico de las reacciones. La selectividad observada es el resultado de la captura, por parte del heteroátomo de uno de los anillos, del intermedio resultante de la activación de un enlace C–H *orto* del otro anillo. Esta posición está estéricamente impedida y por tanto su activación es cinéticamente lenta. Estos resultados indican que las ciclometalaciones, en particular las denominadas ciclometalaciones “*rollover*”, son reacciones de activación de enlace C–H dirigidas a la posición *orto* mediante la coordinación previa de un heteroátomo solo cuando se trata de procesos intramoleculares. Por el contrario, las reacciones intermoleculares son asistidas a través de la quelatación de un heteroátomo, es decir, la activación del enlace C–H ocurre antes de la coordinación del heteroátomo.

Las reacciones de ciclometalación se proponen como el paso clave en un gran número de ciclos que racionalizan la funcionalización catalítica de enlaces *orto* C–H. Dado que un ciclo catalítico representa la vía de reacción con la menor energía de

activación y que el proceso de ortometalación tiene una energía de activación mayor que el de otras activaciones C–H en el mismo anillo, los resultados recogidos en este capítulo indican que el papel de las ciclometalaciones en la selectividad de estas catálisis debería ser reconsiderado cuidadosamente.

## **CAPÍTULO 2**

### **Comunicación electrónica en complejos polihidruro dinucleares de osmio e iridio**



## 2.1. Introducción

Los átomos de hidrógeno de las unidades  $MH_n$  de complejos polihidruro de metales de transición,  $L_mMH_n$ , interaccionan entre ellos y con el centro metálico. Estas interacciones están gobernadas por la densidad electrónica del centro metálico, que a su vez está regulada por los coligandos  $L_m$ .<sup>79,7d,15</sup> Por consiguiente, la capacidad de estos compuestos para eliminar reversiblemente la molécula de  $H_2$  requiere de ligandos  $L_m$  que sean capaces de modificar la densidad electrónica del centro metálico, de modo que permitan cambios reversibles en las interacciones dentro de las unidades  $MH_n$ . El diseño de este tipo de ligandos constituye un reto de primer orden.

Una de las estrategias que pueden emplearse para hacer frente a este reto es el empleo de complejos de metales de transición en cuyos orbitales frontera estén implicados de forma significativa tanto el metal como un ligando  $\pi$  que, a su vez, debe tener átomos con electrones libres. La coordinación de este metalo-ligando a una unidad  $MH_n$  podría dar lugar a especies con orbitales frontera deslocalizados entre los dos centros metálicos conectados mediante el ligando  $\pi$ . Así, los metales pueden considerarse electrónicamente acoplados y, en consecuencia, los cambios en la densidad electrónica en un centro metálico deberían modificar la densidad electrónica del otro.<sup>80</sup> Por tanto, la búsqueda de conectores  $\pi$  eficientes (ligandos puente) que promuevan un efecto cooperativo entre los centros redox activos, a través de acoplamiento electrónico, es fundamental para alcanzar el éxito. Cadenas insaturadas de carbono,<sup>81</sup> policiclos aromáticos,<sup>81c,82</sup> *N*-heterociclos aromáticos,<sup>83</sup> bisdioxolenos,<sup>84</sup> bisditiolenos,<sup>85</sup> ditiolatos,<sup>86</sup> cianidas<sup>87</sup> y cianamidas<sup>88</sup> se han utilizado con frecuencia como ligandos puente para producir acoplamiento electrónico entre metales.

Las interacciones entre centros metálicos, de acuerdo con la clasificación de Robin-Day, se dividen en tres categorías: débiles, moderadas y fuertes.<sup>89</sup> Aquellos compuestos que muestran una interacción débil se integran en la clase I y sus centros redox actúan independientemente el uno del otro. Por otro lado, una interacción fuerte da lugar a una deslocalización total de la densidad electrónica y los complejos con esta habilidad se agrupan en la clase III. Las especies con una interacción moderada entre los centros redox constituyen la clase II.<sup>81d,90</sup> El grado de interacción se evalúa de manera eficiente mediante el análisis de la banda de transferencia de carga de intervalencia (banda IVCT, por sus siglas en inglés) en los espectros de UV-vis-NIR, según la teoría de Marcus-Hush.<sup>91</sup> A un nivel electroquímico, la separación entre los potenciales redox, de procesos redox sucesivos, es una medida que también se utiliza frecuentemente, aunque a menudo puede ser malinterpretada.<sup>92</sup>

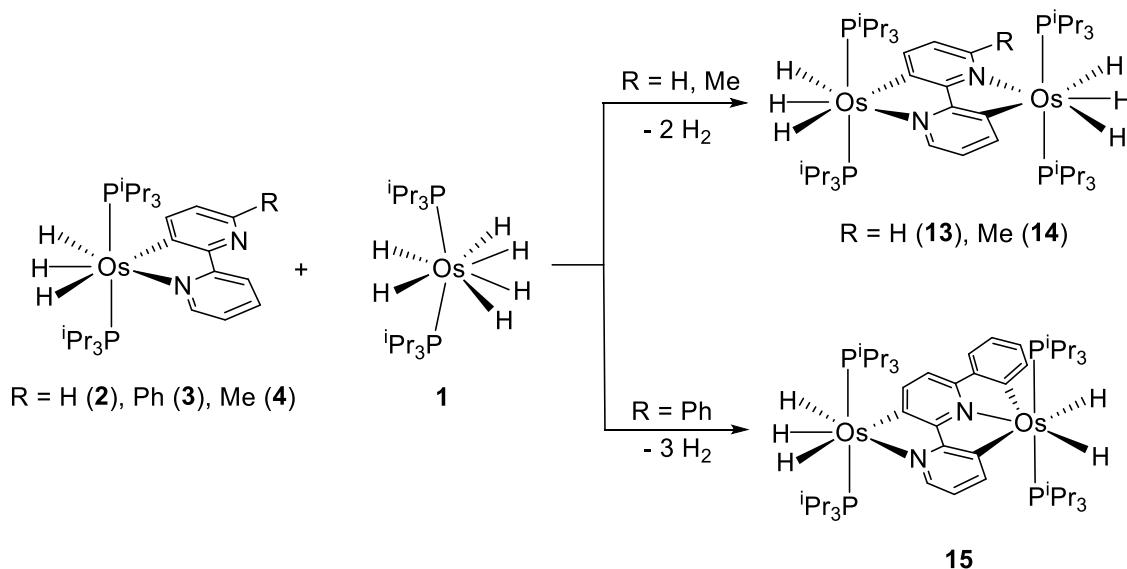
En el capítulo anterior hemos visto que los complejos  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1**) e  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**8**) promueven la activación de enlaces C-H de los anillos de 2,2'-bipiridinas y moléculas relacionadas para dar derivados ciclometalados trihidruro y dihidruro (Esquemas 1.3 y 1.6). Por otro lado, y en el contexto de la ciclometalación “rollover”, en algunos casos se ha observado que los ligandos resultantes pueden experimentar una segunda ciclometalación promovida por un segundo complejo metálico, para formar especies bimetálicas que contienen un ligando heterocíclico puente bis-ciclometalado.<sup>66a,66d,67c,70b,93</sup> Aunque la capacidad de estos ligandos tipo puente para dar acoplamiento electrónico no se había estudiado con anterioridad, estos precedentes nos inspiraron para preparar polihidruros de osmio e iridio con esta clase de ligandos puente y usarlos como modelos para validar nuestra hipótesis sobre el control selectivo de cambios reversibles dentro de las unidades  $\text{MH}_n$ .

En este capítulo demostramos que los heterociclos ciclometalados del tipo 2,2'-bipiridina proporcionan vías de acoplamiento electrónico entre los metales de los complejos  $(P^iPr_3)_2H_nOs(\mu-L)OsH_n(P^iPr_3)_2$  ( $n = 2$  o  $3$ ) y  $(P^iPr_3)_2H_2Ir(\mu-L)IrH_2(P^iPr_3)_2$  y que los cambios en la densidad electrónica de un centro metálico influyen en las interacciones internas de la unidad  $MH_n$  del otro.

## 2.2. Activaciones de enlaces C–H de metalo-ligandos

El complejo hexahidruro de osmio **1**, de acuerdo con su capacidad para activar enlaces sigma, activa enlaces C–H de los derivados trihidruro ciclometalados  $OsH_3\{\kappa^2-C,N-[C_5RH_2N-py]\}(P^iPr_3)_2$  ( $R = H$  (**2**),  $Ph$  (**3**),  $Me$  (**4**)), en tolueno, bajo condiciones de reflujo (Esquema 2.1). Los complejos **2** y **4** conducen a los derivados hexahidruro bimetalicos  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[\kappa^2-C,N-[C_5RH_2N-C_5H_3N]-N,C-\kappa^2]\}OsH_3(P^iPr_3)_2$  ( $R = H$  (**13**),  $Me$  (**14**)), resultado de la coordinación del átomo de nitrógeno libre del heterociclo ciclometalado y la activación del enlace C–H *orto* del otro anillo, mientras que la reacción con el derivado fenilo **3** conduce al pentahidruro  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[\kappa^2-C,N-[C_5H_3N-C_5(C_6H_4)H_2N]-C,N,C-\kappa^3]\}OsH_2(P^iPr_3)_2$  (**15**). A diferencia de los compuestos **13** y **14**, el derivado **15** contiene dos unidades  $OsH_n(P^iPr_3)_2$ ,  $OsH_3(P^iPr_3)_2$  y  $OsH_2(P^iPr_3)_2$ . En este caso el ligando puente tiene un comportamiento dual: actúa como ligando quelato monoaniónico  $C,N$  con la unidad  $OsH_3(P^iPr_3)_2$  y como ligando pincer dianiónico  $C,N,C$  con la unidad  $OsH_2(P^iPr_3)_2$ . Esta diferencia es consecuencia de que el complejo hexahidruro es capaz de activar el sustituyente fenilo del heterociclo ciclometalado del compuesto **3**. Estos tres productos bimetalicos se pueden preparar también por reacción del complejo **1** con 0.5 equivalentes de la bipiridina correspondiente. Ambos métodos, vía los intermedios **2-4** o directamente a partir del derivado **1**, dan lugar a la formación

cuantitativa de las especies bimetalicas, que se aíslan en un 80% de rendimiento aproximadamente. Los complejos **13** y **15** se caracterizaron mediante difracción de rayos-X.

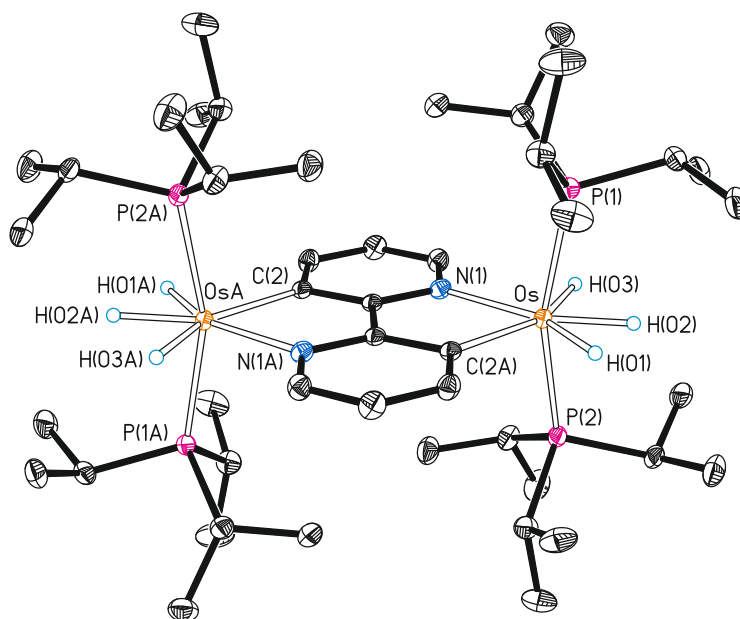


**Esquema 2.1.** Formación de las especies bimetalicas **13**, **14** y **15**.

La Figura 2.1 muestra la estructura del compuesto **13**, que se puede describir como dos unidades equivalentes  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  unidas a través de un ligando 2,2'-bipiridina bis-ciclometalado. El poliedro de coordinación alrededor de cada átomo de osmio es la típica bipirámide pentagonal de las especies de osmio(IV) de fórmula  $\text{OsH}_3(\text{Y-X})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con ligandos fosfina axiales<sup>35,37,38,42,44,46,94</sup> ( $\text{P}(1)\text{--Os--P}(2) = \text{P}(2\text{A})\text{--Os(A)}\text{--P}(1\text{A}) = 160.82(2)^\circ$ ) y los ligandos hidruro situados en la base común de la bipirámide, coplanares con el heterociclo. Las distancias de los enlaces Os–N y Os–C de 2.1665(18) y 2.144(2) Å son similares a las de su precursor **2**. De acuerdo con la alta simetría de la molécula, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto en tolueno-*d*<sub>8</sub> muestra un singlete a 23.1 ppm para las cuatro fosfinas equivalentes. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  la característica más reseñable son las resonancias de los ligandos hidruro,

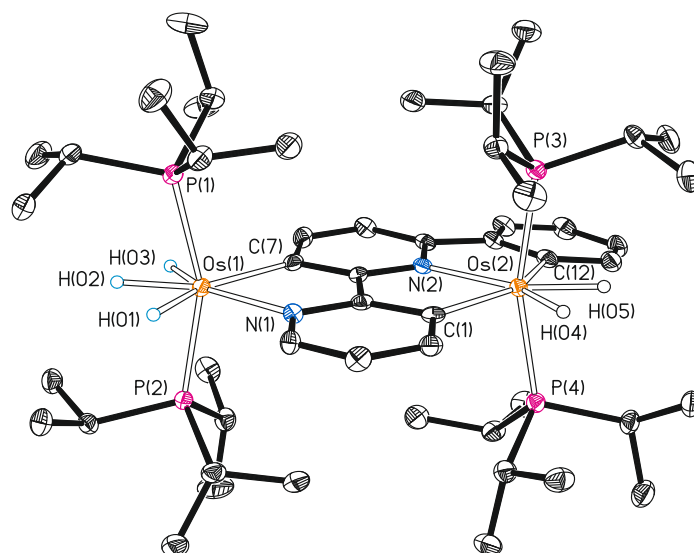


que se observan entre  $-5$  y  $-13$  ppm y que están implicadas en un proceso de intercambio activado térmicamente, comportamiento típico de ligandos hidruro inequivalentes de complejos  $\text{OsH}_3(\text{Y-X})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .<sup>35,37,38,42,44,46,94</sup> Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **14** en tolueno- $d_8$  reflejan la asimetría impuesta por el sustituyente metilo del heterociclo. Así, y en contraste con el complejo **13**, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra dos singletes a 22.7 y 21.4 ppm, mientras que las resonancias correspondientes a las unidades inequivalentes  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  se observan entre  $-5$  y  $-14$  ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra dos tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} \approx 6$  Hz) a 173.9 y 168.9 ppm, asignados a los átomos de carbono inequivalentes metalados.



**Figura 2.1.** Diagrama molecular del complejo **13** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados ( $^\circ$ ):  $\text{Os-P(1)} = \text{Os(A)-P(1A)} = 2.3422(6)$ ,  $\text{Os-P(2)} = \text{Os(A)-P(2A)} = 2.3414(6)$ ,  $\text{Os-C(2A)} = \text{Os(A)-C(2)} = 2.144(2)$ ,  $\text{Os-N(1)} = \text{Os(A)-N(1A)} = 2.1665(18)$ ;  $\text{P(1)-Os-P(2)} = \text{P(2A)-Os(A)-P(1A)} = 160.82(2)$ ,  $\text{N(1)-Os-C(2A)} = \text{N(1A)-Os(A)-C(2)} = 76.14(7)$ .

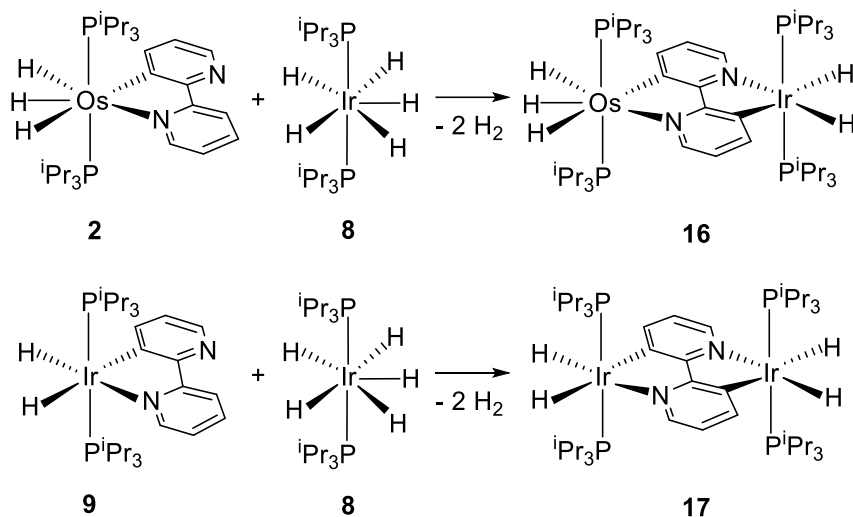
La estructura del compuesto **15** (Figura 2.2) muestra la coordinación dual del heterociclo en este complejo: quelato *C,N* a un centro metálico (Os(1)) y pincer *C,N,C* al otro (Os(2)). El poliedro de coordinación alrededor de ambos centros metálicos puede ser idealizado como una bipirámide pentagonal. Sin embargo, hay diferencias significativas entre ellas, derivadas del modo de coordinación del ligando puente. El poliedro alrededor del átomo Os(1) recuerda al del compuesto **13** con un ángulo P(1)–Os(1)–P(2) de 158.86(3)°. Los ligandos fosfina coordinados al átomo Os(2) también ocupan las posiciones axiales de la bipirámide, formando un ángulo P(3)–Os(2)–P(4) de 164.05(3)°, mientras que el ligando pincer se sitúa en la base común de la bipirámide, coplanar con los ligandos hidruro, actuando con un ángulo C(1)–Os(2)–C(12) de 150.41(12)°, que se desvía ligeramente del valor ideal de 144°. Las distancias de enlace Os(1)–C(7) y Os–N(1) de 2.143(3) y 2.185(2) Å son similares a las del complejo **13**, mientras que las distancias de enlace Os(2)–C(1), Os(2)–C(12) y Os(2)–N(2) son similares a las observadas en otros compuestos de osmio con ligandos pincer *C,N,C*.<sup>11,52</sup> Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del complejo **15** en diclorometano-*d*<sub>2</sub> son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 2.2. Así, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} contiene dos singletes a 24.1 y 1.8 ppm, asignados a las unidades OsH<sub>3</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y OsH<sub>2</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, las resonancias de la unidad OsH<sub>3</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la región de campo alto muestran el patrón típico de las especies ciclometaladas OsH<sub>3</sub>(Y-X)(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entre –6 y –14 ppm, junto con dos dobletes (<sup>2</sup>*J*<sub>H–H</sub> = 11.3 Hz) de tripletes (<sup>2</sup>*J*<sub>H–P</sub> = 15.1 y 17.2 Hz) a –8.48 y –9.19 ppm, que no varían con la temperatura, asignados a los ligandos hidruro de la unidad OsH<sub>2</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestra tres tripletes (<sup>2</sup>*J*<sub>C–P</sub> = 6.1–8.5 Hz) a 169.9, 168.0 y 165.5 ppm debidos a los átomos de carbono metalados.



**Figura 2.2.** Diagrama molecular del complejo **15** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os(1)–P(1) = 2.3415(8), Os(1)–P(2) = 2.3418(8), Os(2)–P(3) = 2.3752(8), Os(2)–P(4) = 2.3778(8), Os(1)–N(1) = 2.185(2), Os(2)–N(2) = 2.121(2), Os(1)–C(7) = 2.143(3), Os(2)–C(1) = 2.159(3), Os(2)–C(12) = 2.137(3); P(1)–Os(1)–P(2) = 158.86(3), P(3)–Os(2)–P(4) = 164.05(3), N(1)–Os(1)–C(7) = 76.41(10), C(1)–Os(2)–N(2) = 75.77(10), C(12)–Os(2)–N(2) = 74.89(11), C(1)–Os(2)–C(12) = 150.41(12).

El éxito de las reacciones que se muestran en el Esquema 2.1 nos animó a extender esta metodología sintética, que implica la ciclometalación “rollover” secuencial de 2,2'-bipiridinas mediada por polihidruros, a otros polihidruros y estudiar su utilidad para generar derivados heterobimetálicos. Así, decidimos investigar la activación C–H del complejo **2** y del dihidruro de iridio  $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{H}_3\text{N-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**9**) promovida por el derivado pentahidruro de iridio **8** (Esquema 2.2). El tratamiento de una disolución de **2** en tolueno con 1.0 equivalentes de **8**, a reflujo, durante 16 horas conduce al pentahidruro heterobimetálico  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_3\text{Os}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{H}_3\text{N-C}_5\text{H}_3\text{N]-N,C-}\kappa^2]\}\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**16**), que se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 68%. Bajo las mismas condiciones, la reacción entre los complejos **9** y

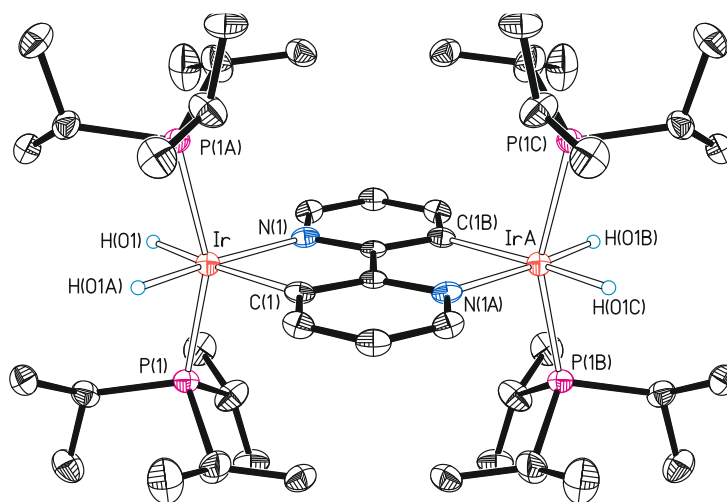
**8** da lugar al tetrahidruro homobimetálico  $(P^iPr_3)_2H_2Ir\{\mu-[ \kappa^2-C,N-[C_5H_3N-C_5H_3N]-N,C-\kappa^2]\}IrH_2(P^iPr_3)_2$  (**17**), que también se puede preparar mediante el tratamiento del complejo **8** con 0.5 equivalentes de 2,2'-bipiridina. El complejo **17** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento prácticamente cuantitativo.



**Esquema 2.2.** Formación de los complejos **16** y **17**

Los espectros de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del complejo **16** en tolueno- $d_8$  apoyan la estructura propuesta para este compuesto en el Esquema 2.2. El espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  contiene dos singletes a 30.3 y 22.4 ppm, uno para cada grupo de fosfinas equivalentes, mientras que el espectro de RMN de  $^1H$  es consistente con la presencia en el complejo de dos clases distintas de ligandos hidruro. De acuerdo con el compuesto **15**, los ligandos hidruro unidos al átomo de osmio dan lugar a resonancias dependientes de la temperatura típicas de especies ciclotmetaladas  $OsH_3(XY)(P^iPr_3)_2$ , entre  $-5$  y  $-13$  ppm, mientras que los ligandos hidruro de la unidad  $IrH_2(P^iPr_3)_2$  generan dos dobletes ( $^2J_{H-H} = 3.6$  Hz) de tripletes ( $^2J_{H-P} = 18.9$  Hz) invariables con la temperatura a  $-12.93$  y  $-21.93$  ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  las resonancias asignadas a los átomos de carbono metalados se observan a 173.4 y 163.2 ppm como tripletes con constantes de acoplamiento C-P de aproximadamente 6 Hz. El complejo

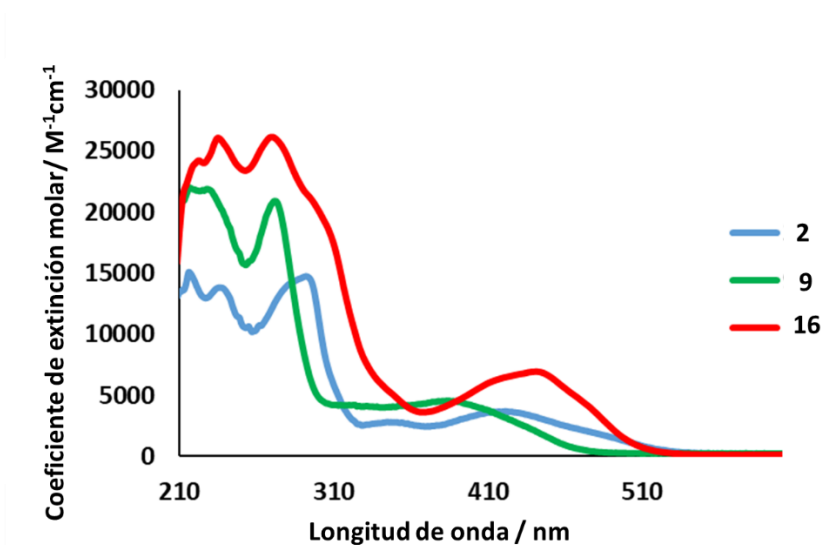
**17** se caracterizó mediante un análisis de difracción de rayos-X (Figura 2.3). La molécula está formada por dos unidades  $\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  químicamente equivalentes conectadas a través de un ligando 2,2'-bipiridina bis-ciclometalado. Este compuesto es el homólogo  $d^6-d^6$  del compuesto  $d^4-d^4$  **13** y del derivado  $d^4-d^6$  **16**. El poliedro de coordinación alrededor de cada átomo de iridio es el esperado octaedro con las fosfinas situadas en posiciones *trans* ( $\text{P}-\text{Ir}-\text{P} = 156.94(3)^\circ$ ). De acuerdo con su estructura, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta molécula simétrica muestra un singlete a 29.9 ppm correspondiente a las cuatro fosfinas equivalentes. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  contiene dos dobletes ( $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 4.1$  Hz) de tripletes ( $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 21.2$  y 19.3 Hz) a -12.93 y -22.00 ppm, correspondientes a los ligandos hidruro inequivalentes de las unidades  $\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  equivalentes, mientras que el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra un triplete ( $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.5$  Hz) a 163.6 ppm para los átomos de carbono metalados equivalentes.



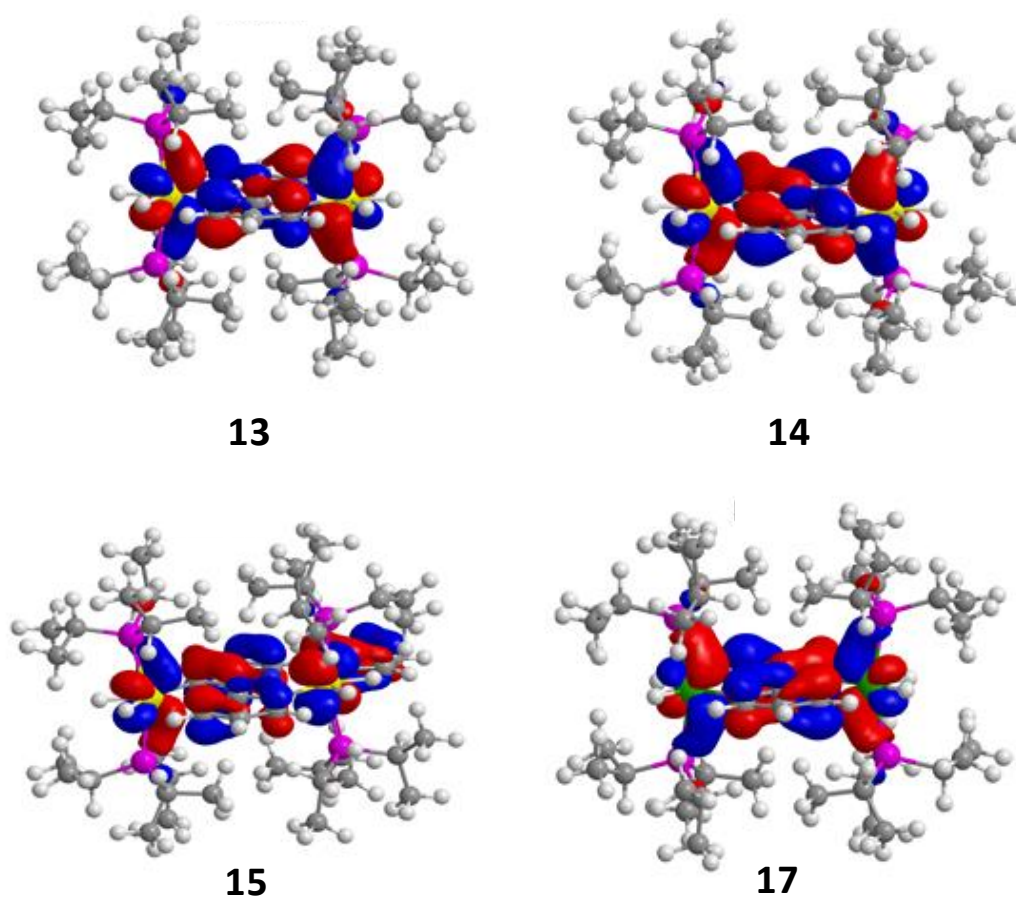
**Figura 2.3.** Diagrama molecular del complejo **17** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlaces (Å) y ángulos seleccionados ( $^\circ$ ):  $\text{Ir}-\text{P}(1) = \text{Ir}-\text{P}(1\text{A}) = \text{Ir}(\text{A})-\text{P}(1\text{B}) = \text{Ir}(\text{A})-\text{P}(1\text{C}) = 2.2988(5)$ ,  $\text{Ir}-\text{N}(1) = \text{Ir}(\text{A})-\text{N}(1\text{A}) = 2.1329(17)$ ,  $\text{Ir}-\text{C}(1) = \text{Ir}(\text{A})-\text{C}(1\text{B}) = 2.1330(17)$ ;  $\text{P}(1)-\text{Ir}-\text{P}(1\text{A}) = \text{P}(1\text{B})-\text{Ir}(\text{A})-\text{P}(1\text{C}) = 156.94(3)$ ,  $\text{N}(1)-\text{Ir}-\text{C}(1) = \text{N}(1\text{A})-\text{Ir}(\text{A})-\text{C}(1\text{B}) = 78.47(9)$ .

### 2.3. Orbitales frontera y propiedades fotofísicas

Los espectros de UV-vis de las disoluciones ( $1 \times 10^{-4}$  M) de los precursores mononucleares **2–4** y **9** y de los derivados bimetalícos **13–17**, en 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF), se registraron y racionalizaron mediante cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G\*\*), para disoluciones en tetrahidrofurano, con el fin de obtener información sobre los orbitales frontera de tales compuestos. La Figura 2.4 muestra los espectros del complejo **16** y los de sus precursores mononucleares **2** y **9**, mientras que los del resto se muestran en el Anexo II (Figuras AII.19-AII.27). La Tabla 2.1 recoge una selección de las transiciones. Los orbitales frontera se muestran en la Figura 2.5 y en las Figuras AII.28-AII.36 del Anexo II.



**Figura 2.4.** Espectros de UV-vis de los complejos **2**, **9** y **16** en 2-metiltetrahidrofurano ( $1 \times 10^{-4}$  M) a 298 K.



**Figura 2.5.** HOMO de los derivados homobimetálicos **13-15** y **17**.

Los espectros de los precursores mononucleares **2-4** muestran bandas en tres regiones diferentes:  $<300$ ,  $300-500$  y  $>500$  nm. Las absorciones en la región de mayor energía corresponden principalmente a transiciones intraheterociclo  $^1\pi-\pi^*$ , mientras que las bandas entre 300 y 500 nm son debidas a transiciones combinadas metal-heterociclo con heterociclo-heterociclo. Ellas son fruto de transiciones (HOMO-1)-LUMO y HOMO-LUMO. Tanto el HOMO-1 como el HOMO están localizados fundamentalmente en el centro metálico y en el ligando heterocíclico metalado.

**Tabla 2.1.** Absorciones experimentales seleccionadas de los espectros UV-vis de los complejos **2-4**, **9** y **13-17** (en MeTHF); energías de excitación calculadas TD-DFT (en THF) y su composición.

$\lambda$ exp (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador $f$	Transición
complejo <b>2</b>				
241	13310	232	0.1039	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (47%)
427	3360	400	0.0582	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (91%)
477	1730	444 ( $S_1$ )	0.0272	HOMO $\rightarrow$ LUMO (91%)
512	290	498 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
complejo <b>3</b>				
243	18360	255	0.1933	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO (21%) HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO (54%)
453	2430	405	0.0457	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (88%)
494	1360	444 ( $S_1$ )	0.0344	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)
513	740	504 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
complejo <b>4</b>				
243	18290	235	0.1747	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (56%)
426	4590	399	0.0599	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (91%)
484	2350	446 ( $S_1$ )	0.0327	HOMO $\rightarrow$ LUMO (91%)
506	1230	507 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
complejo <b>9</b>				
276	20330	274	0.2307	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (78%)
403	3560	381 ( $S_1$ )	0.0657	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)
463	500	445 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (82%)
complejo <b>13</b>				
282	28300	282	0.2481	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (51%)
408	5420	394	0.0653	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (96%)
470	7470	440 ( $S_1$ )	0.0966	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%)
506	3380	511 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%)
complejo <b>14</b>				
274	33490	270	0.1805	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (65%)
416	2620	396	0.0531	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (96%)
478	3810	447 ( $S_1$ )	0.0949	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)
524	320	525 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%)
complejo <b>15</b>				
282	35260	278	0.0482	HOMO $\rightarrow$ LUMO+6 (59%)
402	9500	383	0.1737	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (50%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (45%)
496	2380	481 ( $S_1$ )	0.0347	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
532	2310	551 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%)
complejo <b>16</b>				
224	23460	247	0.0776	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+3 (89%)
404	5330	390	0.0496	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (95%)
450	6250	426 ( $S_1$ )	0.0798	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
504	770	492 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)
complejo <b>17</b>				
273	24510	266	0.3100	HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO (40%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (38%)
370	1900	338	0.0484	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (97%)
431	3410	390 ( $S_1$ )	0.1364	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)
461	900	461 ( $T_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)



El porcentaje de HOMO sobre el primero oscila entre el 52% y el 59% y en el segundo entre el 28% y 38%. El LUMO por su parte está centrado casi exclusivamente en el ligando heterocíclico metalado (95%). Las colas de absorción débiles por encima de 500 nm se asignan a las transiciones, formalmente prohibidas,  $^3\text{MLCT}$  causadas por el elevado acoplamiento espín-órbita introducido por el osmio. El espectro del complejo mononuclear de iridio **9** es similar a aquellos de los complejos **2-4**. Las absorciones por debajo de 300 nm se asignan a transiciones ligando-ligando  $^1\pi-\pi^*$ , mientras que aquellas entre 300 y 450 nm son debidas a las transiciones de transferencia de carga permitidas por espín del iridio al heterociclo ( $^1\text{MLCT}$ ), con contribución de transiciones heterociclo-heterociclo. Las colas de absorción más allá de 450 nm corresponden a transiciones  $^3\text{MLCT}$ , formalmente prohibidas por espín, causadas por el fuerte acoplamiento espín-órbita introducido, en este caso, por el átomo de iridio.

Los HOMOs de los complejos **2-4** y **9** muestran una contribución significativa del ligando  $\pi$  (Figuras AII.28-AII.31 del Anexo II). Por lo tanto, estos complejos cumplen con el requisito principal para poder ser usados como especies metal-ligando de utilidad en la síntesis de compuestos bimetalicos, con dos metales acoplados electrónicamente, donde los nuevos HOMOs están deslocalizados entre los centros metálicos y el ligando  $\pi$  puente que los conecta. Como prueba de ello se observa claramente en la Figura 2.5 que los HOMOs de los derivados **13-15** y **17** están deslocalizados a lo largo del esqueleto metal-heterociclo-metal, con un porcentaje de participación similar de las tres subunidades. Al igual que en los precursores mononucleares, los LUMOs de estos complejos bimetalicos están casi exclusivamente centrados en los heterociclos. Los espectros de UV-vis de los compuestos bimetalicos de osmio **13-15** muestran bandas entre 274 y 496 nm correspondientes a transiciones de transferencia de carga  $^1\text{MLCT}$  osmio-heterociclo mezcladas con transiciones

heterociclo-heterociclo y colas de absorción débiles por encima de 500 nm debidas a transiciones  $^3\text{MLCT}$  formalmente prohibidas, mientras que el espectro del complejo bimetalico de iridio **17** contiene bandas entre 249 y 431 nm asignadas a transiciones de transferencia de carga iridio–heterociclo ( $^1\text{MLCT}$ ) mezcladas con transiciones heterociclo–heterociclo y una cola de absorción débil por encima de 440 nm debida a transiciones formalmente prohibidas por espín.

La deslocalización del HOMO a lo largo del esqueleto metal-heterociclo-metal de un complejo bimetalico requiere no sólo la deslocalización del HOMO a lo largo de la unidad metal–heterociclo del precursor mononuclear, sino también la compatibilidad electrónica entre los fragmentos metálicos unidos a través del heterociclo. Esto se da en los complejos **13–15**, donde el heterociclo une dos fragmentos metálicos  $d^4$  y en el complejo **17**, formado por dos unidades metálicas  $d^6$ . Por el contrario, el heterociclo del derivado heterobimetalico **16** asocia dos fragmentos con iones diferentes,  $d^4$  y  $d^6$ . La diferente naturaleza de estos fragmentos, parece impedir el acoplamiento electrónico. Así, el HOMO del complejo **16** (Figura AII.35 del Anexo II) está centrado esencialmente en el átomo de osmio (45%) y en el heterociclo (33%), mientras que el átomo de iridio tiene una contribución residual (5%). A pesar de esto, su espectro de UV–vis se puede racionalizar de manera similar a aquellos de los complejos **14** y **15**.

Los complejos mononucleares **2–4** y los derivados bimetalicos **13–15** son emisores fosforescentes de osmio(IV) en la región del espectro naranja-rojo (546–728 nm), bajo fotoexcitación. Las medidas se llevaron a cabo en films de poli(metil metacrilato) (PMMA) dopados con un 5% en peso de la muestra, a temperatura ambiente, y en disoluciones de 2-MeTHF tanto a temperatura ambiente como a 77 K. La

Tabla 2.2 recopila las longitudes de onda experimentales y calculadas, los tiempos de vida, los rendimientos cuánticos y las constantes de velocidad radiativas y no radiativas.

**Tabla 2.2.** Propiedades fotofísicas de los complejos **2–4** y **13–15**.

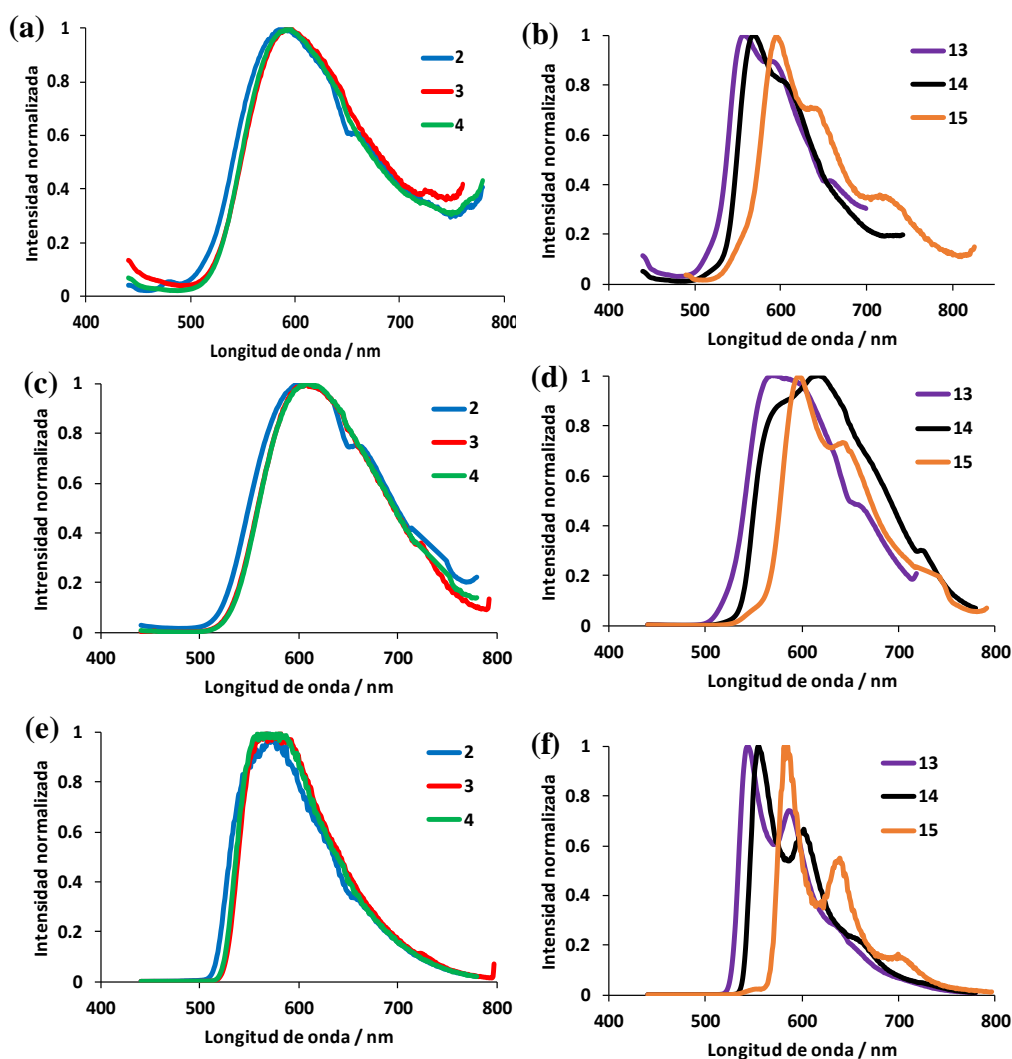
HOMO (eV)	LUMO (eV)	HLG (eV)	calc $\lambda_{em}^a$ (nm)	medio (T, K)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_{obs}$ ( $\mu$ s)	$\Phi$	$k_r^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_r/k_{nr}$
complejo 2										
				PMMA (298)	599	1.5	0.01	$6.6 \times 10^3$	$6.6 \times 10^5$	0.01
-4.81	-1.27	3.54	591	MeTHF (298)	614	2.3	0.01	$4.3 \times 10^3$	$4.3 \times 10^5$	0.01
				MeTHF (77)	578	4.1				
complejo 3										
				PMMA	593	3.3	0.02	$6.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^5$	0.02
-4.78	-1.29	3.49	564	MeTHF (298)	611	2.7	0.02	$6.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^5$	0.02
				MeTHF (77)	574	3.4				
complejo 4										
				PMMA (298)	593	3.1	0.02	$6.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^5$	0.02
-4.75	-1.24	3.51	602	MeTHF (298)	610	3.1	0.02	$6.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^5$	0.02
				MeTHF (77)	550	5.2				
complejo 13										
				PMMA (298)	562, 599	4.4	0.03	$6.8 \times 10^3$	$2.2 \times 10^5$	0.03
-4.58	-1.11	3.47	577	MeTHF (298)	562	3.9	0.02	$5.1 \times 10^3$	$2.5 \times 10^5$	0.02
				MeTHF (77)	546, 592	3.9				
complejo 14										
				PMMA (298)	570, 611	3.7	0.06	$1.6 \times 10^4$	$2.5 \times 10^5$	0.06
-4.50	-1.08	3.42	596	MeTHF (298)	627	4.5	0.03	$6.6 \times 10^3$	$2.1 \times 10^5$	0.03
				MeTHF (77)	559, 620	3.5				
complejo 15										
				PMMA (298)	598, 658, 728	2.7	0.03	$1.1 \times 10^4$	$3.6 \times 10^5$	0.03
-4.35	-1.09	3.26	620	MeTHF (298)	602, 651	1.5	0.08	$5.3 \times 10^4$	$6.1 \times 10^5$	0.08
				MeTHF (77)	584, 641, 708	3.3				

<sup>a</sup> Emisiones calculadas mediante TD-DFT en THF a 298 K estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados  $T_1$  y  $S_0$ . <sup>b</sup> Calculadas de acuerdo a las ecuaciones  $k_r = \Phi/\tau_{obs}$  y  $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau_{obs}$ , donde  $k_r$  es la constante de velocidad radiativa,  $k_{nr}$  es la constante de velocidad no radiativa,  $\Phi$  es el rendimiento cuántico y  $\tau_{obs}$  es el tiempo de vida del estado excitado.

Los espectros de los seis compuestos son muy similares (Figura 2.6), lo que es consistente con las pequeñas diferencias de las separaciones HOMO–LUMO calculadas por DFT (3.26–3.54 eV, Tabla 2.2). Dado que las emisiones se pueden atribuir a los estados excitados  $T_1$ , se observa buena concordancia entre las longitudes de onda experimentales y las calculadas mediante la estimación de la diferencia de energía entre los estados triplete  $T_1$  y singlete  $S_0$ , optimizados en THF. Los tiempos de vida están en el rango de 1.5–5.2  $\mu$ s. Los rendimientos cuánticos son modestos y mayores para los compuestos bimetalicos. La baja eficiencia podría estar relacionada con los bajos valores de las constantes de velocidad radiativas. Los emisores fosforescentes basados en osmio<sup>50,51,95</sup> son mucho menos habituales que los de iridio<sup>96</sup> y platino,<sup>97</sup> en particular los de osmio(IV).<sup>29,32,52,53</sup> Los complejos **13–15** son los primeros emisores bimetalicos de osmio(IV). A diferencia de los complejos **2–4** y **13–15**, los derivados de iridio **9**, **16** y **17** no son emisivos.

## 2.4. Propiedades electroquímicas

Las propiedades redox de los precursores de osmio **2–4**, el complejo mononuclear de iridio **9** y los derivados bimetalicos **13–17** se estudiaron mediante voltametría cíclica. Las medidas se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, en disoluciones 0.1 M de la sal [NBu<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> en diclorometano. Los potenciales se referenciaron respecto a Fc/Fc<sup>+</sup>. La Tabla 2.3 resume los resultados principales.



**Figura 2.6.** Espectros de emisión de los compuestos **2-4** (a, PMMA; c, 2-MeTHF 298 K; e, 2-MeTHF 77 K) y **13-15** (b, PMMA; d, 2-MeTHF 298 K; f, 2-MeTHF 77 K).

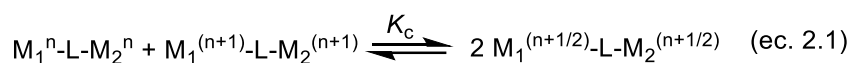
**Tabla 2.3.** Datos electroquímicos de los complejos **2-4**, **9** y **13-17**.

Complejo	$E^{\text{ox1}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox1}}$ (V)	$E^{\text{ox2}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox2}}$ (V)	$E^{\text{ox3}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{ox3}}$ (V)	$K_{c(1-2)}$	$K_{c(2-3)}$
<b>2</b>	0.31	--	0.77	0.72	--	--	--	--
<b>3</b>	0.29	0.25	0.76	0.69	--	--	--	--
<b>4</b>	0.25	--	0.72	0.67	--	--	--	--
<b>9</b>	0.02	-0.03	0.43	0.37	0.84	0.80		
<b>13</b>	0.09	0.06	0.42	0.39	0.73	0.69	$8.30 \times 10^5$	$8.03 \times 10^4$
<b>14</b>	0.03	0.00	0.39	0.35	0.82	--	$1.55 \times 10^6$	$1.37 \times 10^7$
<b>15</b>	-0.41	-0.46	0.00	-0.05	0.42	0.38	$2.03 \times 10^7$	$6.84 \times 10^6$
<b>16</b>	-0.32	-0.35	0.07	--	0.31	--	$2.86 \times 10^5$	$3.24 \times 10^3$
<b>17</b>	-0.18	-0.20	0.15	0.08	0.38	--	$2.90 \times 10^6$	$9.86 \times 10^3$

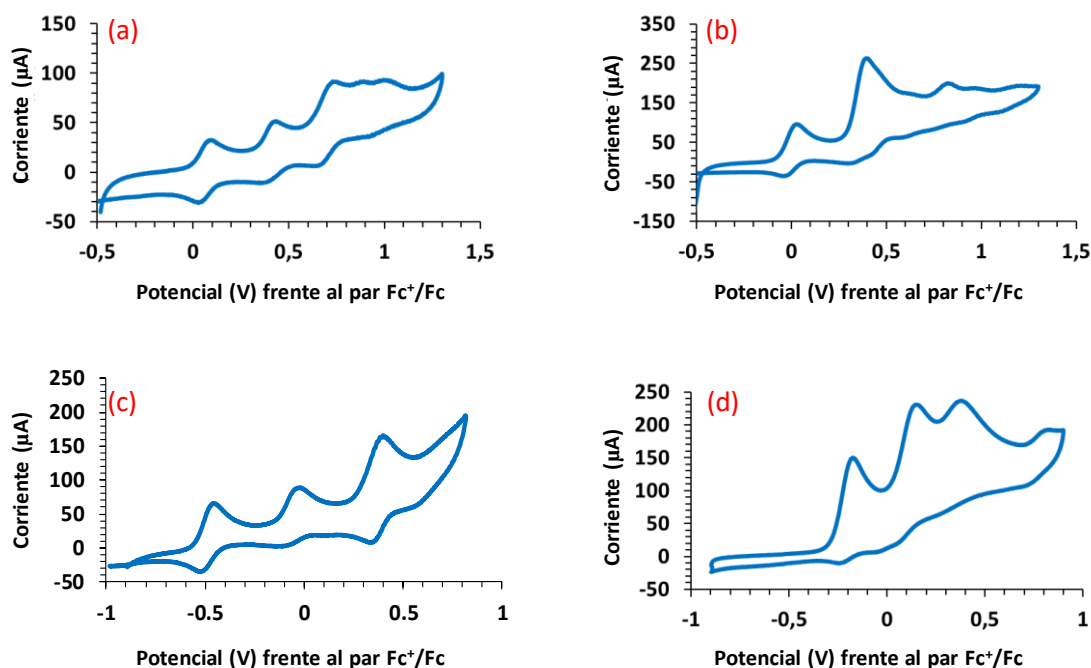
Los complejos mononucleares **2–4** muestran picos de oxidación Os(IV)/Os(V) y Os(V)/Os(VI) entre 0.20 y 0.80 V. La segunda oxidación es cuasi-reversible para los tres compuestos, mientras que la primera es irreversible para **2** y **4** y cuasi-reversible para **3** (Figuras AII.55-AII.57 del Anexo II). El compuesto mononuclear de iridio **9** muestra tres picos de oxidación cuasi-reversibles Ir(III)/Ir(IV), Ir(IV)/Ir(V) e Ir(V)/Ir(VI) a 0.02, 0.43 y 0.84 V, respectivamente (Figura AII.58 del Anexo II).

Los voltamogramas cíclicos de los derivados homobimetálicos de osmio **13–15** (Figura 2.7) contienen tres picos de oxidación cuasi-reversibles  $[\text{Os}_2]/[\text{Os}_2]^+$ ,  $[\text{Os}_2]^+ / [\text{Os}_2]^{2+}$  y  $[\text{Os}_2]^{2+} / [\text{Os}_2]^{3+}$  entre -0.45 y 0.90 V. El primero de ellos se observa en el rango -0.45–0.10 V, el segundo entre 0.00 V y 0.42 V y el último en el rango 0.42–0.90 V. Las separaciones entre picos consecutivos ( $\Delta E$ ) son grandes, lo que conduce a valores elevados de la constante de comproporcionación  $K_c$  ( $K_c = e^{-nF\Delta E/RT}$ ),<sup>98</sup> que oscilan entre  $8.03 \times 10^4$  y  $2.03 \times 10^7$ . Esos valores, a primera vista, sugieren radicales de clase III con el electrón desapareado totalmente deslocalizado (ec. 2.1;  $n = 4, 5$ ).<sup>81d</sup> El complejo homobimetálico de iridio **17** (Figura 2.7d) también muestra tres picos de oxidación a -0.18, 0.15 y 0.38 V. Sin embargo, las separaciones entre ellos son muy diferentes. La separación entre las dos primeras oxidaciones es grande, dando un valor de  $K_c$  de  $2.90 \times 10^6$ , que está dentro del rango de las encontradas en los complejos **13–15**. Por el contrario, la separación entre la segunda y la tercera oxidación es pequeña, generando un valor de  $K_c$  significativamente menor,  $9.86 \times 10^3$ . El complejo heterobimetálico **16** tiene tres picos de oxidación cuasi-reversibles a -0.32, 0.07 y 0.31 V (Figura AII.59 del Anexo II), asociados a eventos independientes en cada metal. De acuerdo con las contribuciones de los centros metálicos al HOMO de las especies generadas en el proceso y sus distribuciones de densidad de espín (Figura AII.116 del Anexo II), la primera oxidación parece tener lugar en la subunidad donde el centro

metálico es un átomo de osmio, mientras la segunda y la tercera ocurren en la subunidad que contiene al átomo de iridio.



M = Os, Ir



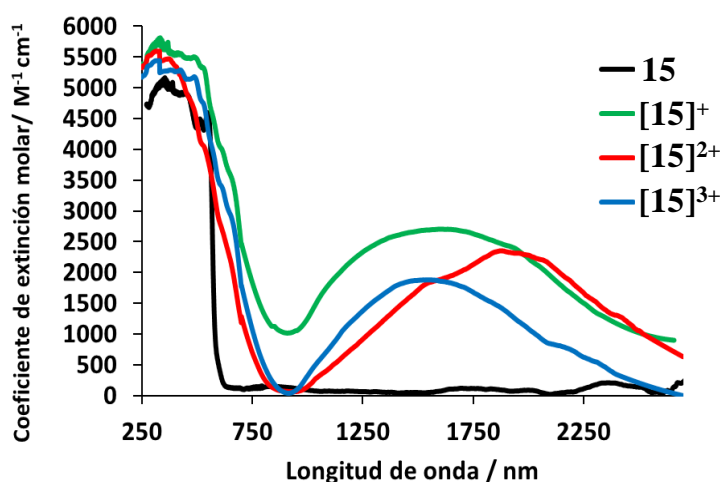
**Figura 2.7.** Voltamogramas cíclicos de los complejos **13** (a), **14** (b), **15** (c) y **17** (d) en disoluciones de diclorometano ( $10^{-3}$  M), con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

## 2.5. Espectros UV-vis-NIR de las especies bimetálicas oxidadas

Los estudios electroquímicos sugieren la formación de especies de valencia mixta como resultado de las oxidaciones. Por ello, y con el objetivo de corroborar este supuesto, llevamos a cabo investigaciones espectroelectroquímicas UV-vis-NIR de disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M de los complejos **14–17** en diclorometano, en presencia de  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). Desafortunadamente no pudo llevarse a

cabo el estudio espectroelectroquímico del complejo simétrico **13** debido a su baja solubilidad en los disolventes orgánicos habituales.

La comparación de los espectros de los monocaciones  $[M_2]^+$  con aquellos de los complejos neutros revela hallazgos interesantes. El espectro del monocatión  $[14]^+$  (Figura AII.81 del Anexo II) muestra un aumento de la intensidad de las bandas de absorción en la región visible entre 450 y 550 nm, en comparación con el espectro del complejo **14**, junto con la aparición de una absorción ancha centrada a 1746 nm en la región del infrarrojo cercano (NIR). Este comportamiento se atribuye a una transición de transferencia de carga de intervalencia (IVCT) del HOMO(B) al LUMO(B) en una especie de valencia mixta. También muestra una banda IVCT el espectro del complejo  $[15]^+$  (Figura 2.8). Esta se observa a 1705 nm, unos 40 nm desplazada hacia el rojo en comparación con la de  $[14]^+$ , siendo en este caso mucho más intensa. Sin embargo, el espectro del catión diiridio  $[17]^+$  (Figura AII.89 del Anexo II) contiene una banda IVCT desplazada hacia el azul (912 nm) mucho menos intensa. Por otro lado, el espectro del catión osmio–iridio  $[16]^+$  no contiene ninguna banda ICTV de intensidad apreciable a pesar de que los cálculos DFT predicen una transición débil a 1066 nm.



**Figura 2.8.** Espectros de absorción UV-vis-NIR de los complejos **15**- $[15]^{3+}$  en diclorometano.



La oxidación de los monocationes para dar las especies dicatiónicas  $[M_2]^{2+}$  da lugar a la desaparición de la banda IVCT en algunos casos. Los espectros de los dicationes  $[14]^{2+}$  y  $[17]^{2+}$  no contienen ninguna banda IVCT (Figuras AII.82 y AII.90 del Anexo II). Sin embargo, el espectro de la especie  $[15]^{2+}$  contiene una transición muy intensa a 2000 nm (Figura 2.8, línea roja), que está desplazada al rojo alrededor de 300 nm respecto a la banda de  $[15]^+$ . Cálculos DFT sobre  $[15]^{2+}$  revelan que el estado triplete es  $3.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más estable que el estado singlete. De acuerdo con esto, el dication  $[15]^{2+}$  debe describirse como un diradical. La oxidación de los dicationes  $[M_2]^{2+}$  a las especies tricationicas  $[M_2]^{3+}$  genera especies de valencia mixta para  $[14]^{3+}$  y  $[15]^{3+}$ . Así, los espectros de  $[14]^{3+}$  (Figura AII.83 del Anexo II) y  $[15]^{3+}$  (Figura 2.8, línea azul) contienen transiciones IVCT centradas a 1824 y 1614 nm, desplazadas hacia la zona roja del espectro 77 y 15 nm con respecto a los monocationes.

Los complejos de metales de transición de valencia mixta se pueden clasificar utilizando el parámetro de deslocalización  $\Gamma$ ,<sup>90b</sup> que se calcula con la ayuda de la ecuación 2.2,<sup>81d</sup> donde  $\Delta v_{1/2}$  y  $\Delta v_{\max}$  son la anchura de la banda a la mitad de su altura y la absorción máxima, respectivamente, para una banda ICTV ajustada a una Gaussiana ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$$\Gamma = 1 - [\Delta v_{1/2}/(2310\Delta v_{\max})^{1/2}] \quad (\text{ec. 2.2})$$

La Tabla 2.4 recoge los valores del parámetro de deslocalización calculados de acuerdo con la ecuación 2.2 de las bandas ITCV mencionadas previamente. Los valores de  $\Gamma$  inferiores a 0.5 son típicos de complejos de valencia mixta de clase II, mientras que los valores de  $\Gamma$  mayores de 0.5 son característicos de complejos de clase III. Los compuestos que se encuentran en el límite entre las clases II y III tienen valores de  $\Gamma$  que se aproximan a 0.5. De acuerdo con este criterio, el catión  $[14]^{3+}$  pertenece a la

clase II, mientras que las bandas ITCV de los cationes resultantes de las tres oxidaciones secuenciales del complejo **15** y la banda debida al catión  $[17]^+$  muestran valores que encajan dentro de la clase III. El catión  $[14]^+$  se encuentra en el límite entre las clases II y III, con un valor de  $\Gamma$  de 0.51.

**Tabla 2.4.** Parámetros de la banda IVCT para los complejos **14**, **15** y **17**.

Complejo	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	$\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	$\Gamma$ <sup>b</sup>
$[14]^+$	9676	2287	0.51
$[14]^{3+}$	11088	3467	0.31
$[15]^+$	6307	1427	0.63
$[15]^{2+}$	5338	742	0.78
$[15]^{3+}$	6481	1045	0.72
$[17]^+$	11131	2001	0.61

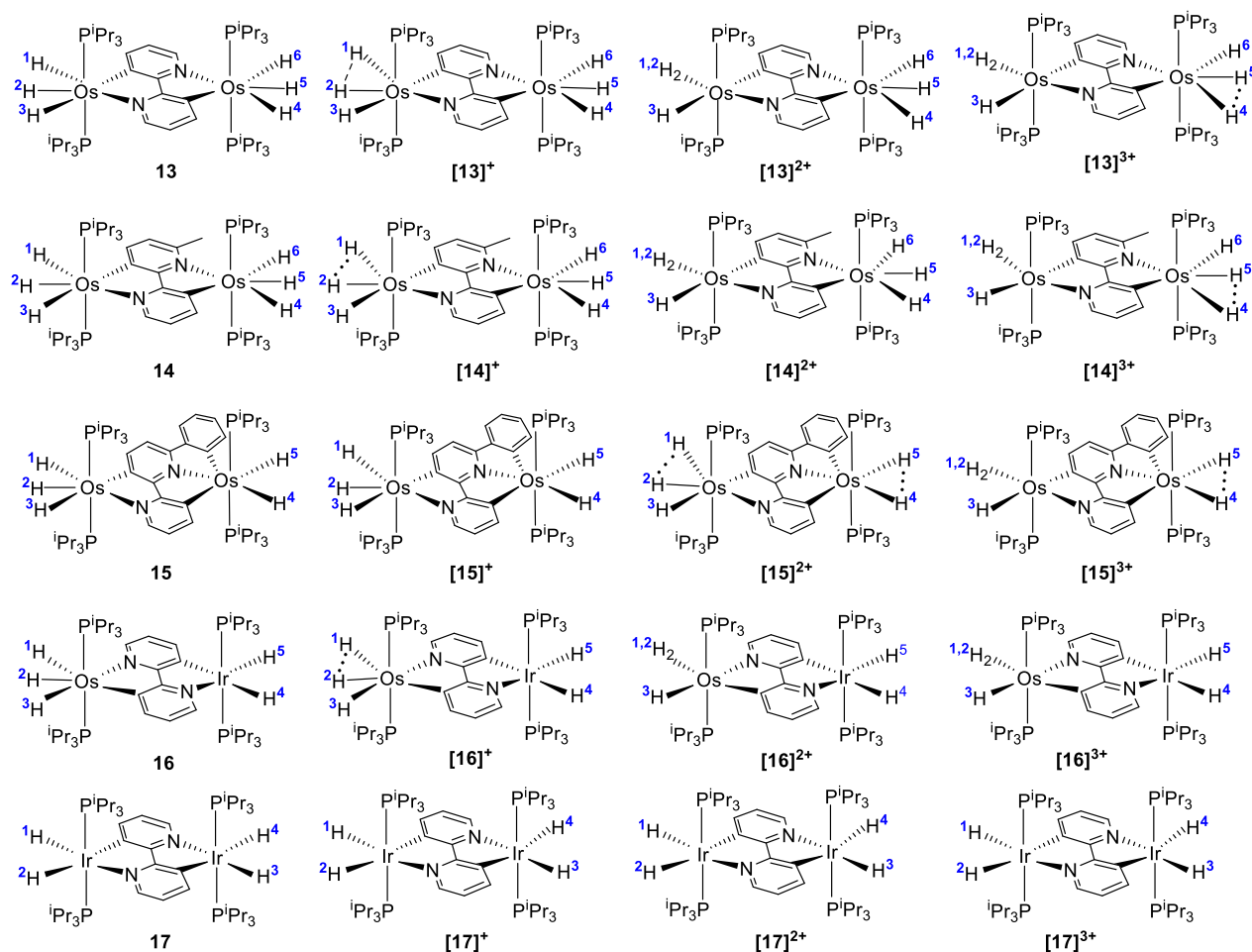
<sup>a</sup> Datos obtenidos del ajuste gaussiano de  $\epsilon/\nu$  frente  $\nu$ .

<sup>b</sup> Parámetros calculados usando la ecuación 2.2.

## 2.6. Naturaleza de las unidades $\text{MH}_n$ bajo oxidación

La energía de disociación de una molécula de hidrógeno de un complejo polihidruro depende de la densidad electrónica del centro metálico. Esta energía aumenta a medida que la interacción hidrógeno-hidrógeno disminuye y, por lo tanto, es más alta para ligandos hidruro que para ligandos dihidrógeno. Esto es una consecuencia directa de la situación de enlace metal–dihidrógeno. De forma análoga a todos los complejos  $\sigma$ , la interacción entre la molécula de hidrógeno coordinada y el metal de transición en los compuestos dihidrógeno implica donación  $\sigma$  del orbital  $\sigma$  del enlace coordinado hacia orbitales vacíos del metal y retrodonación del metal hacia el orbital  $\sigma^*$  del enlace. El balance entre la donación y la retrodonación determina el grado de adición oxidante, que se ajusta a la separación entre los átomos de hidrógeno

coordinados.<sup>7d,15,79</sup> Para comprender la influencia de las oxidaciones secuenciales en las unidades  $MH_n$  de los complejos bimetalicos **13–17** hemos comparado las separaciones hidrógeno-hidrógeno en las estructuras optimizadas de los cationes generados (Figuras AII.60-AII.79 del Anexo II). El Gráfico 2.1 muestra una vista de esas estructuras, mientras que la Tabla 2.5 recopila la separación entre los átomos de hidrógeno de las unidades  $MH_n$ .



**Gráfico 2.1.** Naturaleza de las unidades  $MH_n$  de las especies neutras y catiónicas.

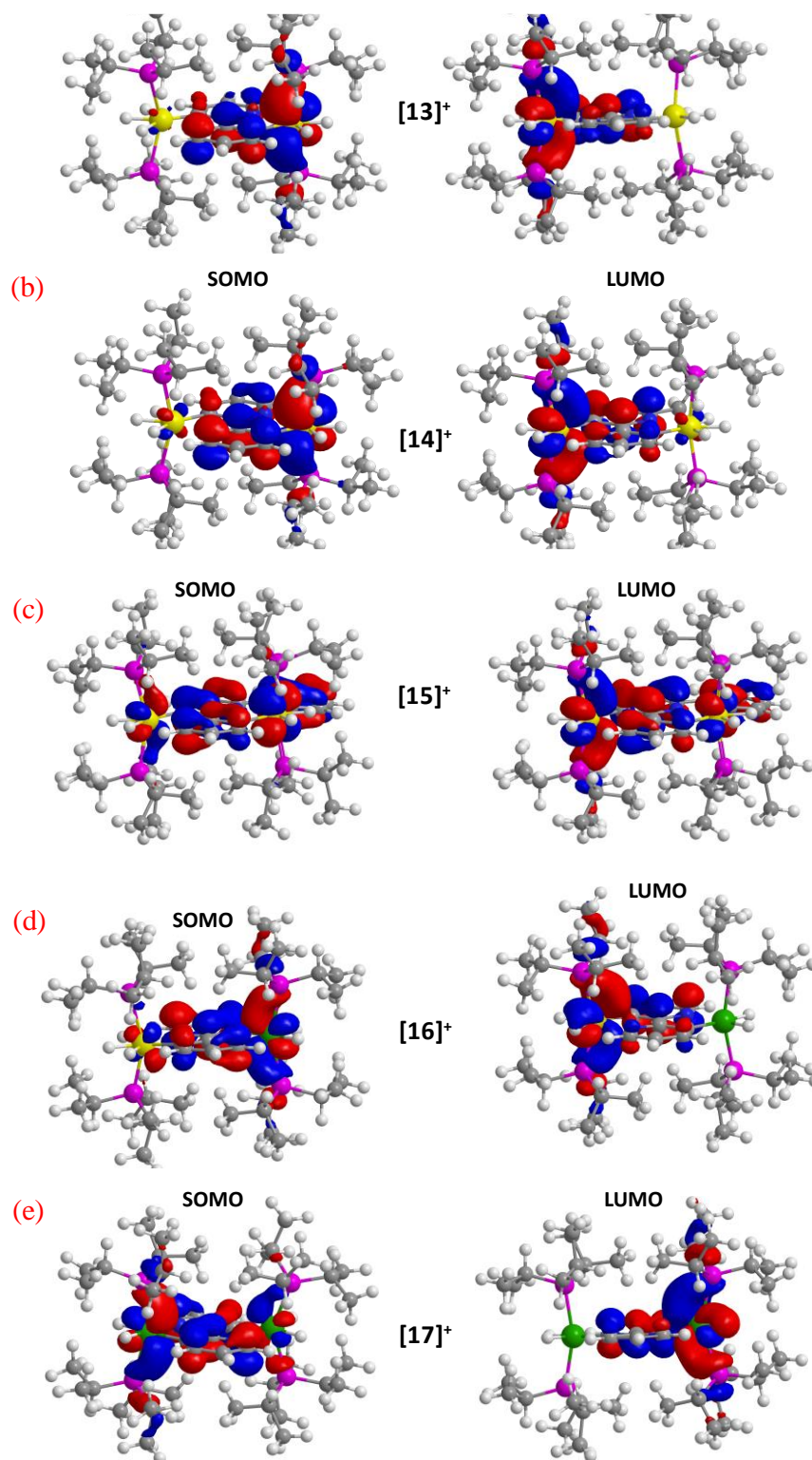
**Tabla 2.5.** Separación calculada (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G\*\*) entre los átomos de hidrógeno unidos al metal.

Complejo	H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> (Å)	H <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> (Å)	H <sub>4</sub> -H <sub>5</sub> (Å)	H <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> (Å)	H <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> (Å)
<b>13</b>	1.6	1.8	1.6	1.8	--
[13] <sup>+</sup>	1.5	1.8	1.6	1.8	--
[13] <sup>2+</sup>	0.9	2.3	1.6	1.8	--
[13] <sup>3+</sup>	0.9	2.3	1.4	1.9	--
<b>14</b>	1.6	1.8	1.6	1.7	--
[14] <sup>+</sup>	1.5	1.8	1.6	1.7	--
[14] <sup>2+</sup>	0.9	2.3	1.6	1.7	--
[14] <sup>3+</sup>	0.9	2.2	1.5	1.8	--
<b>15</b>	1.6	1.8	1.6	--	--
[15] <sup>+</sup>	1.6	1.8	1.6	--	--
[15] <sup>2+</sup>	1.5	1.9	1.5	--	--
[15] <sup>3+</sup>	0.9	2.2	1.4	--	--
<b>16</b>	1.6	1.8	2.3	--	--
[16] <sup>+</sup>	1.5	1.8	2.3	--	--
[16] <sup>2+</sup>	0.9	2.3	2.3	--	--
[16] <sup>3+</sup>	0.9	2.2	2.4	--	--
<b>17</b>	2.3	--	--	--	2.3
[17] <sup>+</sup>	2.3	--	--	--	2.4
[17] <sup>2+</sup>	2.3	--	--	--	2.5
[17] <sup>3+</sup>	2.3	--	--	--	2.5

Los complejos neutros son en los cuatro casos hidruros clásicos, ya que la separación entre los ligandos hidruro es mayor de 1.6 Å. Los monocationes [M<sub>2</sub>]<sup>+</sup> también son hidruros clásicos, aunque se observan diferencias sutiles pero significativas entre ellos. Dos de los ligandos hidruro de una de las subunidades de [13]<sup>+</sup> se acercan

0.1 Å para dar un dihidruro comprimido (H(1) y H(2)). El mismo comportamiento se observa en la unidad  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ , unida al átomo de nitrógeno del anillo piridínico sin sustituyentes, de  $[\mathbf{14}]^+$  y en la unidad  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  de  $[\mathbf{16}]^+$ . Por el contrario, los hidruros de  $[\mathbf{15}]^+$  y  $[\mathbf{17}]^+$  no se ven afectados. Esta diferencia de comportamiento parece tener relación con la distribución de los orbitales frontera de los cationes (Figura 2.8). Los SOMO de  $[\mathbf{13}]^+$  (a),  $[\mathbf{14}]^+$  (b) y  $[\mathbf{16}]^+$  (d) están centrados principalmente en el heterociclo y el centro metálico en el que la unidad  $\text{MH}_n$  no sufre cambios, mientras que los LUMOs están distribuidos entre el ligando heterocíclico y el centro metálico que modifica la unidad  $\text{MH}_n$ . Por el contrario, tanto el SOMO como el LUMO de la especie  $[\mathbf{15}]^+$  (c) están deslocalizados entre el heterociclo y ambos centros metálicos. El SOMO de  $[\mathbf{17}]^+$  (e) está distribuido de manera similar, mientras que el LUMO está centrado principalmente en el ligando puente y en uno de los metales.

Las observaciones anteriores sugieren que las unidades  $\text{MH}_n$  de los fragmentos de osmio  $d^4$  son más sensibles a la oxidación que las de los fragmentos de iridio  $d^6$  y que el centro metálico de la unidad  $\text{MH}_n$  donde ocurre la transformación es aquel que contribuye mayoritariamente al LUMO de las especies bimetálicas.



**Figura 2.8.** SOMO y LUMO de los complejos  $[13]^+$  (a),  $[14]^+$  (b),  $[15]^+$  (c),  $[16]^+$  (d) y  $[17]^+$  (e).

## 2.7. Conclusiones

Los derivados ciclometalados con ligandos hidruro  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{RH}_2\text{N-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{H, Me, Ph}$ ) e  $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{RH}_2\text{N-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  tienen orbitales frontera en los que participan tanto el centro metálico como el ligando heterocíclico. La activación de un enlace C–H *orto* del ligando heterocíclico de estas unidades metal-ligando promovida por los complejos polihidruro metálicos del grupo del platino  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  e  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  da lugar a cuatro clases diferentes de derivados bimetalicos: los hexahidruros  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_3\text{Os}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{RH}_2\text{N-C}_5\text{H}_3\text{N]}\text{-N,C-}\kappa^2]\}\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**13**)  $\text{Me}$  (**14**)), que son complejos con dos unidades  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ; el homopentahidruro  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_3\text{Os}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{H}_3\text{N-C}_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{H}_2\text{N]}\text{-C,N,C-}\kappa^3]\}\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ , que está formado por los fragmentos  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  y  $\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ; el heteropentahidruro  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_3\text{Os}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{H}_3\text{N-C}_5\text{H}_3\text{N]}\text{-N,C-}\kappa^2]\}\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ , que contiene las unidades  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  e  $\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ; y el tetrahidruro  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Ir}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C,N-[C}_5\text{H}_3\text{N-C}_5\text{H}_3\text{N]}\text{-N,C-}\kappa^2]\}\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ , que resulta de puentear dos unidades  $\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ . Con la excepción del pentahidruro heterobimetalico, el HOMO de todos estos compuestos se encuentra deslocalizado a lo largo del esqueleto metal-heterociclo-metal. Esta situación electrónica les confiere propiedades electroquímicas interesantes. Su oxidación secuencial permite la generación de especies de valencia mixta, incluyendo mono y diradicales que muestran transiciones de transferencia de carga. Esta capacidad nos ha permitido gobernar la fortaleza de las interacciones hidrógeno–hidrógeno y metal–hidrógeno de las unidades  $\text{MH}_n$  de estos compuestos. Este hallazgo podría ser de interés desde el punto de vista del control reversible de la coordinación de moléculas de hidrógeno en complejos de metales de transición con ligandos hidruro.





## **CAPÍTULO 3**

### **Activación de enlaces aromáticos en sustratos 1,3-disustituídos: control del grupo azolio**

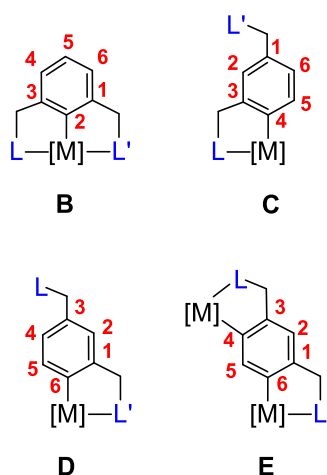


### 3.1. Introducción

La fortaleza de los distintos enlaces C(sp<sup>2</sup>)-H de moléculas orgánicas aromáticas es similar, por lo que su activación mediada por metales de transición está gobernada por la estabilidad del intermedio sigma resultante de la coordinación de un enlace dado, que depende principalmente de su impedimento estérico. Como consecuencia, la selectividad está cinéticamente controlada por factores estéricos.<sup>99</sup> La presencia de un sustituyente con capacidad coordinante en el areno asocia selectivamente la activación a la posición *orto*.<sup>60,100</sup> Aunque esta posición se encuentre impedida estéricamente y sea la última en ser activada, el producto resultante es el más estable.<sup>62a,b</sup> La situación se complica cuando el areno contiene varios sustituyentes con capacidad coordinante. En tal caso, comprender los factores que determinan la selectividad del proceso de activación es especialmente relevante para el control de los productos de reacción. Además del impedimento estérico alrededor de los enlaces C-H, hay que tener en cuenta la capacidad coordinante de los distintos sustituyentes. El estudio de la selectividad es particularmente desafiante cuando el areno sustituido es parte de una sal de imidazolio, dado que la coordinación del imidazolilideno puede tener lugar en diferentes posiciones,<sup>101</sup> que dependen del anión de la sal.<sup>22,50,102</sup> Además, la activación de los enlaces C-H de los grupos imidazolio requiere procedimientos específicos.<sup>103</sup>

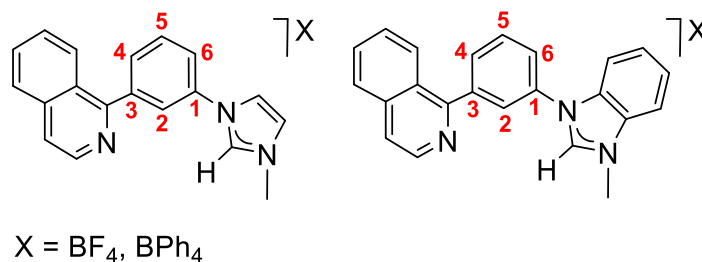
El estudio de reacciones de activación de enlaces C-H de sustratos arilo sustituidos asimétricamente con grupos coordinantes en las posiciones 1 y 3 es un gran desafío. En este caso, hay tres activaciones diferentes que pueden tener preferencia termodinámica, lo que puede dar lugar a cuatro situaciones estables diferentes (Figura 3.1). La activación de la posición 2, más congestionada, da lugar a derivados tipo pincer (**B**),<sup>104</sup> mientras que la activación independiente de las posiciones 4 y 6 genera ligandos

coordinados  $\kappa^2-C,L$  y  $\kappa^2-C,L'$ , respectivamente (**C** y **D**).<sup>105</sup> Por su parte, la activación simultánea o secuencial de los enlaces C–H de las posiciones 4 y 6 conduce a especies bimetalicas (**E**).<sup>25,83h,106</sup> La posición 5 es la más accesible, lo que cinéticamente favorece su activación. Sin embargo, la ausencia de un grupo contiguo a esta posición con capacidad coordinante impide que dicha activación sea competitiva desde un punto de vista termodinámico.



**Figura 3.1.** Productos posibles del control termodinámico de las activaciones de los enlaces C–H de un sustrato arilo sustituido asimétricamente con grupos coordinantes.

Nuestro grupo de investigación no es ajeno al estudio de las reacciones de activación de enlaces aromáticos C–H de sustratos asimétricamente sustituidos en las posiciones 1 y 3 del anillo. Por tanto, decidimos investigar el comportamiento de **1** frente a moléculas de este tipo, con el fin de comprender los factores que determinan el enlace que se activa. Para el estudio, seleccionamos las sales de tetrafluoroborato y tetrafenilborato de los cationes 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio y 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbenzimidazolio (Figura 3.2), que contienen un grupo fenilo sustituido de forma asimétrica en las posiciones 1 y 3.



**Figura 3.2.** Sales de azolio usadas en este estudio.

Este capítulo demuestra que la posición activada es función del anión de la sal y del sustituyente azolio. Además, describe el comportamiento catalítico de los compuestos aislados en la generación de hidrógeno mediante la deshidrogenación de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes.

### 3.2. Reactividad del complejo **1** frente a tetrafluoroborato y tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio

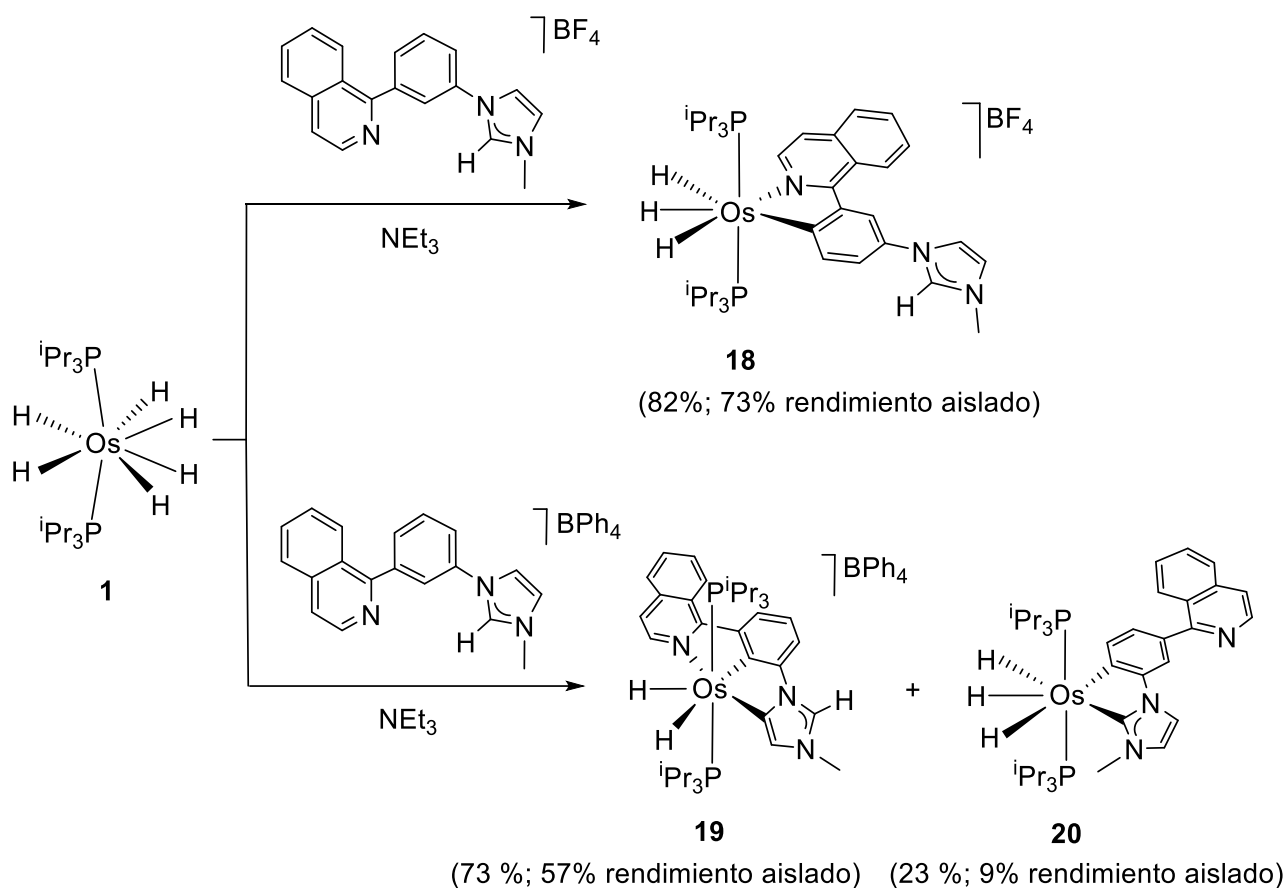
La forma más directa, limpia y sencilla de introducir un ligando imidazolilideno en la esfera de coordinación de un metal de transición es generalmente la metalación directa.<sup>103</sup> Este proceso puede tener lugar por adición oxidante de un enlace C–H de un imidazolio a un fragmento metálico insaturado o mediante desplazamiento de una base de Brønsted coordinada por protonación con la sal de imidazolio. El complejo **1** tiene una tendencia notable a sufrir la eliminación reductora de hidrógeno molecular, a temperaturas moderadas (>50 °C), obteniéndose el tetrahidruro insaturado OsH<sub>4</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**A**), que es el verdadero responsable de la capacidad de **1** para activar enlaces σ.<sup>11,28,36,39,56,58</sup> Además, los ligandos hidruro del complejo **1** son lo suficientemente básicos como para promover la desprotonación de sales de imidazolio. La adición del protón inicialmente conduce al derivado trihidruro bis(dihidrógeno) [OsH<sub>3</sub>(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, que pierde hidrógeno molecular y dimeriza para dar el catión bimetálico

$[\{\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-H})_3]^+$  en equilibrio con el polihidruro desprotonado  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Os}(\mu\text{-H})_3\text{OsH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .<sup>75,107</sup> Para evitar la formación de subproductos resultado de la formación del catión de tipo  $\text{OsH}_7$ , las reacciones del complejo **1** con sales de imidazolio se llevan a cabo habitualmente en presencia de trietilamina, incluyendo aquellas en las que el ligando imidazolilideno actúa como asistente de quelatación.<sup>31</sup>

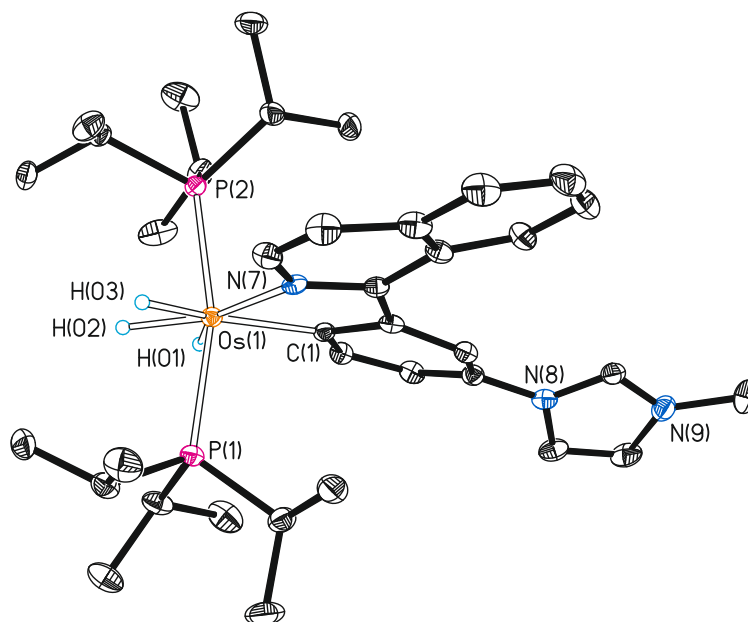
El tratamiento de disoluciones del complejo **1**, en tolueno, con 1.0 equivalentes de tetrafluoroborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio, en presencia de 15 equivalentes de trietilamina, a reflujo conduce al derivado trihidruro **18** (Esquema 3.1) en un 82% de rendimiento, después de 24 horas, de acuerdo con el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del crudo de reacción, en diclorometano- $d_2$ . La reacción puede racionalizarse como la activación del enlace C–H de la posición 4 del grupo fenilo, promovida por el tetrahidruro **E** y asistida por el grupo isoquinolinilo. El grupo imidazolio de la sal no interfiere durante el proceso. De acuerdo con esto, en ausencia de trietilamina también se forma el trihidruro **18** con un rendimiento similar (80%).

El complejo **18** se aisló como un sólido rojo en un 73% de rendimiento y se caracterizó mediante un análisis de difracción de rayos X. La estructura contiene en la unidad asimétrica dos cationes y dos aniones químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes. La Figura 3.3 muestra uno de los cationes. El centro metálico tiene la coordinación típica de un ion  $d^4$  saturado. Así, el poliedro se puede describir como una bipirámide pentagonal con los ligandos fosfina en las posiciones axiales ( $\text{P}(1)\text{--Os}(1)\text{--P}(2) = 164.64(4)^\circ$  y  $166.91(4)^\circ$ ). El grupo quelato  $\kappa^2\text{-C,N}$ , con ángulos de mordedura de  $75.51(14)^\circ$  y  $75.06(14)^\circ$  ( $\text{C}(1)\text{--Os}(1)\text{--N}(7)$ ), y los ligandos hidruro, separados por más de  $1.6 \text{ \AA}$  (rayos-X y cálculos DFT (B3LYP–D3(SMD)/6–31G\*\*(SDD))), se sitúan en la base. Los espectros de RMN de

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en diclorometano- $d_2$  son consistentes con la estructura en estado sólido. De acuerdo con la presencia de tres ligandos hidruro inequivalentes, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 193 K muestra tres resonancias a campo alto a  $-6.19$ ,  $-10.71$  y  $-12.10$  ppm. La señal más destacable en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  es un triplete ( $^2J_{\text{C-P}} = 5.8$  Hz) a 199.1 ppm, asignado al átomo de carbono metalado. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a 22.1 ppm, como cabe esperar para fosfinas equivalentes.



**Esquema 3.1.** Formación de los complejos **18–20**.



**Figura 3.3.** Diagrama molecular de uno de los dos cationes independientes del complejo **18** en la unidad asimétrica con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad.

Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3527(10), 2.3368(11), Os–P(2) = 2.3367(10), 2.3423(11), Os–C(1) = 2.102(4), 2.098(4), Os–N(7) = 2.151(3), 2.151(3); P(1)–Os–P(2) = 164.64(4), 166.91(4), C(1)–Os–N(7) = 75.51(14), 75.06(14).

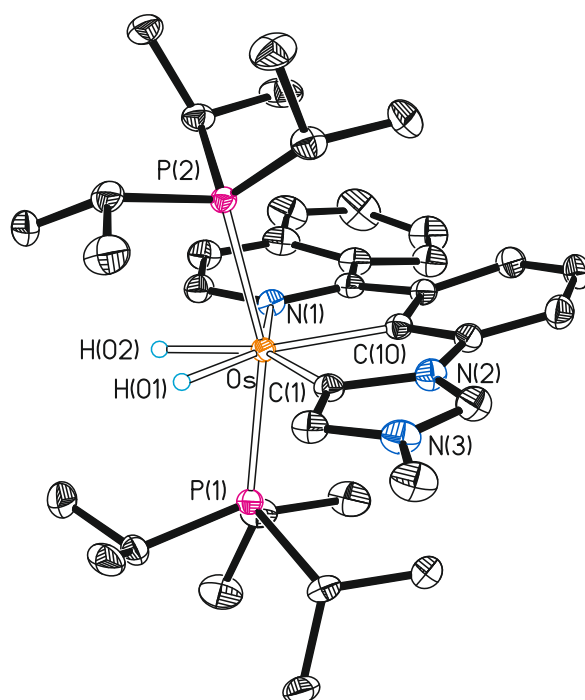
Hay diferencias significativas entre el comportamiento de las sales de tetrafluoroborato y tetrafenilborato del catión 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio. Estas diferencias pueden estar relacionadas con el diferente tamaño de los aniones, que puede influir en la asociación catión–anión y en las respectivas solvataciones. A diferencia de la sal de tetrafluoroborato, la sal análoga con tetrafenilborato permite reaccionar al grupo imidazolio. Esto favorece las activaciones de los enlaces C–H en las posiciones 2 y 6 del grupo fenilo (Esquema 3.1). Así, el tratamiento de disoluciones en tolueno del complejo **1**, con la sal de tetrafenilborato, en presencia de 15 equivalentes de trietilamina, a reflujo da como resultado una mezcla del



complejo pincer catiónico **19** (73%) y del derivado trihidruro neutro **20** (27%). El complejo **19** es el resultado de las activaciones de los enlaces C–H en posición 5 del grupo imidazolio y de la posición 2 del grupo fenilo, mientras que el trihidruro neutro **20** es fruto de las rupturas de los enlaces C–H en posiciones 2 y 6 de estos anillos. No se observó la formación de un isómero pincer de **19** resultado de la activación C–H y coordinación del átomo de carbono en la posición 2 del grupo imidazolilideno. Esto sugiere que las rupturas C–H que dan lugar a **19** están conectadas y tienen lugar de forma secuencial. Dado que la posición 2 del grupo fenilo está más impedida estéricamente que la posición 5 del fragmento imidazolio, parece razonable pensar que la activación de esta última está favorecida cinéticamente respecto a la activación del grupo fenilo y por tanto se produce antes. Como cabe esperar de la participación del grupo imidazolio, la reacción es sensible a la trietilamina. En su ausencia, además de observarse la aparición de subproductos, la formación de los complejos **19** y **20** es más lenta.

El complejo **19** se separó del crudo de reacción mediante cromatografía de columna, utilizando sílica como soporte, y fue aislado como un sólido rojo en un 57% de rendimiento y caracterizado completamente, incluyendo un análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.4 muestra una vista del catión. La estructura corrobora la formación del pincer y la coordinación atípica del grupo imidazolilideno. La distancia de enlace osmio–imidazolilideno de 2.077(2) Å (Os–C(1)) es similar a la encontrada en otros compuestos de osmio con una coordinación atípica de grupos NHC.<sup>23</sup> El ligando pincer–C,C,N monoaniónico actúa con ángulos C(1)–Os–N(1), C(1)–Os–C(10) y N(1)–Os–C(10) de 150.42(8)°, 76.18(8)° y 74.24(8)°, respectivamente, valores cercanos a los ideales para tres posiciones consecutivas en la base de una bipirámide pentagonal (144°, 72° y 72°), el poliedro de coordinación observado en este caso, lo que sugiere que

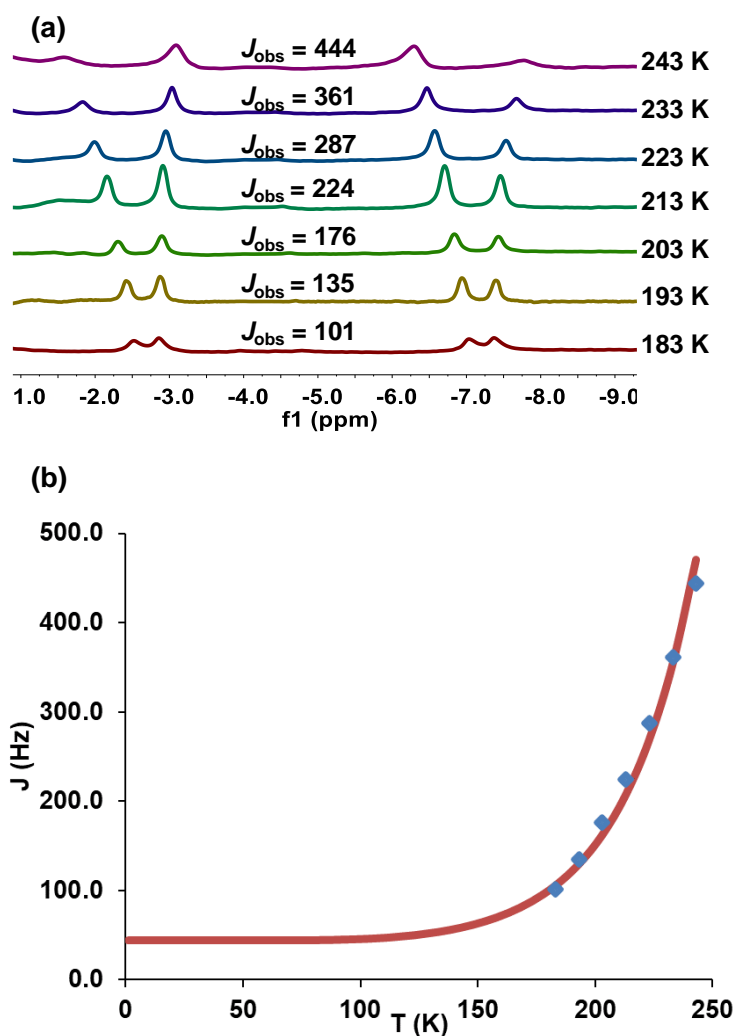
este ligando pincer podría ser particularmente útil para estabilizar compuestos de iones  $d^4$  con dicha disposición de átomos dadores alrededor del centro metálico. La bipirámide pentagonal se completa con los ligandos fosfina, que se disponen en las posiciones apicales ( $P(1)-Os-P(2) = 160.46(2)^\circ$ ), y los hidruros, que están situados en el plano del ligando pincer, separados por  $1.55(4) \text{ \AA}$  ( $1.647 \text{ \AA}$  en las estructuras optimizadas por DFT).



**Figura 3.4.** Diagrama molecular del catión del complejo **19** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) seleccionados:  $Os-P(1) = 2.3714(5)$ ,  $Os-P(2) = 2.3885(5)$ ,  $Os-C(1) = 2.077(2)$ ,  $Os-C(10) = 2.053(2)$ ,  $Os-N(1) = 2.1456(18)$ ;  $P(1)-Os-P(2) = 160.46(2)$ ,  $C(1)-Os-N(1) = 150.42(8)$ ,  $C(1)-Os-C(10) = 76.18(8)$ ,  $C(10)-Os-N(1) = 74.24(8)$ .

Los espectros de RMN en diclorometano- $d_2$  son consistentes con la estructura en estado sólido. Adicionalmente, el espectro de RMN de  $^1H$  revela que los ligandos hidruro experimentan un proceso de intercambio cuántico.<sup>15,108</sup> Como se muestra en la

Figura 3.5a, la constante de acoplamiento observada H–H ( $J_{\text{obs}}$ ) en la parte AB del sistema de espín  $\text{ABX}_2$  ( $\text{X} = {}^{31}\text{P}$ ), asignado a la resonancia del sistema dihidruro ( $-5.7$  ppm), es dependiente de la temperatura ( $T$ ), aumentando desde 101 hasta 444 Hz al aumentar la temperatura desde 183 hasta 243 K. Para una separación hidrógeno–hidrógeno ( $a$ ) dada,  $J_{\text{obs}}$  y  $T$  están relacionadas a través de la ecuación 3.1, de acuerdo con el modelo del oscilador armónico bidimensional,<sup>13</sup> donde  $J_{\text{mag}}$  es la



**Figura 3.5.** (a) Espectros de RMN de  ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$  en la región de campo alto del complejo **19** en función de la temperatura. (b) Gráfica de  $J_{\text{obs}}$  frente a la temperatura para el complejo **19**.

constante de acoplamiento clásica H–H debida a la interacción de contacto de Fermi,  $\lambda$  es el radio de esfera indeformable que representa a los ligandos hidruros y  $\nu$  describe el movimiento vibracional H–M–H a lo largo del vector H–H. Al igual que el parámetro  $a$ , estos parámetros son independientes de la temperatura. Utilizando el valor de la separación hidrógeno–hidrógeno obtenido mediante cálculos DFT en la estructura optimizada, el ajuste de las constantes observadas a la función que se muestra en la Figura 3.5b da valores de  $J_{\text{mag}} = 9.5$  Hz,  $\lambda = 1.0$  Å y  $\nu = 497$  cm<sup>-1</sup>, que son comparables a los obtenidos para otros complejos hidruro de osmio(IV) donde se observa este fenómeno.<sup>41,34</sup> En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, las señales más relevantes son dos tripletes a 192.4 (<sup>2</sup> $J_{\text{C-P}} = 5.9$  Hz) y 140.2 (<sup>2</sup> $J_{\text{C-P}} = 7.3$  Hz) ppm, asignadas a los átomos de carbono metalados C(1) y C(10), respectivamente. El espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra un singlete a 3.4 ppm, de acuerdo con la presencia de dos fosfinas equivalentes.

$$J_{\text{obs}} = J_{\text{mag}} + 2 \left[ \left( \frac{\nu a}{\pi \lambda \coth[h \nu / 2kT]} \right) \exp \left\{ \frac{-2\pi^2 m \nu (a^2 + \lambda^2)}{h \coth[h \nu / 2kT]} \right\} \right] \quad (\text{ec. 3.1})$$

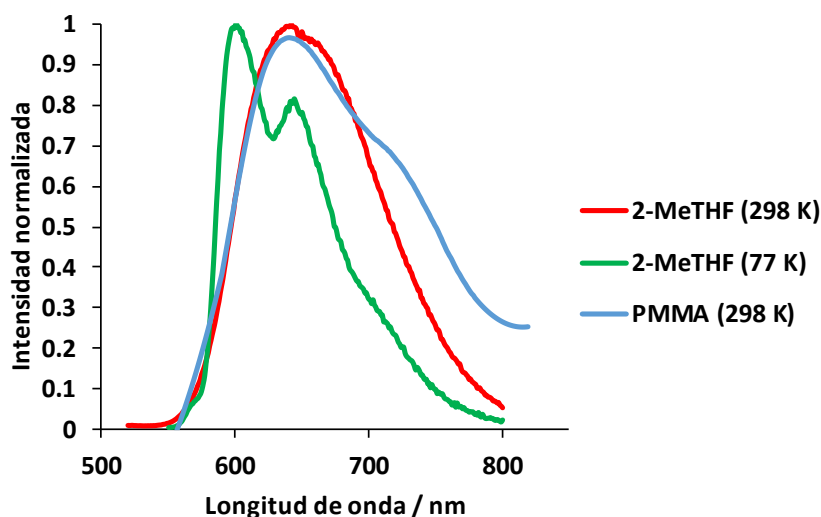
El complejo **19** es un nuevo ejemplo de emisor fosforescente en la región del rojo (601–644 nm) bajo fotoexcitación en films de PMMA al 5% en peso a temperatura ambiente y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K (Tabla 3.1). Las longitudes de onda de emisión concuerdan con la obtenida mediante estimación de la diferencia de energía entre los estados optimizados triplete T<sub>1</sub> y singlete S<sub>0</sub> en THF (637 nm). Por tanto, las emisiones pueden ser asignadas a dicho estado excitado. Los espectros de emisión en film de PMMA y en 2-MeTHF a temperatura ambiente muestran bandas anchas sin estructura. Sin embargo, el espectro en 2-MeTHF a 77 K muestra una estructura fina vibrónica (Figura 3.6), lo que es consistente con una contribución significativa de transiciones <sup>3</sup> $\pi$ – $\pi^*$  centradas en el ligando pincer.<sup>109</sup> Los tiempos de

vida son cortos oscilando en el rango 0.8–5.2  $\mu$ s, mientras que los rendimientos cuánticos de alrededor de 0.20 son moderados. Existe un gran interés en emisores de osmio(IV). Además, al ser más difíciles de oxidar que los compuestos de osmio(II), pueden ofrecer más flexibilidad para modular el color.<sup>110</sup>

**Tabla 3.1.** Propiedades fotofísicas del complejo **19**

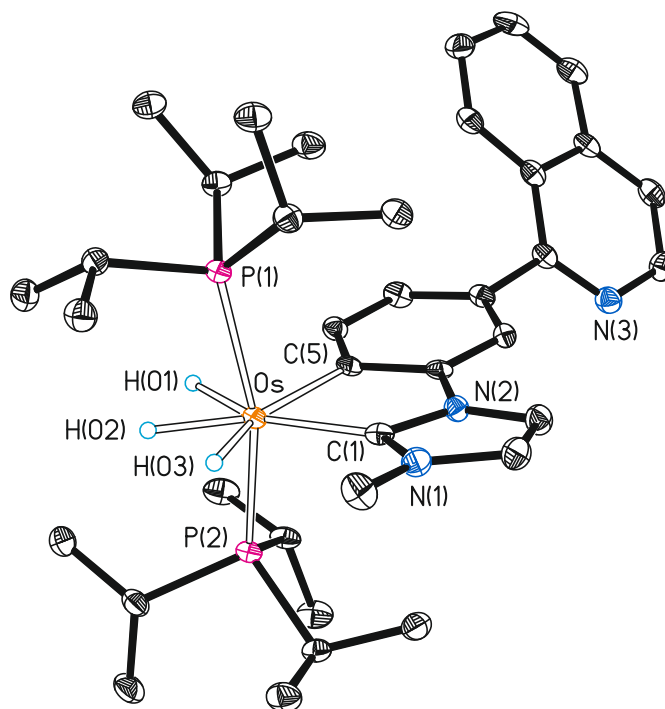
HOMO (eV)	LUMO (eV)	HLG (eV)	calc $\lambda_{em}$ (nm) <sup>c</sup>	medio (T, K)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_{obs}$ ( $\mu$ s)	$\Phi$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$k_r/k_{nr}$
				PMMA (298)	644	0.8	0.15	$1.8 \times 10^5$	$1.0 \times 10^6$	0.18
-5.23 (calc)	-2.07 (calc)	3.16 (calc)	637	MeTHF (298)	642	1.1	0.19	$1.7 \times 10^5$	$7.3 \times 10^5$	0.23
-5.09 (exp) <sup>a</sup>	-2.95 (expt) <sup>b</sup>			MeTHF (77)	601	5.2				

<sup>a</sup> HOMO =  $-[E^{ox}$  vs Fc/Fc<sup>+</sup> + 4.8] eV. <sup>b</sup> LUMO =  $-[E^{red}$  vs Fc/Fc<sup>+</sup> + 4.8] eV. <sup>c</sup> Emisión calculada mediante TD-DFT en THF a 298 K estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T<sub>1</sub> y S<sub>0</sub>. <sup>d</sup> Calculadas de acuerdo a las ecuaciones  $k_r = \Phi/\tau_{obs}$  y  $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau_{obs}$ , donde  $k_r$  es la constante de velocidad radiativa,  $k_{nr}$  es la constante de velocidad no radiativa,  $\Phi$  es el rendimiento cuántico y  $\tau_{obs}$  es el tiempo de vida del estado excitado.



**Figura 3.6.** Espectros de emisión del complejo **19**.

El complejo minoritario **20** se aisló como un sólido amarillo en un 9% de rendimiento y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. Su estructura (Figura 3.7) confirma la naturaleza molecular de la especie y la coordinación del grupo imidazolilideno, que forma un quelato  $\kappa^2$ -C,C con el grupo fenilo ortometalado (C(1)-Os-C(5) = 75.83(12)°), a través del átomo de carbono en la posición 2 del anillo. El poliedro alrededor del átomo de osmio es similar al del complejo **18** con el grupo imidazolilideno ocupando el lugar del grupo isoquinolinilo, un ángulo P(1)-Os-P(2) de 163.47(3)° y los ligandos hidruro separados más de 1.6 Å. La disposición de los ligandos en la molécula es consistente con los espectros de RMN en diclorometano- $d_2$ . Al igual que para el complejo **18**, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 183 K muestra tres resonancias hidruro a -8.90, -10.38 y -10.78 ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las señales asignadas a los átomos de carbono metalados aparecen a 190.1 (C(1)) y 162.8 (C(5)) ppm como tripletes con constantes de acoplamiento C-P de 5.9 y 7.6 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contiene un singlete a 24.7 ppm para los ligandos fosfina equivalentes.



**Figura 3.7.** Diagrama molecular del complejo **20** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–P(1) = 2.3481(8), Os–P(2) = 2.3511(8), Os–C(1) = 2.065(3), Os–C(5) = 2.128(3); P(1)–Os–P(2) = 163.47(3), C(1)–Os–C(5) = 75.83(12).

### 3.3. Reactividad del complejo **1** frente a tetrafluoroborato y tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenilo)-3-metilbenzoimidazolio

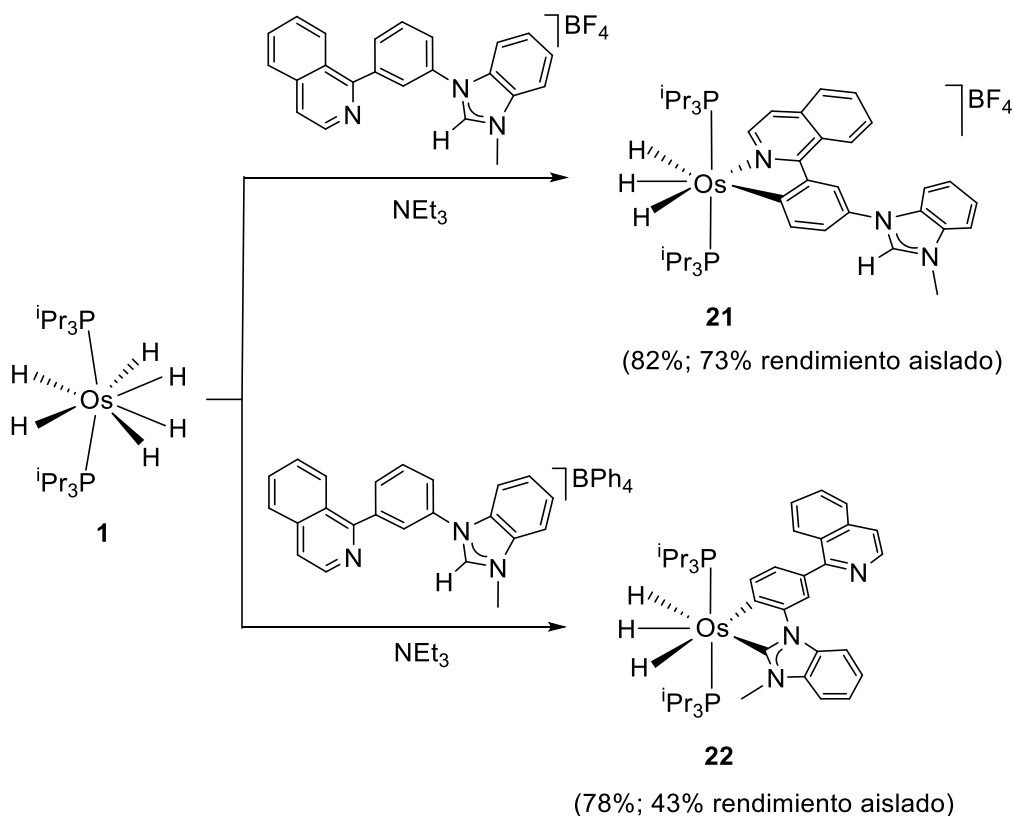
El uso de un fragmento bencimidazolio en lugar de imidazolio debería impedir la formación de especies pincer análogas al complejo **19**, confirmando la relación entre la activación del enlace C–H en la posición 5 del anillo de cinco miembros y la activación del enlace C–H en la posición 2 del grupo fenilo, mientras que debería permitir un mejor estudio de la activación del enlace C–H de la posición 6 del grupo

arilo. Este razonamiento nos llevó a estudiar las reacciones entre el complejo **1** y las sales de tetrafluoroborato y tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbencimidazolio, en las mismas condiciones que las utilizadas para las reacciones mostradas en el Esquema 3.1. Los resultados son consistentes con los obtenidos con el catión 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio y confirman nuestras conclusiones previas (Esquema 3.2).

El anión tetrafluoroborato inhibe las reacciones del fragmento bencimidazolio, favoreciendo la activación del enlace C–H en posición 4 del grupo fenilo, asistida por la isoquinolina. Así, en presencia de trietilamina, la reacción del complejo **1** con esta sal conduce a **21** (82%), el análogo de **18** con un grupo bencimidazolilideno, mientras que la reacción con la sal de tetrafenilborato da selectivamente **22** (78%), el análogo de **20** con un grupo bencimidazolilideno. El complejo **22** es el resultado de la activación del enlace C–H en la posición 6 del grupo fenilo y de la activación del enlace C–H en la posición 2 del fragmento bencimidazolio. No se detectó la formación de un complejo pincer resultado de la activación del enlace C–H en posición 2 del grupo fenilo, lo que sugiere que la ruptura del enlace C–H en la posición 6 del grupo fenilo está asistida por el grupo NHC, siendo el origen del enlace Os–NHC una activación heterolítica C–H mediada por la base externa trietilamina. Los complejos **21** y **22** se aislaron como sólidos rojo y amarillo con rendimientos de 73% y 43%, respectivamente, y se caracterizaron completamente mediante espectroscopia de RMN en diclorometano- $d_2$ . De acuerdo con los análogos imidazolilideno **18** y **20**, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a 203 K contienen señales debidas a tres hidruros inequivalentes a –6.19, –10.54 y –11.99 ppm para el complejo **21** y a –8.43 y –10.02 (2H) ppm para el complejo **22**. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las resonancias asignadas a los átomos de carbono metalados aparecen como tripletes a 199.7 ( $^2J_{\text{C-P}} = 5.5$  Hz) ppm para el complejo **21** y a



206.1 ( $^2J_{C-P} = 5.8$  Hz) y 161.9 ( $^2J_{C-P} = 5.6$  Hz) ppm para el complejo **22**. Los espectros de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  muestran un singlete a 21.9 ppm para el complejo **21** y a 26.1 ppm para el derivado **22**.

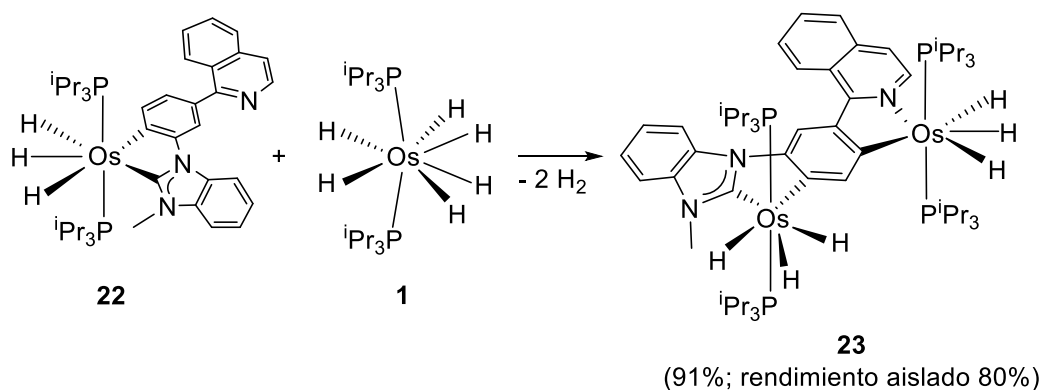


**Esquema 3.2.** Formación de los complejos **21** y **22**.

### 3.4. Activación de un enlace C–H del complejo **22**

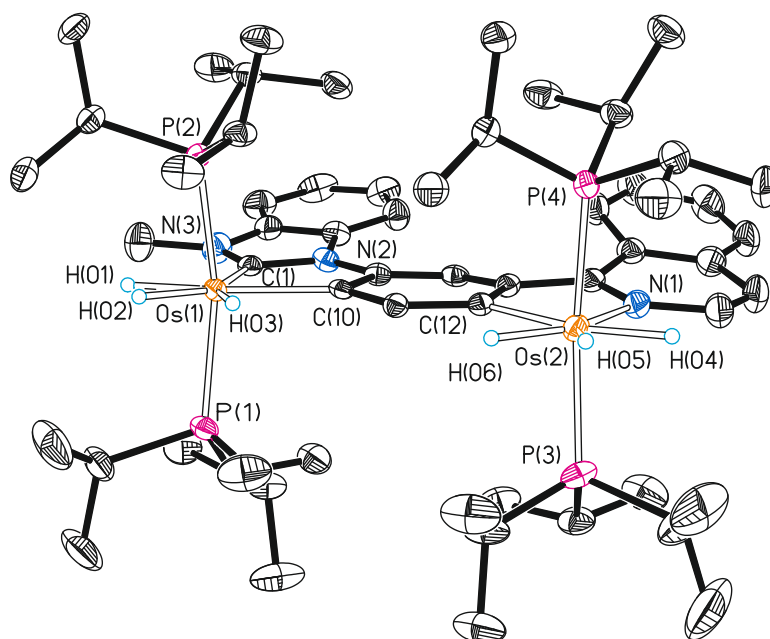
El complejo hexahidruro **1** también activa un enlace C–H del grupo fenilo metalado del complejo **22**. El enlace activado está situado en posición *para* con respecto al grupo bencimidazolilideno y *orto* al grupo isoquinolinilo, es decir, la posición 4 en el catión de partida. La reacción conduce al hexahidruro bimetalico **23** (Esquema 3.3). En principio uno podría esperar que dicho complejo también se obtuviera a partir del complejo **21**, mediante la activación del enlace C–H de la posición 2 del fragmento bencimidazolio y la ortometalación del grupo fenilo. La reacción de ortometalación del

grupo fenilo implica la activación del enlace C–H situado en posición *para* con respecto al fragmento isoquinolinilo, la posición 6 del catión original. Sin embargo, la inhibición de la reactividad del grupo bencimidazolio por la acción del anión tetrafluoroborato previamente mencionada, impide tal posibilidad, tanto en presencia como en ausencia de trietilamina, utilizando tolueno o tetrahidrofurano bajo reflujo.



**Esquema 3.3.** Formación del complejo **23**.

El complejo **23** se aisló como un sólido granate en un 80% de rendimiento y se caracterizó mediante un análisis de difracción de rayos-X. La Figura 3.8 muestra su estructura, que se puede describir como dos fragmentos metálicos  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  unidos por un ligando puente resultado de las activaciones de las posiciones 2 y 6 de un sustrato fenilo disustituido asimétricamente en posiciones 1 y 3 con grupos bencimidazolidenilo e isoquinolinilo. El poliedro alrededor del átomo de osmio  $\text{Os}(1)$  es similar al del complejo **22** con ángulos  $\text{P}(1)\text{--Os}(1)\text{--P}(2)$  y  $\text{C}(1)\text{--Os}(1)\text{--C}(10)$  de  $160.57(3)$  y  $76.19(12)^\circ$ , respectivamente, mientras que el poliedro alrededor del átomo de osmio  $\text{Os}(2)$  es análogo al del complejo **21** con ángulos  $\text{P}(3)\text{--Os}(2)\text{--P}(4)$  y  $\text{N}(1)\text{--Os}(2)\text{--C}(12)$  de  $164.30(3)$  y  $76.20(12)^\circ$ , respectivamente.

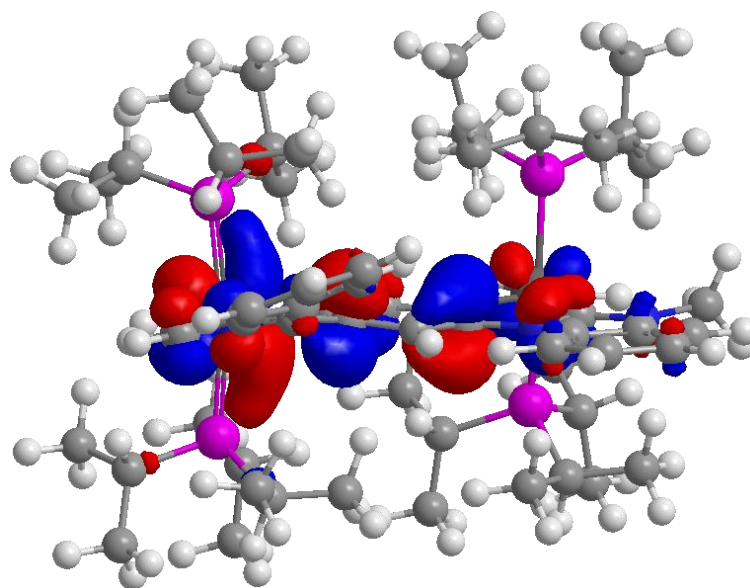


**Figura 3.8.** Diagrama molecular del complejo **23** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os(1)–P(1) = 2.3411(9), Os(1)–P(2) = 2.3462(8), Os(2)–P(3) = 2.3319(9), Os(2)–P(4) = 2.3383(9), Os(1)–C(1) = 2.064(3), Os(1)–C(10) = 2.134(3), Os(2)–C(12) = 2.125(3), Os(2)–N(1) = 2.129(3); P(1)–Os(1)–P(2) = 160.57(3), P(3)–Os(2)–P(4) = 164.30(3); C(1)–Os(1)–C(10) = 76.19(12), C(12)–Os(2)–N(1) = 76.20(12).

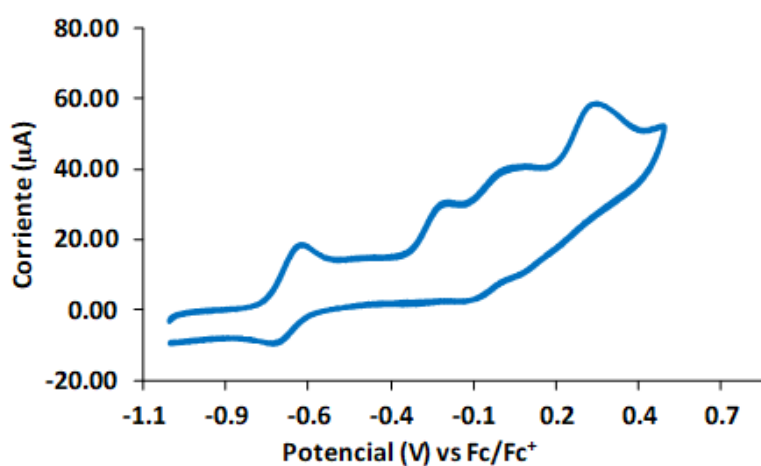
La naturaleza clásica de los ligandos hidruro está respaldada por la estructura de rayos-X y por la estructura optimizada mediante cálculos DFT. Ambas revelan separaciones entre estos ligandos superiores a 1.6 Å. De acuerdo con la naturaleza compuesta de **23**, sus espectros de RMN en diclorometano- $d_2$  son combinación de los espectros de los complejos **21** y **22**. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 203 K contiene señales a campo alto para seis hidruros inequivalentes a  $-6.23$ ,  $-8.05$ ,  $-10.05$  (2H) y  $-11.04$  (2H) ppm. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestra tres tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} = 6.1\text{--}5.7$  Hz) asignados a los átomos de carbono metalados a 204.9, 186.5 y 166.6 ppm. Los dos pares

de fosfinas equivalentes dan lugar a dos singletes a 26.7 y 22.6 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

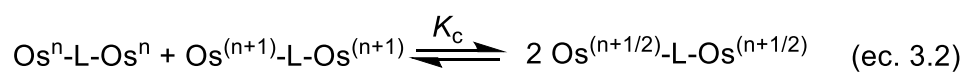
El HOMO de la especie bimetalica **23** está deslocalizado entre los centros metálicos y el ligando puente (Figura 3.9). Los complejos bimetalicos, cuyos orbitales frontera están extendidos entre los dos centros metálicos y el ligando  $\pi$  puente que los conecta, son susceptibles de experimentar acoplamiento electrónico entre los metales, como hemos comentado en el capítulo anterior. Dado que la separación entre los potenciales de los procesos redox consecutivos se usa con frecuencia como indicio de la existencia de dicho acoplamiento,<sup>92</sup> decidimos evaluar las propiedades redox del complejo **3** mediante voltametría cíclica. El experimento se llevó a cabo bajo argón, en disolución de diclorometano, con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). El complejo muestra cuatros picos de oxidación a  $-0.60$  ( $[\text{Os}_2]/[\text{Os}_2]^+$ ),  $-0.26$  ( $[\text{Os}_2]^+ / [\text{Os}_2]^{2+}$ ),  $0.01$  ( $[\text{Os}_2]^{2+} / [\text{Os}_2]^{3+}$ ) y  $0.27$  ( $[\text{Os}_2]^{3+} / [\text{Os}_2]^{4+}$ ) V frente al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (Figura 3.10). La primera oxidación es reversible, mientras que la segunda y la tercera son cuasireversibles y la cuarta es irreversible. No se observaron picos de reducción en el rango de  $-1.5$  a  $+1.5$  V. Las separaciones entre los tres primeros picos de oxidación consecutivos ( $\Delta E$ ) conducen a valores altos de  $5.6 \times 10^{-5}$  y  $3.7 \times 10^{-4}$ , para la constante de equilibrio  $K_c$ <sup>98</sup> de la reacción de comproporcionación que muestra la ecuación 3.2. Estos valores sugieren la formación de radicales de clase III, con el electrón desapareado completamente deslocalizado, de acuerdo con la clasificación de Robin–Day.<sup>79a,81d</sup>



**Figura 3.9.** HOMO del complejo **23**.



**Figura 3.10.** Voltamograma cíclico del complejo **23**.



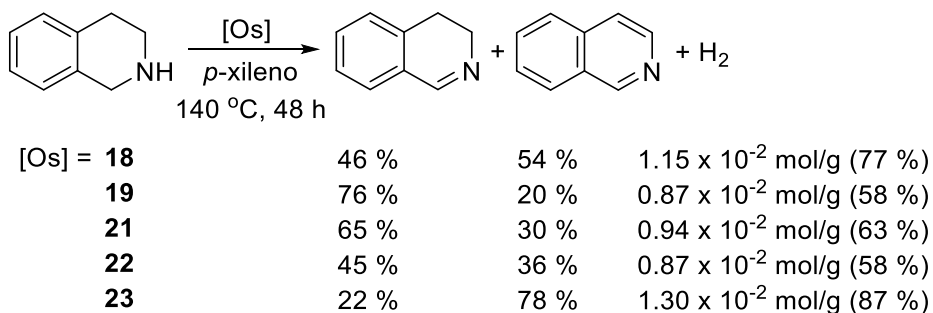
La formación de especies de valencia mixta se confirmó mediante experimentos electroquímicos de UV-vis-NIR (Figuras AIII.50-AIII.54 del Anexo III). Las medidas se realizaron sobre una disolución  $1 \times 10^{-3}$  M del complejo **23** en

diclorometano, en presencia de  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  (0.1 M), bajo argón. Como se esperaba, los espectros de los complejos  $[\mathbf{23}]^+$  y  $[\mathbf{23}]^{3+}$  contienen absorciones anchas centradas en 927 y 1556 nm, respectivamente, que corresponden a bandas de transferencia de carga de intervalencia. De acuerdo con la anchura de la banda a la mitad de su altura ( $\Delta\nu_{1/2} = 12500 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\mathbf{23}]^+$  y  $6436 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\mathbf{23}]^{3+}$ ) y el máximo de absorción ( $\Delta\nu_{\text{max}} = 657 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\mathbf{23}]^+$  y  $641 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\mathbf{23}]^{3+}$ ) de la banda IVCT ajustada a una Gaussiana, los parámetros de deslocalización  $\Gamma$ , calculados aplicando la ecuación 2.2,<sup>81d</sup> son 0.87 para  $[\mathbf{23}]^+$  y 0.83 para  $[\mathbf{23}]^{3+}$ . Estos valores son característicos de radicales de clase III,<sup>90b</sup> corroborando los indicios electroquímicos sobre el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos.

### 3.5. Deshidrogenación catalítica de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes

Los complejos mononucleares **18**, **19**, **21** y **22** y el derivado bimetálico **23** promueven la deshidrogenación de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (Esquema 3.4). Las reacciones se llevaron a cabo bajo argón, en *p*-xileno, a 140°C, utilizando una concentración 0.12 M de heterociclo y una relación molar osmio/heterociclo de 1/14.6. En estas condiciones, entre un 58% y un 87% de la capacidad de  $\text{H}_2$  del heterociclo,  $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$ , se libera al cabo de 48 horas. La deshidrogenación es secuencial, siendo la liberación de la primera molécula de hidrógeno más rápida que la de la segunda. El comportamiento del complejo bimetálico **23** se debe resaltar, ya que es un ejemplo claro de sinergismo catalítico.<sup>111</sup> Este compuesto es mucho más activo que los complejos **21** y **22**, las unidades mononucleares que lo forman. Aunque los centros metálicos de este complejo están separados por el ligando puente, éste permite el

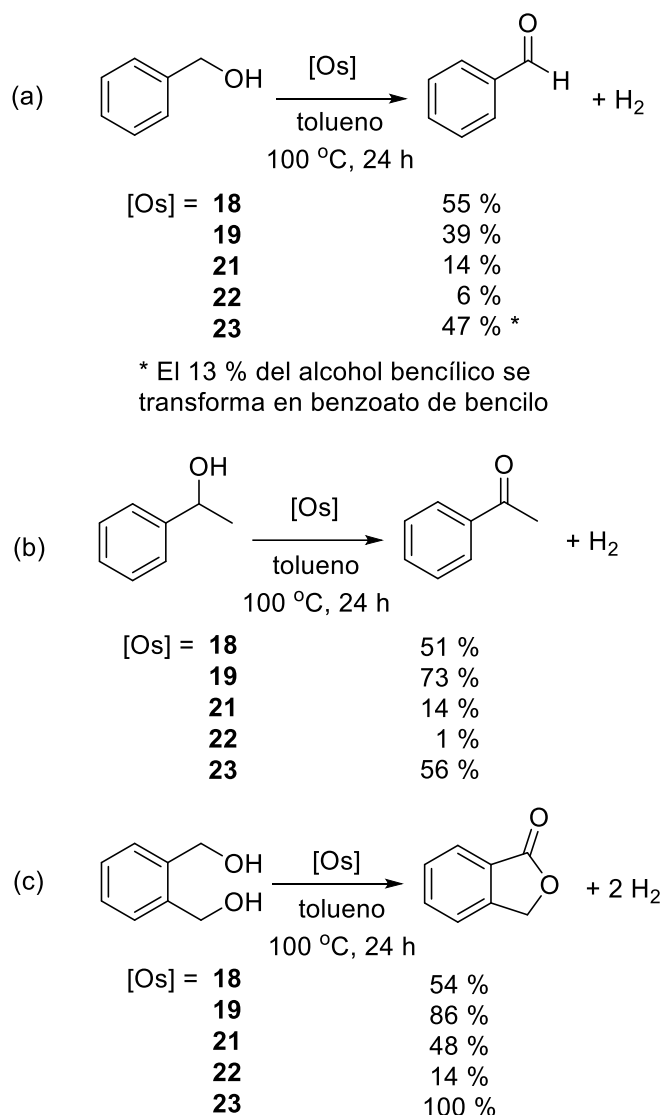
acoplamiento electrónico de los mismos, como hemos demostrado previamente. La catálisis puede tener lugar de manera independiente en cada centro metálico, pero los eventos en un centro metálico afectan al otro. El sinergismo catalítico es consecuencia del aumento de la eficiencia en cada centro metálico por la acción del otro.



**Esquema 3.4.** Deshidrogenación de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina

Los complejos **18**, **19** y **21-23** también catalizan la deshidrogenación de alcoholes primarios, como alcohol bencílico, 1-feniletanol y 1,2-fenilendimetanol (Esquema 3.5). Las reacciones se llevaron a cabo bajo argón, en tolueno, a 100 °C, utilizando una concentración de alcohol de 0.12 M y una relación molar osmio/sustrato de 1/14.6. La adición de una base a las disoluciones no fue necesaria. Esto es particularmente destacable en el caso de los complejos **18**, **19** y **21**, dado su carácter catiónico.<sup>112</sup> Los ligandos hidruro de estos compuestos parecen ser lo suficientemente básicos como para desprotonar el grupo OH de los sustratos. La abstracción debería liberar H<sub>2</sub>, generando los intermediarios clave metal-alcóxido. El producto orgánico obtenido y la cantidad de hidrógeno molecular generado dependen tanto de la naturaleza del alcohol, como del catalizador. Las reacciones de deshidrogenación de alcohol bencílico (Esquema 3.5a) catalizadas por los complejos mononucleares **18**, **19**, **21** y **22** conducen a benzaldehído con rendimientos entre bajos y moderados (6–55%) al cabo de

24 horas. Sin embargo, en presencia del complejo bimetalico **23**, este alcohol se transforma en una mezcla de benzoato de bencilo (13%) y benzaldehído (47%).



**Esquema 3.5.** Deshidrogenación de alcohol bencílico, 1-feniletanol y 1,2-fenilendimetanol.

La formación de ésteres en estas reacciones no es sorprendente. El éster es consecuencia de una reacción de acoplamiento deshidrogenativo competitiva y parece ser el resultado de la formación transitoria de hemiacetales.<sup>113</sup> La deshidrogenación de 1-feniletanol (Esquema 3.5b) conduce a la esperada acetofenona con rendimientos



moderados, con la excepción de la sal pincer **19**. Esta produce un 73% de cetona al cabo de 24 horas. El complejo **19** es más eficiente que el complejo bimetálico **23**. Aunque la especie bimetálica muestra sinergismo catalítico, incrementando su eficiencia con respecto a los complejos **21** y **22**, su actividad catalítica es moderada. Así, únicamente se obtiene un 56% de cetona con ese catalizador, tras 24 horas de reacción. La deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol (Esquema 3.5c) en presencia del complejo **23** conduce a 1-isobenzofuranona e hidrógeno molecular con un rendimiento cuantitativo al cabo de 24 horas, mientras que tras 12 horas de reacción se forma un 70% de la lactona. El rendimiento de la reacción en presencia del complejo pincer **19** también es bueno, 86%.

### 3.6. Conclusiones

Este capítulo muestra que el complejo hexahidruro  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  promueve la activación de enlaces C–H de derivados arilo asimétricamente disustituidos con dos grupos coordinantes en posiciones 1 y 3. Los productos formados en las reacciones con las sales de tetrafluoroborato y tetrafenilborato de los cationes 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilimidazolio y 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbencimidazolio revelan que el sustituyente azolio establece la posición del enlace C–H que se activa. Esto es debido a que el papel que juega el grupo azolio durante la activación está gobernado por el anión de la sal y a las diferencias significativas de comportamiento de los grupos azolio, dependiendo de su naturaleza imidazolio o bencimidazolio. El anión tetrafluoroborato inhibe las reacciones del grupo azolio. Consistentemente, ambas sales de tetrafluoroborato sufren la ruptura del enlace C–H del arilo en posición 4, como consecuencia de una reacción de activación C–H asistida por el grupo isoquinolinilo. Por el contrario, el anión tetrafenilborato desinhibe las reacciones del grupo azolio. El

sustituyente imidazolio genera un grupo imidazolilideno. Este grupo se coordina al centro metálico preferentemente de forma atípica, dirigiendo el proceso de activación C-H a la posición 2 del arilo. La posterior coordinación del sustituyente isoquinolinilo da lugar finalmente a un ligando pincer monoaniónico *C,C,N*. Por el contrario, el grupo bencimidazolilideno, resultado de la desprotonación del sustituyente bencimidazolio, asiste la activación del enlace C-H en posición 6 del arilo.

El complejo pincer resultado de la activación del enlace C-H en posición 2 del grupo arilo central y la coordinación de sus dos sustituyentes posee características interesantes. Sus ligandos hidruro experimentan acoplamiento cuántico, es un emisor fosforescente en el rojo bajo fotoexcitación y muestra una notable actividad catalítica para la deshidrogenación de 1-feniletanol a acetofenona y de 1,2-fenilendimetanol a 1-isobenzofuranona.

Las activaciones secuenciales de los enlaces C-H de las posiciones 6 y 4 del grupo arilo central de la sal tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbencimidazolio dan lugar a un complejo bimetálico que muestra sinergismo catalítico entre sus centros metálicos en procesos de deshidrogenación de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes. El sinergismo es el resultado del acoplamiento electrónico entre los centros metálicos y da lugar a una notable actividad catalítica en la deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol a 1-isobenzofuranona.

En resumen, la introducción de un sustituyente azolio en un grupo fenilo que contiene un grupo coordinante, para formar sales arílicas disustituidas asimétricamente en posiciones 1 y 3, permite gobernar de forma eficaz las activaciones de enlaces C-H del anillo aromático. Como resultado, se pueden sintetizar compuestos con propiedades físicas interesantes y nuevos catalizadores.

## **CONCLUSIONES GENERALES**



Los productos de las reacciones de activación de enlaces C-H de moléculas de tipo 2,2'-bipiridina y heterociclos relacionados, promovidas por polihidruros del grupo del platino, son el resultado del control termodinámico del proceso, a pesar de que la activación de las posiciones menos impedidas estéricamente está cinéticamente favorecida. Esto significa que la activación del enlace C-H ocurre antes de la coordinación del heteroátomo en los procesos de ciclometalación. Así, por tanto, las ciclometalaciones son reacciones asistidas por efecto quelato y no dirigidas por el heteroátomo. El control termodinámico sobre el proceso de formación de los productos de ciclometalación obliga a un replanteamiento del papel que juegan las reacciones de activación de enlaces C-H aromáticos en posición *orto* a un grupo coordinante, en la selectividad de procesos catalíticos de funcionalización selectiva de enlaces C-H *orto* a esta clase de grupos, dado que otras activaciones C-H en la misma molécula aromática ocurren antes.

Los heterociclos de tipo 2,2'-bipiridina, ortometalados en los dos anillos diferentes que coordinan a dos fragmentos metálicos independientes, actúan como plataformas electrónicas que permiten la comunicación electrónica entre los centros metálicos de dichos fragmentos. El acoplamiento electrónico entre los centros metálicos de las unidades polihidruro  $\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ,  $\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  e  $\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  posibilita la gobernanza de la fortaleza de las interacciones hidrógeno–hidrógeno y metal–hidrógeno de las unidades  $\text{MH}_n$  en tales fragmentos polihidruro, mediante oxidaciones sucesivas de los centros metálicos. Esto abre una puerta al control de la reversibilidad de la coordinación de hidrógeno molecular en complejos polihidruro de metales de transición y, por tanto, al uso de esta clase de compuestos como reservorios de hidrógeno.

El anión y la naturaleza imidazolio o bencimidazolio de sales arílicas disustituidas, asimétricamente en posiciones 1 y 3, con al menos un grupo azolio determinan la posición del enlace C-H del grupo arilo que se activa y, por tanto, controlan la selectividad en la formación de los productos de las reacciones de estas sales con complejos polihidruro. Cuando el otro sustituyente del grupo arilo tiene capacidad coordinante, la activación de los enlaces C-H del grupo arilo, en posición orto a cada sustituyente, 4 y 6, genera complejos bimetalicos polihidruro donde los fragmentos metálicos se encuentran conectados por una plataforma electrónica que habilita el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos. La comunicación electrónica entre los centros metálicos permite un incremento de la actividad catalítica de los fragmentos mononucleares polihidruro en el complejo bimetalico, respecto a aquellas observadas en los fragmentos independientes. Este sinergismo catalítico se ha aplicado a reacciones de interés relacionadas con el transporte y almacenamiento de hidrógeno molecular, como son: las deshidrogenaciones de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y alcoholes.

Los resultados obtenidos como consecuencia del esfuerzo realizado en el desarrollo de esta Tesis Doctoral nos permiten concluir que los complejos polihidruro de metales de transición son herramientas de gran utilidad para llevar a cabo reacciones de activación de enlaces C-H. Los productos de estas reacciones son de interés, no solo desde el punto de vista de la funcionalización de moléculas orgánicas no activadas, sino también porque presentan propiedades físicas y químicas de relevancia para el desarrollo de la economía del hidrógeno, como es el almacenamiento y transporte de este vector energético.

## **PARTE EXPERIMENTAL**





### P.E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

Los **análisis elementales** de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron realizados en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O. Los **espectros de infrarrojo (IR)** de las muestras sólidas se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (*Attenuated Total Reflection*). Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300 y BRUKER Avance 400. Las constantes de acoplamiento  $J$  y  $N$  ( $N = J_{P-H} + J_{P'-H}$  para  $^1H$ ;  $N = J_{P-C} + J_{P'-C}$  para  $^{13}C\{^1H\}$ ) se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ), expresados en ppm, están referenciados a la señal residual del disolvente en los espectros de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$ , a la señal de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ , 85%) en los espectros de  $^{31}P\{^1H\}$ , y a la señal de  $CFCl_3$  en los espectros de  $^{19}F$ . El esclarecimiento de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de  $^1H$ - $^1H$  COSY,  $^2H$ ,  $^1H\{^{31}P\}$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^{19}F\{^1H\}$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  APT,  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC y  $^1H$ - $^{13}C$  HMBC. Los **espectros de ionización de masas** se registraron en un espectrómetro Bruker MicroTof-Q con analizador de tiempo de vuelo de cuadrupolo híbrido Q-TOF de alta resolución. Los **espectros de UV-visible** fueron registrados en un espectrofotómetro Evolution 6000. Los espectros de **fotoluminiscencia** en estado estacionario fueron medidos en un espectrofluorímetro JobinYvon Horiba Fluorolog FL-3-11. Los **tiempos de vida** se midieron utilizando lámparas de nanosegundos coaxiales IBH 5000F. Los **rendimientos cuánticos** fueron medidos en un sistema Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield C11347-11. Los **estudios electroquímicos**, fueron realizados con un potencióstato micro-Autolab FRA2 tipo III, controlado mediante el software NOVA (v.2.1.4) y conectado a un espectrofotómetro UV-Vis-NIR JASCO V670, usando una celda de medida DRP-

PTGRIDTRANSCCELL. Las medidas de **voltametría cíclica** se llevaron a cabo utilizando un potenciostato Voltalab PST050 con un hilo de Pt como electrodo de trabajo y auxiliar y un electrodo saturado de calomelanos (SCE) como electrodo de referencia. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de argón en disoluciones de diclorometano ( $10^{-3}$  M), usando  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de escaneo fue de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los potenciales redox están referenciados respecto al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

## P.E.2 Materiales y métodos

Todas las **reacciones** se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de schlenk y caja seca bajo atmósfera de argón. Los **disolventes** fueron secados mediante los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Los **reactivos** se obtuvieron de fuentes comerciales y se usaron sin posterior purificación, con la excepción de los alcoholes y la 1,2,3,4-tetrahidroisoquiolina empleados en las reacciones de catálisis que se secaron por procedimientos estándares y se destilaron en atmosfera de argón. Los **productos de partida**  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  (**1**),<sup>16a</sup>  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ,<sup>16a</sup>  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  (**8**),<sup>78</sup>  $\text{IrHCl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ,<sup>78</sup> 6-fenil-2,2'-bipiridina,<sup>114</sup> 6-metil-2,2'-bipiridina,<sup>115</sup> ioduro de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio,<sup>116</sup> e ioduro de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio<sup>116</sup> se sintetizaron siguiendo las metodologías descritas en la bibliografía.

## P.E.3 Análisis de rayos X

Los datos de rayos-X se recogieron en difractómetros Bruker Smart APEX, Bruker Smart APEX DUO CCD o Bruker D8 Venture equipados con un foco normal,

con una fuente de 2.4 Kw (radiación de molibdeno  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Los cristales se enfriaron con un flujo de nitrógeno gracias a un sistema Oxford Cryosystems. Los datos se recogieron sobre toda la esfera cubriendo  $0.3^\circ$  en  $\omega$ . Los datos fueron corregidos utilizando un método multiscan aplicado con el programa SADABS.<sup>117</sup> Las estructuras se resolvieron mediante métodos Patterson o directos y se refinaron con el programa SHELXL2016,<sup>118</sup> utilizando la matriz completa de mínimos cuadrados en  $F^2$  e incluyendo parámetros de desplazamiento isotrópicos y posteriormente anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se localizaron en los mapas de Fourier o fueron calculados, y refinados libremente o utilizando un modelo restrictivo. Los hidruros fueron refinados con una distancia fijada Os-H. Para el complejo **2**, el átomo de osmio está localizado en un eje de simetría binario que divide el ligando asimétrico C,N-bipiridina en dos restos relacionados por simetría. Debido a esto, existe un desorden posicional entre las posiciones 2/6 y 2'/6' de los átomos de nitrógeno/carbono del ligando bipiridina coordinado que fueron refinados con una ocupación del 50% cada uno con la ayuda de las opciones EXYZ y EADP del programa SHELXL. Para los complejos **3-6** los grupos desordenados fueron refinados con diferentes restos, factores de ocupación complementarios, geometrías modeladas y factores isotrópicos de desplazamiento. En la estructura del complejo **17** los átomos de nitrógeno y carbono del ligando heterocíclico unidos a los átomos de iridio se encuentran igualmente desordenados. Los parámetros de refinamiento de cada cristal se pueden consultar en la web [www.acs.org](http://www.acs.org) (**2**, **3**, **5**, **6** y **7**: 10.1021/acs.organomet.0c00156; **13**, **15** y **17**: 10.1021/acs.inorgchem.0c03680; **18**, **19**, **20** y **23**: 10.1021/acs.organomet.1c00565).

## P.E.4 Cálculos computacionales

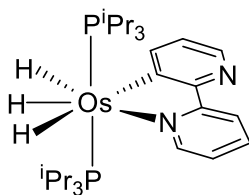
Todos los cálculos se realizaron a nivel DFT usando el funcional B3LYP<sup>119</sup> con la corrección de dispersión D3 de Grimme<sup>120</sup> implementada en Gaussian09.<sup>121</sup> Los átomos de Os e Ir se describieron mediante un pseudopotencial SDD para los electrones internos<sup>122</sup> y su base doble- $\zeta$  asociada para los más externos, complementado con un conjunto de funciones de polarización-f para los átomos de osmio.<sup>123</sup> Se utilizó el conjunto básico 6-31G\*\* para los átomos de H, C, N y P.<sup>124</sup> Se comprobó que ningún mínimo tuviera valores de frecuencia negativos. Las geometrías fueron completamente optimizadas en THF ( $\epsilon = 7.4257$ ) y diclorometano ( $\epsilon = 8.93$ ) utilizando el modelo continuo SMD.<sup>125</sup> Los cálculos TD-DFT se realizaron al mismo nivel de teoría en THF y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> calculando las 50 excitaciones más bajas. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron utilizando el software GaussSum 3.<sup>126</sup> La emisión de fosforescencia se ajusta bien con la transición 0-0 calculada teniendo en cuenta las energías de punto cero (zpe) de las geometrías de los estados optimizados  $S_0$  y  $T_1$  en THF.

## P.E.5 Síntesis y caracterización de nuevos compuestos

**Reacción de yoduro de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio con tetrafluoroborato de plata: Intercambio del anión.** Una disolución de yoduro de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio (600 mg, 145 mmol) en MeCN: MeOH (15:15 mL) se trató con AgBF<sub>4</sub> (342 mg, 170 mmol). La mezcla resultante se agitó en ausencia de luz durante 10 minutos, obteniéndose una disolución incolora y un sólido blanco-amarillento. La disolución se filtró a través de Celita y se concentró hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de acetona produjo la precipitación de un sólido

blanco. **Rendimiento:** 480 mg (89 %). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  10.0 (s, 1H, NCHN), 8.58 (m, 1H, CH Ar), 8.18 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ , 1H, CH Ar), 8.12 (m, 2H, CH Ar), 8.02 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 1H, CH Ar), 7.94 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ , 1H, CH Ar), 7.84 (m, 1H, CH Ar), 7.80 (m, 2H, CH Ar), 7.54 (m, 3H, CH Ar) 4.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  158.2, 147.6 (ambas s, C Ar), 144.94 (s, NCHN, deducida del espectro HSQCH), 141.9 (s, CH Ar), 137.6, 132.9 (both s, C Ar), 130.7 (s, CH Ar), 130.6 (s, C Ar), 129.5, 128.8, 128.4, 127.4, 121.9, 116.9, 115.2, 113.3 (all s, CH ar), 34.4 (s,  $\text{CH}_3$ ).

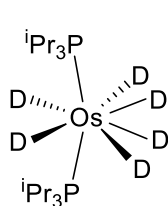
**Reacción de yoduro de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio con tetrafluoroborato de plata: Intercambio del anion.** Una disolución de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio (600 mg, 165 mmol) en MeCN:MeOH (15:15 mL) se trató con  $\text{AgBF}_4$  (389 mg, 198 mmol). La mezcla resultante se agitó en ausencia de luz durante 10 minutos, obteniéndose una disolución incolora y un sólido blanco-amarillento. La disolución se filtró a través de Celita y se concentró hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de acetona produjo la precipitación de un sólido blanco. **Rendimiento:** 485 mg (91%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298K):  $\delta$  10.14 (s, 1H, NCHN), 8.60 (ancha, 1H, CH Im), 8.26 (m, 3H, CH Ar), 8.20 (m, 1H, CH Ar), 7.97 (ancha, 1H, CH Im), 7.93 (m, 2H, CH Ar), 7.55 (m, 3H, CH Ar), 4.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298 K):  $\delta$  155.7, 146.1 (ambas s, C Ar), 141.6 (s, CH, Ar), 136.4 (s, C Ar), 135.5 (s, NCHN), 130.2, 128.9, 126.9 (todas s, CH Ar), 124.8 (s, CH Im), 120.9 (s, CH Ar), 119.0 (s, CH Im), 112.2 (s, CH Ar), 36.3 (s,  $\text{CH}_3$ ).



### Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con 2,2'-bipiridina: Preparación

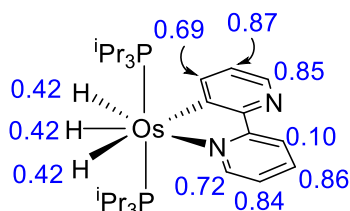
de  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}_4\text{N}-(\text{C}_5\text{H}_3\text{N-py})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**2**). Una mezcla del complejo **1** (200 mg, 0.387 mmol) y 2,2'-bipiridina (79 mg, 0.503

mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas, obteniéndose una disolución naranja oscura. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente a vacío, dando como resultado un residuo naranja. A este residuo se le añadió metanol (4 mL) y tras enfriar a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas se obtuvieron cristales de color naranja oscuro. **Rendimiento:** 218 mg (84%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{OsP}_2$ : C, 50.28; H, 7.84; N, 4.19; encontrado: C, 50.79; H, 8.01; N, 4.10. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{OsP}$   $[\text{M}]^+$ : 671.3297; encontrado: 671.3293. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{Os-H})$  2158 (d). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  9.43 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ , 1H, py), 8.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 1H, py activada), 8.64 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 1H, py), 8.40 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 1H, py activada), 7.01 (m, 1H, py), 6.76 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ , 1H, py activada), 6.30 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 1H, py), 1.77 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.91 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 12.6$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.92 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 12.2$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.53 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.28 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 193 K, región de campo alto)  $\delta$  -5.94 (m, 1H, Os-H), -10.87 (m, 1H, Os-H), -12.07 (m, 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  178.7 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 6.7$ , Os-C py activada), 167.2 (s, C py), 161.9 (s, C py activada), 158.5 (s, CH py), 152.5, 140.8 (ambas s, CH py activada), 133.5, 123.7 (ambas s, CH, py), 121.9 (s, CH py activada), 121.8 (s, CH, py), 27.5 (vt,  $N = 24.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.0, 19.8 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  20.0 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 213 K):  $57 \pm 6$  (-6.01 ppm);  $39 \pm 4$  (-10.82 ppm);  $76 \pm 6$  (-12.12 ppm).



### Preparación de $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1-d**). A una mezcla de $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$

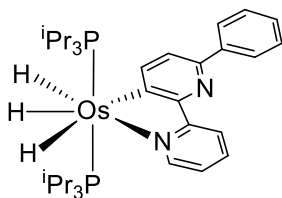
(400 mg, 0.68 mmol) y  $\text{Na}[\text{BD}_4]$  (284.6 mg, 6.8 mmol) en benceno- $d_6$  (3 mL) se añadió lentamente metanol- $d_4$  (1 mL) hasta que cesó la evolución de hidrógeno, obteniéndose una suspensión de color blanco. Los disolventes se evaporaron a vacío dando lugar a un residuo blanco, al cual se le añadió benceno- $d_6$  y la suspensión resultante se filtró a través de Celita. La disolución obtenida se concentró hasta aproximadamente 0.5 mL y se añadió metanol- $d_4$ , dando como resultado un sólido blanco que fue decantado y secado a vacío. **Rendimiento:** 309 mg (86%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  1.78 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 13.7$ , 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -9.91 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 8.8$ , 0.68H, correspondiente a un 10% de producto no deuterado, OsH). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  57.7 (s). **RMN de  $^2\text{H}$**  (46.07 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  -9.86 (señal ancha).



### Reacción de $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1-d**) con 2,2'-bipiridina. La

reacción de este sustrato con **1-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción con **1**, partiendo de **1-d** (50 mg, 0.095 mmol), 2,2'-bipiridina (14.5 mg, 0.095 mmol) y tolueno- $d_8$  (1 mL) y precipitando con pentano. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del producto resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.47 (s, 0.28H, py), 8.78 (s, 0.31H, py activada), 8.76 (s, 0.90H, py) 8.51 (s, 0.14H, py activada), 7.01 (s, 0.13H, py), 6.82 (s, 0.16H, py activada), 6.30 (s, 0.15H, py), 1.75 (s, 0.93H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.87 (m, 7.98H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.53 (señal ancha, 1.2H, Os-H), -12.27 (señal ancha, 0.55H, Os-H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,

$C_6H_6$ , 298 K):  $\delta$  9.48, 8.78, 8.53, 7.20, 7.02, 6.83, 6.71, 6.34, 1.72, 0.85, -8.39, -12.14 (todas singletes anchos).



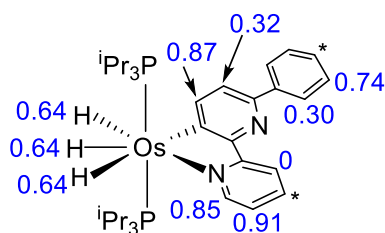
**Reacción de  $OsH_6(PiPr_3)_2$  (1) con 6-fenil-2,2'-bipiridina:**

**Preparación de  $OsH_3\{\kappa^2-C,N-[C_5(Ph)H_2N-py]\}(PiPr_3)_2$  (3).**

Una mezcla de **1** (250 mg, 0.484 mmol) y 6-fenil-2,2'-bipiridina (112 mg, 0.484 mmol) en tolueno (10 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la disolución naranja resultante se filtró a través de Celita y el disolvente se evaporó a vacío hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de metanol (3 mL) causó la precipitación de un sólido naranja, que fue lavado con metanol (4 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 270 mg (75%). **Análisis Elemental** calculado para  $C_{34}H_{56}N_2OsP_2$ : C, 54.81; H, 7.58; N, 3.76; encontrado: C, 54.42; H, 7.59; N, 3.72. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{34}H_{57}N_2OsP_2$   $[M + H]^+$ : 747.3608; encontrado: 747.3632. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Os-H)$  1962 (d). **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  9.49 (d,  $^3J_{H-H} = 5.8$ , 1H, CH py), 8.89 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, CH py activada), 8.80 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.8$ ,  $^4J_{H-H} = 1.6$ , 1H, CH py), 8.44 (dd,  $^3J_{H-H} = 8.0$ ,  $^4J_{H-H} = 1.3$ , 2H, CH Ph), 7.48 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, CH py activada), 7.34 (t,  $^3J_{H-H} = 8.0$ ,  $^4J_{H-H} = 1.3$ , 2H, CH Ph), 7.23 (m, 1H, CH Ph), 7.08 (t,  $^3J_{H-H} = 7.8$ ,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, CH py), 6.34 (ddd,  $^3J_{H-H} = 7.4$ ,  $^3J_{H-H} = 5.8$ ,  $^4J_{H-H} = 1.6$ , 1H, CH py), 1.82 (m, 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.97 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.8$ ,  $N = 12.4$ , 18H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.91 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.8$ ,  $N = 12.4$ , 18H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -8.41 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.18 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz, tolueno- $d_8$ , 183 K, región de campo alto):  $\delta$  -6.27 (dt,  $^2J_{H-H} = 42.1$ ,  $^2J_{H-P} = 14.7$ , 1H, Os-H), -11.30 (ddt,  $^2J_{H-H} = 42.1$ ,  $^2J_{H-H} = 12.3$ ,  $^2J_{H-P} = 12.7$ , 1H, Os-H), -12.53 (m, 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.45 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  178.7 (t,  $^2J_{C-P} = 6.6$ , Os-C py activada), 166.8 (s, C py), 161.3 (s, C py activada), 158.4 (s, CH py), 153.1 (s, CH py activada), 147.2 (s, C py), 141.6 (s, C Ph), 133.3 (s, CH py),

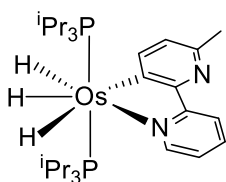


128.5, 127.1, 125.9 (todas s, CH Ph), 121.8, 121.8, (ambas s, CH py), 119.9 (s, CH, py activada), 27.3 (vt,  $N = 24.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.8, 19.6 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  20.6 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 400 MHz, tolueno- $d_8$ , 203 K):  $45 \pm 5$  (-6.26 ppm);  $44 \pm 4$  (-11.31 ppm);  $124 \pm 12$  (-12.52).



**Reacción de  $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1-d**) con 6-fenil-2,2'-bipiridina.** La reacción de este sustrato con **1-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción con **1**, partiendo de **1-d** (50 mg, 0.095 mmol), 6-fenil-2,2'-

bipiridina (22.2 mg, 0.095 mmol), y tolueno- $d_8$  (1 mL) y precipitando con pentano. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del producto resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo. No se pudo determinar la de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.48 (s, 0.15H, CH py), 8.87 (s, 0.13H, CH py activada), 8.69 (s, 1H, CH py), 8.43 (s, 1.40H, CH Ph), 7.48 (s, 0.68H, CH py activada), 7.35 (s, 0.52H, CH Ph), 6.34 (s, 0.09H, CH py) 1.35 (s, 0.59H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.87 (m, 4.31H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.05 (señal ancha, 0.75H, Os-H), -12.27 (señal ancha, 0.33H, Os-H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.42, 8.98, 8.16, 6.53, 1.75, 0.97, -8.39, -12.05 (todas singletes anchos).

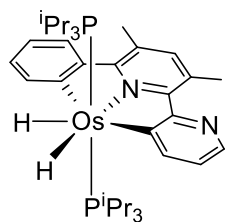


### Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con 6-metil-2,2'-bipiridina:

#### Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}_5\text{N}[\text{C}_5(\text{Me})\text{H}_2\text{N-py}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**4**). Una

mezcla de **1** (200 mg, 0.387 mmol) y 6-metil-2,2'-bipiridina (79  $\mu\text{L}$ ,

0.503 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas, obteniéndose una suspensión de color naranja oscuro. Después de enfriar la reacción a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, dando como resultado un residuo naranja. La adición de metanol frío (3 mL) causó la precipitación de un sólido naranja que se lavó con metanol (2 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 226.8 mg (86%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{OsP}_2$ : C, 51.00; H, 7.97; N, 4.10; encontrado: C, 51.18; H, 8.33; N, 4.04. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{OsP}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]: 685.3451; encontrado: 685.3433. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Os-H})$  2117 (d). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.49 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ , 1H, CH py), 8.76 (m, 2H, py + Mepy), 7.01 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.31$ , 1H, CH py), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, CH Mepy), 6.30 (m, 1H, CH py), 2.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.97 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 12.9$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.92 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 12.7$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.49 (señal ancha, 2H, OsH), -12.23 (señal ancha, 1H, OsH). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 193 K, región de campo alto):  $\delta$  -5.92 (m, 1H, Os-H), -10.84 (m, 1H, Os-H), -12.12 (tt,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 15.2$ , 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  173.8 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 6.8$ , Os-C Mepy), 167.3 (s, C py), 161.0 (s, C Mepy), 158.6 (s, CH py), 153.1 (s, CH Mepy), 148.0 (s, C Mepy), 133.3 (s, CH, py), 123.7 (s, CH Mepy), 121.8, 121.7 (ambas s, CH py), 27.6 (vt,  $N = 24.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.1 y 19.8 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  20.3 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 213 K):  $89 \pm 9$  (-12.16); los valores de  $T_1(\text{min})$  de las resonancias a -5.92 ppm y -10.84 ppm no pudieron ser calculados debido a su anchura.



### Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (1) con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-

### bipiridina: Preparación de $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C},\text{N},\text{C}-[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{Me})_2\text{py}-$

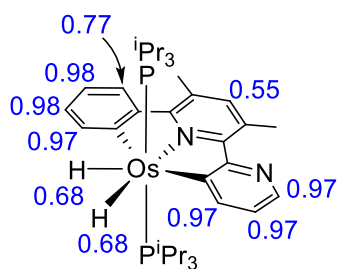
### $\text{C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (5). Una disolución de 1 (100 mg, 0.193 mmol) y

3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina (50.4 mg, 0.193 mmol) en

tolueno (5 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita, y se concentró hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de metanol (4 mL) causó la precipitación de un sólido naranja que fue lavado con metanol (3 x 2 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 126 mg (84%).

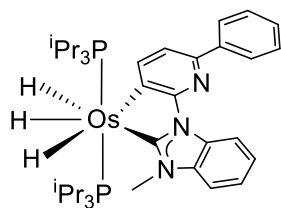
**Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{OsP}_2$ : C, 56.08; H, 7.58; N, 3.63; encontrado: C, 56.45; H, 7.49; N, 4.09. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{OsP}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: 773.3765; encontrado: 773.3759. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Os-H})$  2190 (d).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.52 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ , 1H, py), 8.46 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ , 1H, py), 8.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 1H, Ph), 8.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ , 1H, Ph), 7.07 (m, 2H, Ph), 6.89 (s, 1H,  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 6.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ , 1H, py), 3.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.82 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 12.0$ , 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.36 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.4$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 14.4$ , 1H, Os-H), -8.66 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.4$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 14.4$ , 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  178.7 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$ , Os-C Ph), 171.8 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 6.8$ , Os-C py), 167.9 (s, C py), 164.2 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 161.6 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 151.0, (s, CH py), 148.9, (s, C Ph), 146.2 (s, CH Ph), 145.0 (s, CH  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 140.2 (s, CH py), 128.0 (s, CH py), 125.2 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 122.9 (s, CH py), 119.4 (s, CH Ph), 26.8 (vt,  $N = 24.2$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.3, 22.1 (ambas s,  $\text{CH}_3$ ), 19.3, 19.2 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). Dos resonancias, una asignada a un carbono cuaternario del grupo  $\text{Me}_2\text{py}$  y otra correspondiente a un átomo de carbono CH del anillo piridínico están enmascaradas bajo la señal correspondiente al disolvente. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  -0.8 (s).



### Reacción de $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1-d**) con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina.

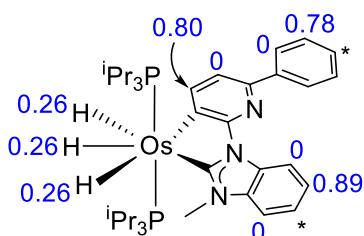
La reacción de este sustrato con **1-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción con **1**, partiendo de **1-d** (40 mg, 0.076 mmol), 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina (20 mg, 0.076 mmol), y tolueno- $d_8$  (1 mL) y precipitando con pentano. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del producto resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.51 (s, 0.03H, py), 8.45 (s, 0.03H, py), 8.40 (s, 0.03H, Ph), 8.07 (s, 0.23H, Ph), 7.07 (s, 0.04H, Ph), 6.88 (s, 0.45H,  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 6.69 (s, 0.03H, py), 3.15 (s, 0.95H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 1.46H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 0.19H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.75 (señal ancha, 1.08H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.43 (m, 0.31 H, Os-H), -8.72 (m, 0.34. H, Os-H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.73, 8.36, 7.42, 7.32, 6.98, 3.34, 2.17, 0.99, -8.07, -8.37 (todas singletes anchos).



### Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-bencimidazolio: Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[MeBzim-C}_5(\text{Ph})\text{H}_2\text{N}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**6**).

Una mezcla de **1** (100 mg, 0.193 mmol) y tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-bencimidazolio (79 mg, 0.212 mmol) en tolueno (5 mL) se calentó a reflujo durante 4 horas en presencia de 10 equivalentes de trietilamina (270  $\mu\text{L}$ , 1.93 mmol). La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita, y la disolución obtenida se concentró a vacío hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de metanol causó la precipitación de un sólido blanco que se lavó con metanol (4 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 62 mg (40%). **Análisis Elemental**

calculado para  $C_{37}H_{59}N_3OsP_2$ : C, 55.68; H, 7.45; N, 5.26; encontrado: C, 55.62; H, 6.88; N, 5.43. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{37}H_{59}N_3OsP_2$  [ $M^+ + H$ ]: 798.3843; encontrado: 798.3865. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Os-H)$  2073 (d). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  9.50 (d,  $^3J_{H-H} = 7.9$ , 1H, BzIm), 8.69 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 1H, py), 8.35 (m, 2H, Ph), 7.30 (m, 3H, py + Ph), 7.16 (m, 2H, BzIm + Ph), 7.08 (m, 1H, BzIm), 6.89 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, BzIm), 3.90 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.74 (m, 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.92 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.5$ ,  $N = 12.5$ , 18H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.80 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.5$ ,  $N = 12.5$ , 18H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -8.37 (señal ancha, 1H, Os-H), -9.89 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz, tolueno- $d_8$ , región de campo alto, 223 K):  $\delta$  -8.32 (tt,  $^2J_{H-H} = 7.1$ ,  $^2J_{H-P} = 16.7$ , 1H, Os-H), -9.81 (dt,  $^2J_{H-H} = 7.1$ ,  $^2J_{H-P} = 13.7$ , 2H, Os-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.48 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  201.8 (t,  $^2J_{C-P} = 5.5$ , Os-C BzIm), 163.2 (s, C py), 154.2 (s, CH py), 150.3 (t,  $^2J_{C-P} = 6.7$ , Os-C py), 147.2 (s, C py), 142.0 (s, C Ph), 137.2, 133.9 (ambas s, C BzIm), 128.9, 127.2, 126.2 (todas s, CH Ph), 122.8 (s, CH BzIm), 122.2 (s, CH BzIm), 116.6 (s, CH py), 113.8, 108.7 (ambas s, CH BzIm), 35.7 (s,  $CH_3$ ), 28.0 (vt,  $N = 25.2$  Hz,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.8, 19.7 (ambas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.50 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  25.9 (s).  **$T_1(\min)$**  (ms, OsH, 400 MHz, tolueno- $d_8$ , 238 K):  $141 \pm 14$  (-8.32 ppm);  $118 \pm 12$  (-9.81 ppm).

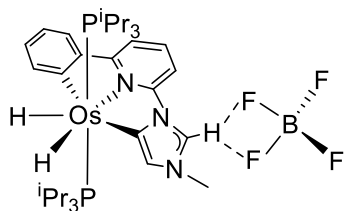


### Reacción de $OsD_6(P^iPr_3)_2$ (**1-d**) con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-bencimidazolio.

La reacción de este sustrato con **1-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción con **1**, partiendo de

**1-d** (50 mg, 0.095 mmol), tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-bencimidazolio (35 mg, 0.095 mmol) y tolueno- $d_8$  (1 mL) y precipitando con dietil éter. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1H$  en  $C_6D_6$  del producto

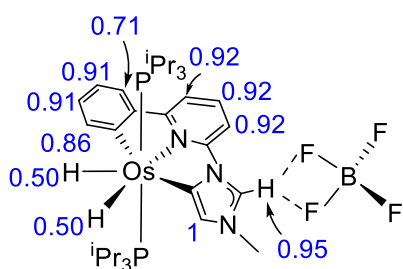
resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo. No se pudo determinar la de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.59 (s, 1H, BzIm), 8.76 (s, 0.20H, py), 8.43 (s, 1.98H, Ph), 7.41 (s, 1H, py), 7.31 (s, 0.43H, Ph), 7.05 (s, 0.11H, BzIm), 6.92 (s, 0.94H, BzIm), 3.89 (s, 2.94H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (señal ancha, 1.29H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.84 (señal ancha, 9.8H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.36 (señal ancha, 0.70H, Os-H), -9.91 (señal ancha, 1.52H, Os-H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.83, 7.46, 7.30, 7.17, 1.82, 0.94, -9.52 (todas singletes anchos).



**Reacción de  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio: Preparación de  $[\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,C-(MeIm-py-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (7).**

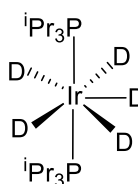
Una mezcla de **1** (200 mg, 0.387 mmol) y tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio (125 mg, 0.387 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 48 h. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente obteniéndose un sólido de color naranja amarillento que se dejó decantar, se lavó con dietil éter (4 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 194 mg (60%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{N}_3\text{OsP}_2$ : C, 47.53; H, 6.77; N, 5.04; encontrado: C, 47.21; H, 6.95; N, 4.93. **HRMS** (electrospray  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{OsP}_2$   $[\text{M} - \text{H}]^+$ : 748.3560; encontrado: 748.3589. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Os-H})$  1905 (d),  $\nu(\text{BF}_4)$  1055 (mf). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  9.60 (s, 1H, im), 8.02 (m, 1H, Ph), 7.84 (m, 3H, py), 7.80 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 1H, Ph), 7.07-6.95 (m, 2H, Ph), 6.55 (s, 1H, im), 4.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.93 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.80 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ ,  $N = 12.9$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.75 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 12.6$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -7.51 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} =$

24.1,  $^2J_{\text{H-P}} = 14.7$ , 1H, Os-H), -8.34 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 24.1$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 13.5$ , 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  174.0 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.5$ , Os-C Ph), 166.8 (s, C py), 155.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.5$ , Os-C im), 151.0 (s, C py), 146.1 (s, CH Ph), 145.4 (s, C Ph), 138.2 (s, CH py), 134.2 (s, CH im, deducido del espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), 131.1 (s, CH Ph), 127.6 (s, CH im), 126.0, 120.8 (ambas s, CH Ph), 115.0, 105.7 (ambas s, CH py), 36.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 26.5 (vt,  $N = 25.5$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0, 18.9 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  0.4 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.38 Hz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -151.9 (s). La coordinación atípica del resto NHC se confirmó mediante un experimento NOE.



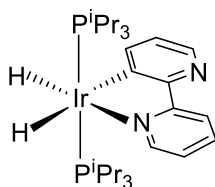
**Reacción de  $\text{OsD}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1-d**) con tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-imidazolio.** La reacción de este sustrato con **1-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la

reacción con **1**, partiendo de **1-d** (50 mg, 0.095 mmol), tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1H-imidazolio (30 mg, 0.095 mmol) y tolueno- $d_8$  (1 mL) y precipitando con dietil éter. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del producto resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  9.67 (s, 0.05H, NHCN), 8.13 (s, 0.29H, CH Ph), 7.89 (s, 0.24H, CH py), 7.82 (s, 0.14H, CH Ph), 7.18 (s, 0.17H, CH Ph), 3.97 (s, 0.33H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (m, 1.67H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -7.55 (señal ancha, 0.5H, Os-H), -8.37 (señal ancha, 0.5H, Os-H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.04, 7.91, 7.13, 6.60, 1.92, 0.77 (todas singletes anchos).



**Preparación de IrD<sub>5</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8-d).** A una mezcla de IrHCl<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 mg, 0.68 mmol) y Na[BD<sub>4</sub>] (284.6 mg, 6.8 mmol) en benceno-*d*<sub>6</sub> (3 mL), se añadió metanol-*d*<sub>4</sub> lentamente hasta que cesó la evolución de hidrógeno,

obteniéndose una suspensión de color blanco. Los disolventes se evaporaron a vacío dando lugar a un residuo blanco, al cual se le añadió benceno-*d*<sub>6</sub> y la suspensión resultante se filtró a través de Celita. La disolución obtenida se concentró hasta aproximadamente 0.5 mL y se añadió metanol-*d*<sub>4</sub> dando como resultado un sólido blanco que fue decantado y secado a vacío. **Rendimiento:** 298 mg (84%). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 1.72 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, *N* = 13.7, 36H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -10.85 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.4, 0.27H, correspondiente a un 5% de producto no deuterado, Ir-H). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 45.7 (s). **RMN de <sup>2</sup>H** (46.07 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 298 K): δ -10.78 (señal ancha).

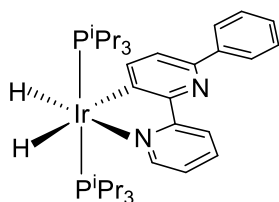


**Reacción de IrH<sub>5</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8) con 2,2'-bipiridina: Preparación de IrH<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-C,*N*-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N-py)}(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (9).** Una mezcla de **8** (200 mg, 0.386 mmol) y 2,2'-bipiridina (603 mg, 3.863 mmol) en tolueno (8

mL) se calentó a reflujo durante 14 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente la disolución de color amarillo oscuro resultante, se filtró a través de Celita y el disolvente de evaporó a vacío, dando como resultado un residuo amarillento que se extrajo en pentano (4 x 10 mL). La disolución amarilla se concentró hasta aproximadamente 3 mL para obtener un sólido amarillo, que se lavó con pentano (6 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 72 mg (28%). Aunque la reacción es cuantitativa, el compuesto se aisló con un rendimiento bajo debido a su alta solubilidad en pentano. **Análisis Elemental** calculado para C<sub>28</sub>H<sub>51</sub>IrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 50.20; H, 7.67; N, 4.18; encontrado: C, 50.22; H, 7.63; N, 4.19. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>IrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 671.3231; encontrado 671.3228. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(Ir-H) 2211 (m), 1997 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz,



C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  9.09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ , 1H, CH py), 8.78 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ , 1H, CH py), 8.56 (m, 2H, CH py activada), 7.11 (m, 1H, CH py), 6.90 (m, 1H, CH py activada), 6.38 (m, 1H, CH py), 1.93 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 13.5$ , 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ ,  $N = 13.6$ , 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -12.48 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.9$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 20.0$ , 1H, Ir-H), -21.13 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.9$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 18.5$ , 1H, Ir -H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.45 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  168.8 (s, C py), 168.6 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$ , Ir-C py activada), 165.9 (s, C py activada), 157.6 (s, CH, py), 150.7, 141.6, (ambas s, CH, py activada), 134.6 (s, CH, py), 123.4 (s, CH, py activada), 122.15 (s, CH py), 26.8 (vt,  $N = 27.4$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.1, 19.7 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  26.1 (s).



#### Reacción de IrH<sub>5</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8**) con 6-fenil-2,2'-bipiridina:

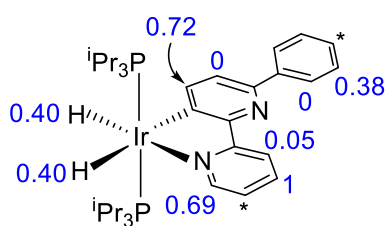
#### Preparación de IrH<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -C,N-[C<sub>5</sub>(Ph)H<sub>2</sub>N-py]}(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**10**).

Una mezcla de **8** (200 mg, 0.386 mmol) y 6-fenil-2,2'-bipiridina (90.0 mg, 0.386 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas. Pasado ese tiempo, la disolución amarilla oscura resultante se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita y el disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un residuo amarillento. La adición de pentano (4 mL) causó la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con pentano (6 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 216 mg (75%). **Análisis Elemental** calculado para C<sub>34</sub>H<sub>55</sub>IrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 54.74; H, 7.43; N, 3.75; encontrado: C, 54.76; H, 7.45; N, 3.76. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>34</sub>H<sub>56</sub>IrN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 747.3544; encontrado: 747.3549. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (Ir-H) 2192 (m), 1918 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  9.11 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ , 1H, CH py), 8.81 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ , 1H, CH py), 8.64 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 1H, CH py activada), 8.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, CH Ph), 7.54 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 1H, CH

py activada), 7.35 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, CH Ph), 7.21 (m, 1H, CH py), 7.16 (m, 1H, CH Ph), 6.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ , 1H, CH py), 1.93 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.99 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 13.5$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $N = 13.0$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -12.39 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.8$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 20.0$ , 1H, Ir-H), -21.11 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.8$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 18.5$ , 1H, Ir-H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.45 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  168.7 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.2$ , C-Ir py activada), 168.6 (s, C py activada), 165.6 (s, C py activada), 157.7 (s, CH py), 151.7 (s, CH py activada), 148.3 (s, C py), 142.1 (s, C Ph), 134.6 (s, CH py), 128.8, 127.5, 126.3 (todas s, CH Ph), 122.4 (s, CH py), 122.3 (s, CH py), 119.9 (s, CH py activada), 26.9 (vt,  $N = 27.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.1, 19.7 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  26.5 (s).

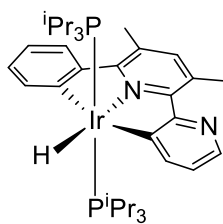


**Reacción de  $\text{IrD}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**8-d**) con 6-fenil-2,2'-bipiridina.** La reacción de este sustrato con **8-d** se llevó a cabo en las mismas condiciones que la reacción con **8**, partiendo de **8-d** (50 mg, 0.095 mmol), 6-fenil-2,2'-

bipiridina (22 mg, 0.095 mmol) y tolueno- $d_8$  (1 mL) y se precipitó con pentano. La integración de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del producto resultante nos permitió determinar la incorporación de deuterio en cada una de ellas (mostrada en azul en el dibujo. No se pudo determinar la de las posiciones marcadas con un asterisco debido a que las resonancias están enmascaradas bajo la señal del disolvente). Para ello se añadió 1,4-dioxano (0.25 equiv) como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.11 (m, 0.31H, CH py), 8.82 (m, 1H, CH py), 8.63 (m, 0.28H, CH py activada), 8.46 (m, 2H, CH Ph), 7.55 (m, 1H, CH py activada), 7.35 (m, 1.20H, CH Ph), 1.89 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.94 (m, 8.58H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -12.39 (m, 0.65H, Os-H), -21.11 (m, 0.56H, Os-H).

**RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.10, 8.63, 7.23, 6.43, 0.88, -12.37, -21.04 (todas singletes anchos).

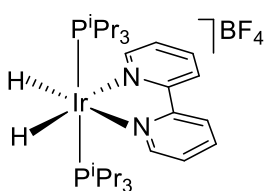


**Reacción de  $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (8) con 3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-**

**bipiridina: Preparación de  $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},\text{N},\text{C}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{Me})_2\text{py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (11).** Una disolución de **8** (200 mg, 0.386 mmol) y

3,5-dimetil-6-fenil-2,2'-bipiridina (104 mg, 0.400 mmol) en tolueno

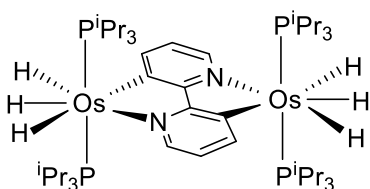
(8 mL) se calentó a reflujo durante 14 horas. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita, y se evaporó el disolvente hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de pentano (10 mL) causó la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 262 mg (88%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{IrP}_2$ : C, 56.01; H, 7.44; N, 3.63; encontrado: C, 56.25; H, 7.43; N, 3.63. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{IrP}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 773.3701; encontrado: 773.3679. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ir-H})$  2188 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.59 (m, 1H, py), 8.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 1H, py), 8.16 (m, 1H, Ph), 8.06 (m, 1H, Ph), 7.19 (m, 2H, Ph), 7.00 (s, 1H,  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 6.84 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ , 1H, py), 3.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (m, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88 (m, 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -16.01 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 20.0$ , 1H, Ir-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  172.2 (s, C py), 166.6 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.1$ , Ir-C Ph), 164.5 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 161.7 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 160.3 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.0$ , Ir-C py), 152.4 (s, C Ph), 147.9 (s, CH py), 145.1 (s, CH  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 142.3 (s, CH Ph), 172.2 (s, CH py), 129.2 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 127.9 (s, CH Ph), 126.5 (s, C  $\text{Me}_2\text{py}$ ), 122.3 (s, CH py), 120.3 (s, CH Ph), 26.2 (vt,  $N = 27.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.9, 21.7 (ambas s,  $\text{CH}_3$ ), 19.0, 18.9 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  3.5 (s).



**Reacción de  $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C},\text{N}-(\text{C}_5\text{H}_3\text{N-py})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (9) con MeOH:**

**Formación de  $[\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N},\text{N}-(\text{bipy})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (12).** Una mezcla de **9** (50 mg, 0.075 mmol) y  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  (10 mg, 0.09 mmol)

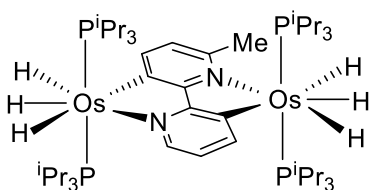
en metanol (8 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después de ese tiempo, el disolvente se evaporó a vacío hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de dietil éter causó la precipitación de un sólido amarillo pálido, que se lavó con dietil éter ( $2 \times 3$  mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 42 mg (74%). **Análisis Elemental** calculado para  $C_{28}H_{52}BF_4IrN_2P_2$ : C, 44.39; H, 6.92; N, 3.70; encontrado: C, 44.38; H, 6.92; N, 3.72. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{28}H_{52}IrN_2P_2$   $[M]^+$ : 671.3231; encontrado: 671.3223. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Ir-H)$  2212 (m), 2158 (m),  $\nu(BF_4)$  1046 (f). **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  9.09 (d,  $^3J_{H-H} = 6.0$ , 2H, CH py), 8.43 (d,  $^3J_{H-H} = 7.9$ , 2H, CH py), 8.09 (t,  $^3J_{H-H} = 7.9$ , 2H, CH py), 7.47 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.0$ ,  $^3J_{H-H} = 7.9$ , 2H, CH py), 1.95 (m, 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.95 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.8$ ,  $N = 14.0$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -21.35 (t,  $^2J_{H-P} = 17.2$ , 2H, Ir-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.45 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  157.5 (s, C py), 155.9, 138.0, 127.5, 124.8 (todas s, CH py), 26.2 (vt,  $N = 27.9$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.7 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  24.0 (s). **RMN de  $^{19}F\{^1H\}$**  (282.38 Hz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  -153.1 (s).



**Preparación de  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[ \kappa^2-C,N-[C_5H_3N-C_5H_3N]-N,C-\kappa^2]\}OsH_3(P^iPr_3)_2$  (13).** Este compuesto se puede sintetizar a través de dos métodos. *Método a:* Una

mezcla de **1** (77 mg, 0.149 mmol) y  $OsH_3\{\kappa^2-C,N-[C_5H_3N-py]\}(P^iPr_3)_2$  (**2**, 100 mg, 0.149 mmol) en tolueno (6 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente, y el disolvente se evaporó a vacío. La adición de metanol (4 mL) causó la precipitación de un sólido naranja pálido que se lavó con metanol (3 x 3 mL), y se secó a vacío. **Rendimiento:** 131 mg (74%). *Método b:* Una mezcla de **1** (150 mg, 0.29 mmol) y 2,2'-bipiridina (23 mg, 0.145 mmol) en tolueno (6 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Se utilizó un procedimiento

análogo al descrito en el método a para aislar el complejo. **Rendimiento:** 133 mg (78 %). **Análisis Elemental** calculado para:  $C_{46}H_{96}N_2Os_2P_4$ : C, 46.76; H, 8.19; N, 2.37; encontrado: C, 46.76; H 8.29; N, 2.31. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Os-H)$  1985, 2102 (d). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  8.80 (d,  $^3J_{H-H} = 5.4$ , 2H, py), 8.30 (d,  $^3J_{H-H} = 7.3$ , 2H, py), 6.29 (m, 2H, py), 1.89 (m, 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.02 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.6$ ,  $N = 13.0$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.99 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.7$ ,  $N = 13.4$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -9.12 (señal ancha, 4H, Os-H), -12.30 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , región de campo alto, 223 K):  $\delta$  -5.92 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.13 (señal ancha, 4H, Os-H). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.50 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  23.1 (s).  $T_1(\text{min})$  (ms, OsH. 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 223 K):  $54 \pm 5$  (-5.92 ppm);  $97 \pm 10$  (-12.13). Su baja solubilidad impidió registrar el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ .

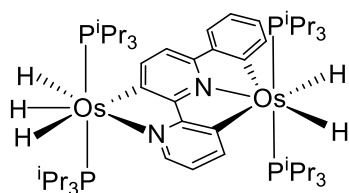


**Preparación de  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[kappa^2-C,N-[C_5H_2MeN-C_5H_3N]-N,C-kappa^2]\}OsH_3(P^iPr_3)_2$  (14).** Este compuesto se puede sintetizar a través de dos métodos. *Método a:* Una

mezcla de **1** (76 mg, 0.146 mmol) y  $OsH_3\{kappa^2-C,N-[C_5(Me)H_2N-py]\}(P^iPr_3)_2$  (**4**, 100 mg, 0.146 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas, dando como resultado una suspensión de color naranja oscura. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente a vacío, obteniéndose un residuo naranja. La adición de metanol frío (3 mL) causó la precipitación de un sólido naranja que se lavó con metanol frío (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 136 mg (78%) *Método b:* Una mezcla de **1** (100 mg, 0.194 mmol) y 6-metil-2,2'-bipiridina (14.7  $\mu$ L, 0.095 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Se utilizó un procedimiento análogo al descrito en el método a para aislar el complejo.

**Rendimiento:** 96 mg (83%). **Análisis Elemental** calculado para  $C_{47}H_{98}N_2Os_2P_4$ : C,

47.21; H, 8.26; N, 2.34; encontrado: C, 47.31; H, 7.96; N, 2.34. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{47}H_{98}N_2Os_2P_4 [M]^+$ : 1198.5905; encontrado: 1198.5911. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Os-H)$  1978 (d). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  8.85 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.0$ , py), 8.32 (d,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, Me-py), 8.21 (d,  $^3J_{H-H} = 7.1$ , 1H, py), 6.62 (d,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, Me-py), 6.25 (m, 1H, py), 2.91 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.93 (m, 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.04 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.5$ ,  $N = 13.3$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.09-0.92 (m, 72H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -9.21 (señal ancha, 4H, Os-H), -12.26 (señal ancha, 1H, Os-H), -13.17 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  173.9 (t,  $^2J_{C-P} = 6.8$ , Os-C py), 173.7 (s, C Me-py), 173.6 (s, C py), 168.9 (t,  $^2J_{C-P} = 6.2$ , Os-C Me-py), 153.8 (s, CH Me-py), 150.9 (s, CH py), 150.0 (s, CH py), 149.9 (s, C Me-py), 122.0 (s, CH py), 121.4 (s, CH Me-py), 33.3 (s,  $CH_3$ ), 28.3 (vt,  $N = 23.0$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 28.2 (vt,  $N = 23.2$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 20.6, 20.5 y 20.4 (todas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.50 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  22.7 (s), 21.4 (s).  **$T_1(\min)$**  (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 213 K):  $57 \pm 6$  (-6.01 ppm);  $67 \pm 7$  (-9.10 ppm);  $57 \pm 6$  (-12.16 ppm);  $48 \pm 5$  (-13.10 ppm).

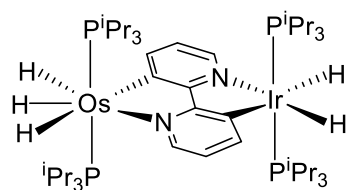


**Preparación de  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[ \kappa^2-C,N-[C_5H_3N-C_5(C_6H_4)H_2N]-C,N,C-\kappa^3]\}OsH_2(P^iPr_3)_2$  (15).** Este complejo se puede sintetizar a través de dos métodos.

**Método a:** Una mezcla de **1** (66 mg, 0.128 mmol) y  $OsH_3\{\kappa^2-C,N-[C_5(Ph)H_2N-py]\}(P^iPr_3)_2$  (**3**, 96 mg, 0.128 mmol) en tolueno (3 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas, dando como resultado una suspensión naranja oscura. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un residuo naranja. La adición de metanol frío causó la precipitación de un sólido naranja que se lavó con metanol (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 122 mg (76%)

**Método b:** Una mezcla de **1** (150 mg, 0.290 mmol) y 6-fenil-2,2'-bipiridina (33.7 mg,

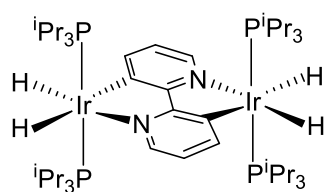
0.145 mmol) en tolueno (5 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Se utilizó un procedimiento análogo al descrito en el método a para aislar el complejo. **Rendimiento:** 147.5 mg (81%). Análisis calculado para  $C_{52}H_{98}N_2Os_2P_4$ : C, 49.74; H, 7.87; N, 2.23; encontrado: C, 49.48; H, 7.72; N, 2.14. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{52}H_{97}N_2Os_2P_4$   $[M - H]^+$ : 1255.5826; encontrado: 1255.5451. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Os-H)$  2141, 2106 (d). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  8.63 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.5$ , py), 8.14 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, py central), 7.83 (d,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, py), 7.78 (d,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, Ph), 7.51 (d,  $^3J_{H-H} = 7.6$ , 1H, Ph), 7.10 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, py central), 6.80 (t,  $^3J_{H-H} = 7.4$ , 1H, Ph), 6.63 (t,  $^3J_{H-H} = 7.2$ , 1H, Ph), 6.21 (t,  $^3J_{H-H} = 5.6$ , 1H, py), 1.97 (m, 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.97 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.4$ ,  $N = 13$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.81 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.4$ ,  $N = 12.2$ , 36H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -8.48 (dt,  $^2J_{H-H} = 15.1$ ,  $^2J_{H-P} = 11.3$ , 1H, Os-H), -9.19 (dt,  $^2J_{H-H} = 17.2$ ,  $^2J_{H-P} = 11.3$ , 1H, Os-H), -9.49 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.47 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 203 K, región de campo alto):  $\delta$  -6.23 (señal ancha, 1H, Os-H), -8.48 (dt,  $^2J_{H-H} = 16.8$ ,  $^2J_{H-P} = 14.2$ , 1H, Os-H), -9.22 (dt,  $^2J_{H-H} = 16.9$ ,  $^2J_{H-P} = 10.8$ , 1H, Os-H), -12.57 (señal ancha, 1H, Os-H), -12.89 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.48 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  175.2 (s, C py), 170.9 (s, C py central), 169.9 (t,  $^2J_{C-P} = 8.3$ , Os-C Ph), 168.0 (t,  $^2J_{C-P} = 6.1$ , Os-C py central), 165.5 (t,  $^2J_{C-P} = 8.5$ , Os-C py), 156.7 (s, C py central), 151.9 (s, CH py central), 150.3 (s, C Ph), 149.9 (s, CH Ph), 149.5 (s, CH py), 146.9 (s, CH Ph), 126.9 (s, CH Ph), 122.4 (s, CH py), 122.2 (s, CH Ph), 119.8 (s, CH Ph), 113.8 (s, CH py central), 28.4 (vt,  $N = 23.4$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 27.0 (vt,  $N = 23.6$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 20.6, 20.3, 19.9 y 19.4 (todas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.50 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  24.1 (s), 1.8 (s).



**Preparación de  $(P^iPr_3)_2H_3Os\{\mu-[ \kappa^2-C,N-[C_5H_3N-C_5H_3N]-N,C-\kappa^2]\}IrH_2(P^iPr_3)_2$  (16).** Una mezcla de **8** (100 mg, 0.193 mmol) y  $OsH_3\{\kappa^2-C,N-(C_5H_3N-py)\}(P^iPr_3)_2$  (**2**)

(129 mg, 0.193 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita, y el disolvente se evaporó a vacío. La adición de pentano (5 mL) causó la precipitación de un sólido naranja, que se lavó con pentano ( $3 \times 2$  mL), y se secó a vacío. **Rendimiento:** 155 mg (68%). **Análisis Elemental** calculado para  $C_{46}H_{95}IrN_2OsP_4$ : C, 46.72; H, 8.10; N, 2.37; encontrado: C, 46.72; H, 8.12; N, 2.36. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{46}H_{94}IrN_2OsP_4$   $[M - H]^+$ : 1183.5585; encontrado: 1183.5529. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Ir-H)$  2141 (m),  $\nu(Os-H)$  2102 (m), 1988 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  8.93 (d,  $^3J_{H-H} = 5.5$ , 1H, CH py), 8.47 (m, 2H, CH py), 8.11 (d,  $^3J_{H-H} = 7.3$ , 1H, CH py), 6.38 (m, 2H, CH py), 2.04 (m, 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.93 (m, 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.05 (m, 72H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -8.98 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.24 (señal ancha, 1H, Os-H), -13.05 (dt,  $^2J_{H-H} = 4.1$ ,  $^2J_{H-P} = 21.4$ , 1H, Ir-H), -22.16 (dt,  $^2J_{H-H} = 4.1$ ,  $^2J_{H-P} = 19.3$ , 1H, Ir -H). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 223 K, región de campo alto):  $\delta$  -5.80 (señal ancha, 1H, Os-H), -12.10 (señal ancha, 2H, Os-H), -12.93 (señal ancha t,  $^2J_{H-P} = 18.9$ , 1H, Ir-H), -21.93 (dt,  $^2J_{H-H} = 3.6$ ,  $^2J_{H-P} = 18.9$ , 1H, Ir-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.48 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  176.1, 174.0 (ambas s, C py), 173.4 (t,  $^2J_{C-P} = 6.4$ , Os-C), 163.2 (t,  $^2J_{C-P} = 6.2$ , Ir-C), 152.1, 150.1, 150.0, 147.7, 122.2, 122.1 (todas s, CH py), 28.0 (vt,  $N = 23.3$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 27.4 (vt,  $N = 26.8$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 20.4, 20.3, 20.3, 20.1 (todas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (161.99 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  30.3 (s, Ir-P), 22.4 (s, Os-P).  **$T_1(\min)$**  (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 243 K):  $66 \pm 7$  (-12.15 ppm), el valor de  $T_1(\min)$  de la resonancia a -5.98 ppm no pudo ser calculado debido a su anchura.

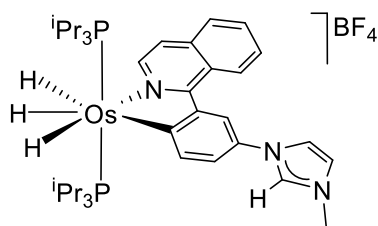




**Preparación de  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Ir}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{-}N,C\text{-}\kappa^2]\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (17).** Este complejo se puede sintetizar

a través de dos métodos. *Método a:* Una mezcla de **8** (115 mg, 0.224 mmol) e  $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\text{-py}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**9**, 150 mg, 0.224 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Pasado ese tiempo, la disolución amarilla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita y el disolvente se evaporó a vacío. La adición de pentano (5 mL) causó la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 5 mL), y se secó a vacío. **Rendimiento:** 225 mg (85%). *Método b:* Una mezcla de **8** (200 mg, 0.386 mmol) y 2,2'-bipiridina (30 mg, 0.193 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 16 horas. Se utilizó un procedimiento análogo al descrito en el método a para aislar el complejo.

**Rendimiento:** 204 mg (89%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{94}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{P}_4$ : C, 46.68; H, 8.01; N, 2.37; encontrado: C, 46.83; H, 8.18; N, 2.36. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{93}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{P}_4$   $[\text{M} - \text{H}]^+$ : 1183.5542; encontrado: 1183.5351. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ir-H})$  2151 (m), 1931 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.57 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ , 2H, CH py), 8.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 2H, CH py), 6.46 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ , 2H, CH py), 2.04 (m, 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.08 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 13.5$ , 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.04 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ ,  $N = 13.1$ , 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -12.93 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.1$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 21.2$ , 1H, Ir-H), -22.0 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 4.1$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 19.3$ , 1H, Ir-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.45 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  177.3 (s, C py), 163.6 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 6.5$ , Ir-C py), 150.8, 148.5, 121.9 (todas s, CH py), 27.4 (vt,  $N = 26.8$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.4, 20.1 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  29.9 (s).



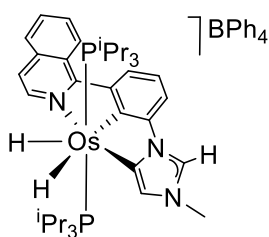
**Reacción de OsH<sub>6</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) con tetrafluoroborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-imidazolio:**

**Preparación de [OsH<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-N,C-(Iq-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-MeIm)}(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (18).**

Una mezcla de **1** (200 mg, 0.387 mmol), tetrafluoroborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-imidazolio (145 mg, 0.387 mmol), y trietilamina (809 μL, 5.805 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 24 horas, dando como resultado una suspensión de color rojo. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un residuo rojo. Una pequeña cantidad de este residuo se disolvió en diclorometano y su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró la formación del compuesto **18** en un 82%. La adición de pentano (3 mL) causó la precipitación de un sólido rojo pálido que se lavó con pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 250 mg (73%). **Análisis Elemental** calculado para C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub>: C, 50.16; H, 6.83; N, 4.74; encontrado: C, 49.78; H, 6.73; N, 4.97. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 800.3951; encontrado: 800.3874. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(Os-H) 1975 (d), ν(BF<sub>4</sub>) 1016 (mf). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 9.49-6.87 (12H, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>), 4.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0, *N* = 12.4, 36H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -8.25 (señal ancha, 2H, Os-H), -11.97 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, región de campo alto, 193 K): δ -6.19 (señal ancha, 1H Os-H), -10.71 (señal ancha, 1H, Os-H), -12.10 (señal ancha, 1H Os-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 199.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.8, Os-C Ph), 164.6 (s, C), 152.9, 148.1 (ambas s, CH), 146.1 (s, C), 135.4 (s, CH), 134.6 (s, C), 129.6, 128.5 (ambas s, CH), 127.3 (s, C), 127.2, 126.7 (ambas s, CH), 125.6 (s, C), 124.3, 123.2, 122.1, 119.6, 119.4 (todas, CH), 37.0 (s, CH<sub>3</sub>), 26.6 (vt, *N* = 24.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0, 19.7 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 22.1

(s). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -153.7 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $32 \pm 3$  (-6.19 ppm);  $32 \pm 3$  (-10.71 ppm);  $85 \pm 8$  (-12.10 ppm).

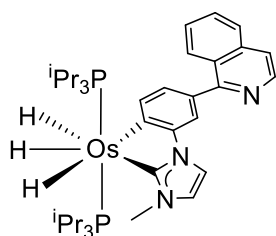
**Reacción de  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1**) con tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-imidazolio: Preparación de  $[\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-N,C,C-(Iq-C}_6\text{H}_3\text{-MeIm)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BPh}_4$  (**19**) y  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[MeIm-C}_6\text{H}_3(\text{Iq})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**20**).** Una mezcla de **1** (200 mg, 0.387 mmol), tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-imidazolio (330 mg, 0.503 mmol), y trietilamina (809  $\mu\text{L}$ , 5.805 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 24 horas dando como resultado una suspensión de color marrón oscura. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío obteniéndose un residuo marrón. Una pequeña cantidad de ese residuo se disolvió en diclorometano y su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró la formación de **19** y **20** en relación 73:27. El residuo marrón se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, tolueno/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 100:0 a 0:100). Se eluyeron dos bandas, una roja (**19**) y una amarilla (**20**), y tras evaporar los disolventes se obtuvieron un residuo amarillo y otro rojo. La adición de pentano (3 mL) a cada uno de ellos, causó la precipitación de un sólido amarillo o rojo respectivamente, que se lavaron con pentano (2 x 4 mL) y se secaron a vacío. **Rendimiento de 19** (compuesto rojo): 246 mg (57%). **Rendimiento de 20** (compuesto amarillo): 28 mg (9%).



**Datos de 19: Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{BN}_3\text{OsP}_2$ : C, 65.63; H, 7.04; N, 3.76; encontrado: C, 65.22; H, 6.92; N, 4.01. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{OsP}_2$   $[\text{M}]^+$ : 798.3701; encontrado: 798.3717. **IR**

( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Os-H})$  2034 (d). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  9.13-6.30 (31

H, 11H C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub> y 20H BPh<sub>4</sub>), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.80 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7, N = 13.0, 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.69 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5, N = 13.0, 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -4.54 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, región de campo alto, 193 K): δ -5.72 (sistema de espín AB, Δν = 2678, J<sub>A-B</sub> = 135, 2H, OsH). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 192.4 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.9, Os-C Ph), 167.2 (s, C), 164.5 (q, J<sub>C-B</sub> = 49.1, C BPh<sub>4</sub>), 153.2 (s, CH), 144.9 (s, C), 143.3 (s, C), 140.2 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.3, Os-C im), 136.3 (s, CH BPh<sub>4</sub>), 135.6 (s, C), 135.5, 131.0, 128.7, 127.5, 127.3, 126.9 (todas s, CH), 126.2 (q, J<sub>C-B</sub> = 2.1, CH BPh<sub>4</sub>), 124.1 (s, CH), 122.2 (s, CH BPh<sub>4</sub>), 121.3, 121.2, 111.8 (todas s, CH), 35.8 (s, CH<sub>3</sub>), 26.2 (vt, N = 25.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.0, 18.9 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 3.4 (s). **T<sub>1</sub>** (ms, OsH, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 183 K): 279 ± 28 (-5.72 ppm).



**Datos de 20: Análisis Elemental** calculado para C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub>:

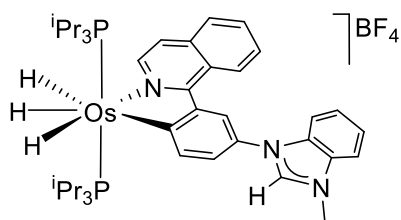
C, 55.68; H, 7.45; N, 5.27; encontrado: C, 55.47; H, 7.18; N,

5.32. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub>

[M]<sup>+</sup>: 796.3604; encontrado: 796.3561. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(Os-H) 2033

(d). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.54-6.94 (11H, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>), 3.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.97 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3, N = 12.4, 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4, N = 12.6, 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -8.77 (señal ancha, 1H, Os-H), -10.41 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, región de campo alto, 183 K): δ -8.90 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 15.7, 1H Os-H), -10.38 (señal ancha, 1H Os-H), -10.78 (señal ancha, 1H Os-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 190.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.9, Os-C im), 162.8 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.6, Os-C Ph), 162.7, 147.7 (ambas s, C), 147.3, 142.6 (ambas s, CH), 137.5, 130.2 (ambas s, C), 129.9, 128.7 (ambas s, CH), 127.3 (s, C), 127.1, 126.9, 125.8, 120.9, 118.8, 114.7, 111.3 (todas s, CH), 39.8 (s, CH<sub>3</sub>), 28.2 (vt, N

= 24.4, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.9, 19.8 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 24.7 (s). **T<sub>1</sub>(min)** (ms, OsH, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K): 70 ± 7 (-8.79 ppm); 75 ± 7 (-10.47 ppm).



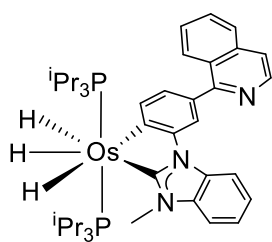
**Reacción de OsH<sub>6</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) con tetrafluoroborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbencimidazolio: Preparación de OsH<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-N,C-(1q-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-MeBzIm)}(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (21).** Una mezcla de **1**

(200 mg, 0.387 mmol), tetrafluoroborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metilbencimidazolio (164 mg, 0.387 mmol), y trietilamina (809 µL, 5.805 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 24 horas, obteniéndose una suspensión granate. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, dando como resultado un residuo granate. Una pequeña cantidad de ese residuo, se disolvió en diclorometano y su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró la formación de **21** en un 82%. La adición de dietil éter (3 mL) causó la precipitación de un sólido granate que se lavó con dietil éter (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 265 mg (73%).

**Análisis Elemental** calculado para C<sub>41</sub>H<sub>62</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub>: C, 52.61; H, 6.68; N, 4.49; encontrado: C, 52.72; H, 7.03; N, 4.72. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para: C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub> [M - 2H]: 848.3865; encontrado: 848.3874. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(BF<sub>4</sub>) 1019 (mf).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 9.54-6.94 (14H, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>), 4.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, N = 12.3, 36H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -8.23 (señal ancha, 2H, Os-H), -11.90 (señal ancha, 1H, Os-H). **RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, región de campo alto, 203 K): δ -6.19 (señal ancha, 1H, Os-H), -10.54 (señal ancha, 1H, Os-H), -11.99 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 9.9, 1H, Os-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 199.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.5, Os-C), 164.9 (s, C), 152.9 (s, CH), 148.2 (s, CH), 146.5 (s, C), 141.5 (s, CH), 135.4, 132.9, 132.5 (todas s, C), 129.8, 128.5, 127.9, 127.8

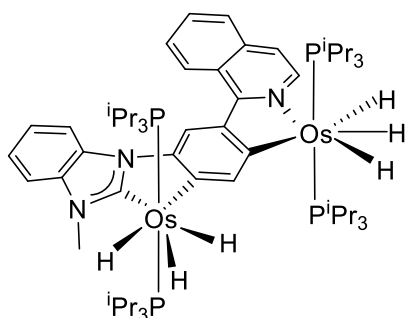
(todas s, CH), 127.4 (s, C), 127.1 (s, CH), 126.4 (s, CH), 122.9 (s, C), 122.2, 119.5, 114.2, 113.3 (todas s, CH), 34.0 (s, CH<sub>3</sub>), 27.8 (vt,  $N = 24.3$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.1, 19.8 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  21.9 (s). **RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (282.38 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  -151.4 (s). **T<sub>1</sub>(min)** (ms, OsH, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $61 \pm 6$  (-8.24 ppm);  $33 \pm 3$  (-11.90 ppm).



**Reacción de OsH<sub>6</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) con tetrafenilborato de 1-(3-(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-bencimidazolio: Preparación de OsH<sub>3</sub>{ $\kappa^2$ -C,C-[MeBzIm-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Iq)]}(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (22).** Una mezcla de **1** (200 mg, 0.387 mmol), tetrafenilborato 1-(3-

(isoquinolin-1-ilo)fenil)-3-metil-bencimidazolio (330 mg, 0.503 mmol) y trietilamina (809  $\mu$ L, 5.805 mmol) en tolueno (8 mL) se calentó a reflujo durante 24 horas, obteniéndose una suspensión de color marrón oscura. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, dando como resultado un residuo marrón. Una pequeña cantidad de ese residuo se disolvió en diclorometano y su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró la formación de **22** en un 78%. El residuo marrón se purificó mediante cromatografía flash de columna (gel de sílice, tolueno), separando una banda amarilla. Tras evaporar el disolvente y añadir pentano (3 mL) se obtuvo un sólido amarillo, que se lavó con pentano (2  $\times$  4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 141 mg (43%). **Análisis Elemental** calculado para C<sub>41</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub>: C, 58.06; H, 7.25; N, 4.95; encontrado: C, 58.31; H, 7.16; N, 5.35. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>OsP<sub>2</sub> [M - H]<sup>+</sup>: 848.3879; encontrado: 848.3874. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (Os-H) 1904 (d). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  8.61-7.05 (13H, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>), 4.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.90 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0,  $N = 12.6$ , 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.90 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0,  $N = 12.6$ , 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -8.40 (señal ancha, 1H, Os-H), -9.97 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, región de campo alto, 233

K):  $\delta$  -8.43 (tt,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 17.4$ , 1H, Os-H), -10.02 (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 14.0$ , 2H, Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  206.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5.8$ , Os-C), 162.5 (s, C), 161.9 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5.6$ , Os-C), 148.6 (s, C), 147.0 (s, CH), 142.3 (s, CH), 137.3, 137.1, 133.1, 130.2 (todas s, C), 129.5, 128.2 (ambas s, CH), 126.9 (s, C), 126.7, 126.6, 125.1, 121.6, 121.1, 118.4, 113.1, 110.0, 109.1 (todas s, CH), 36.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 27.9 (vt,  $N = 24.8$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4, 19.3 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  26.1 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $59 \pm 6$  (-8.45 ppm);  $66 \pm 7$  (-10.02 ppm).



#### Reacción del complejo **22** con $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**):

#### Preparación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_3\text{Os}\{\mu\text{-}[\kappa^2\text{-N,C-[Iq-C}_6\text{H}_2\text{-MeBzIm]-C,C-}\kappa^2]\}\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**23**). Una

disolución de los complejos **1** (79 mg, 0.153 mmol) y **22** (130 mg, 0.153 mmol) en tolueno (5 mL) se

calentó a reflujo durante 24 horas, obteniéndose una suspensión granate. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, dando como resultado un residuo granate. Una pequeña cantidad de ese residuo se disolvió en diclorometano y su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró la formación de **23** en un 90%. La adición de metanol (3 mL) causó la precipitación de un sólido granate que se lavó con metanol (3 x 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 166 mg (80%). **Análisis Elemental** calculado para  $\text{C}_{59}\text{H}_{105}\text{N}_3\text{Os}_2\text{P}_4$ : C, 52.07; H, 7.78; N, 3.09; encontrado: C, 52.13; H, 7.56; N, 3.03. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{59}\text{H}_{105}\text{N}_3\text{Os}_2\text{P}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1360.5830; encontrado: 1360.5691. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Os-H})$  1989 (d), 1880 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.57-6.67 (12H,  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (m, 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.14 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 12.6$ , 36H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ),

1.04 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 12.6$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.96 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 12.6$ , 18H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -8.02 (señal ancha, 1H, Os-H), -10.13 (señal ancha, 3H, Os-H), -11.24 (señal ancha, 2H, Os-H). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz, tolueno- $d_8$ , región de campo alto, 203 K):  $\delta$  -6.23 (señal ancha, 1H Os-H), -8.05 (señal ancha, 1H Os-H), -10.05 (señal ancha, 2H Os-H), -11.04 (señal ancha, 2H Os-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  204.9 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5.7$ , Os-C BzIm), 186.5 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 6.1$ , Os-C Ph), 168.5 (s, C), 166.6 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5.9$ , Os-C Ph), 164.4 (s, CH), 153.2 (s, CH), 143.4 (s, C), 137.7 (s, C), 137.7 (s, C), 137.2 (s, CH), 136.2 (s, C), 135.9 (s, CH), 133.4 (s, C), 126.8, 125.9, 122.1, 120.9, 115.4, 115.1, 110.3, 109.2 (todas s, CH), 36.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 28.1 (vt,  $N = 24.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.4 (vt,  $N = 23.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.0, 20.2, 20.0, 19.9 (todas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  26.7 (s), 22.6 (s).  **$T_1(\text{min})$**  (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- $d_8$ , 248 K):  $88 \pm 8$  (-6.23 ppm);  $115 \pm 11$  (-8.05 ppm),  $96 \pm 10$  (-10.05 ppm),  $88 \pm 8$  (-11.04 ppm).

## P.E.6 Procedimientos catalíticos

**Procedimiento general para la deshidrogenación catalítica de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina.** Una disolución del catalizador (**18**, **19**, **21** o **22**, 0.0082 mmol; **23**, 0.0041 mmol) y 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (0.12 mmol) en *p*-xileno (1 mL) se introdujo en un Schlenk equipado con un refrigerante y un borboteador de aceite de vaselina. La mezcla se calentó a 140 °C durante 48 horas. Pasado ese tiempo se enfrió la mezcla a temperatura ambiente, y se determinó el progreso de la reacción por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent 4890D con detector de ionización de llama equipado con una columna HP-5 (30 m x 0.32 mm, con un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ ). Las condiciones del horno empleadas fueron las siguientes:



temperatura inicial 80 °C (1 min), rampa de 10 °C/min hasta 220 °C (2 min). Las reacciones se llevaron a cabo por duplicado. La identidad de los productos obtenidos fue confirmada mediante comparación de los tiempos de retención con muestras puras, así como mediante espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases. Para ello se utilizó un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N equipado con una columna Zebron ZB-5HT Inferno (30 m x 0.25 mm, espesor de película de 0.25 µm) conectado a un detector de masas Agilent 5973.

**Procedimiento general para la deshidrogenación catalítica de alcoholes.** Una disolución del catalizador (**18**, **19**, **21** o **22**, 0.0082 mmol; **23**, 0.0041 mmol) y el alcohol correspondiente (0.19 mmol) en tolueno (1 mL) se introdujo en un Schlenk equipado con un refrigerante y un borboteador de aceite de vaselina. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 24 horas. Pasado ese tiempo se enfrió la mezcla a temperatura ambiente, y el rendimiento de la reacción se determinó mediante diferentes métodos atendiendo a la naturaleza del alcohol. En el caso de 1-feniletanol, el progreso de la reacción se determinó utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N con detector de llama equipado con una columna HP-Innowax (30 m × 0.25 mm, con un espesor de película de 0.25 µm); las condiciones del horno empleadas fueron las siguientes: temperatura inicial 80 °C (5 min), rampa de 15 °C/min hasta 200 °C (7 min). La formación de acetofenona fue confirmada por comparación de su tiempo de retención con el de una muestra pura, así como mediante espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases. Para el alcohol bencílico y el 1,2-fenilendimetanol, el crudo de la reacción se concentró a vacío hasta obtener un aceite, se añadió 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno y la mezcla se disolvió en CDCl<sub>3</sub> y se registraron

los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , mostrando la formación de benzaldehído y de 1-isobenzofuranona, respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo por duplicado.

## **REFERENCIAS**



1. Ver por ejemplo: (a) Hartwig, J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2–24. (b) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. C–H Bond Activation Enables the Rapid Construction and Late-Stage Diversification of Functional Molecules. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369–375. (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M. C–H Activation Coupling Reactions. En *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; **2017**; pp 1307–1332. (d) Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. C–H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261. (e) Jana, R.; Begama, H. M.; Dinda, E. The emergence of the C–H functionalization strategy in medicinal chemistry and drug discovery. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 10842–10866.
2. Rogge, T.; Kaplaneris, N.; Chatani, N.; Kim, J.; Chang, S.; Punji, B.; Schafer, L. L.; Musaev, D. G.; Wencel-Delord, J.; Roberts, C. A.; Sarpong, R.; Wilson, Z. E.; Brimble, M. A.; Johansson, M. J.; Ackermann, L. C–H Activation. *Nat. Rev. Methods Primers* **2021**, *1*, 43.
3. (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. Comparative reactivities of hydrocarbon carbon-hydrogen bonds with a transition-metal complex. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100. (b) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932. (c) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C–H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823. (d) Xue, X.-S.; Ji, P.; Zhou, B.; Cheng, J.P. The Essential Role of Bond Energetics in C–H Activation/Functionalization. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8622–8648. (e) 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.
4. Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Understanding and Exploiting C–H Bond Activation. *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
5. (a) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. The  $\sigma$ -CAM Mechanism:  $\sigma$  Complexes as the Basis of  $\sigma$ -Bond Metathesis at Late-Transition-Metal Centers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592. (b) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S.; Weller, A. S. Metathesis by Partner Interchange in  $\sigma$ -Bond Ligands: Expanding Applications of the  $\sigma$ -CAM Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202111462.

6. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Homogeneous catalysis with polyhydride complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9717-9758.
7. (a) G. J. Kubas, Metal Dihydrogen  $\sigma$ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity, Kluwer, New York, **2001**. (b) G. J. Kubas, Metal-dihydrogen and  $\sigma$ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chart-Duncanson model for metal-olefin  $\pi$  bonding *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68. (c) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205. (d) G. J. Kubas, Activation of dihydrogen and coordination of molecular  $H_2$  on transition metals *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33-49.
8. (a) Jessop, P. G.; Morris, R. H., Reactions of transition metal dihydrogen complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284. (b) Jia, G.; Lau, C.-P. Structural, acidity and chemical properties of some dihydrogen/hydride complexes of Group 8 metals with cyclopentadienyl and related ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 83-108. (c) G. J. Kubas, Heterolytic Splitting of H-H, Si-H, and Other  $\sigma$  Bonds on Electrophilic Metal Centers *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 127-177. (d) Morris, R. H. Estimating the Acidity of Transition Metal Hydride and Dihydrogen Complexes by Adding Ligand Acidity Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1948-1959.
9. (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of an Osmium-Elongated Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Novel Bifunctional Compounds with Anphoteric Nature. *Organometallics* **2002**, *21*, 2491-2503. (b). Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of a Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Osmium-Carbyne and -Carbene Derivatives with the Hydridotris(pyrazolyl)borate Ligand. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547-3555. (c) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Amide-Directed Formation of Five-Coordinate Osmium Alkylidenes from Alkynes. *Organometallics* **2016**, *35*, 91-99.
10. Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Tolosa, J. I. Synthesis and Spectroscopic and Theoretical Characterization of the Elongated Dihydrogen Complex  $OsCl_2(\eta^2-H_2)(NH=CPh_2)(P^iPr_3)_2$ . *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5033-5035.
11. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1526-1530.

12. Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Polyhydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077–2091.
13. Heinekey, D. M.; Hinkle, A. S.; Close, J. D. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Iridium Trihydride Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5353–5361.
14. Ver por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577–588. (b) Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Chemistry of bis(dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 381–407. (c) Clapham, S. E.; Hadovic, A.; Morris, R. H. Mechanisms of the H<sub>2</sub>-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237. (d) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation and related reactions catalyzed by iridium pincer complexes *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779. (e) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357–12384. (f) Gunanathan, C.; Milstein, D. Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087.
15. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and  $\sigma$ -Bond Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770–8847.
16. (a) Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H. Synthesis, Reactivity, Molecular Structure, and Catalytic Activity of the Novel Dichlorodihydridoosmium(IV) Complexes OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PR<sub>3</sub> = P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>, PMe<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293. (b) Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Volatron, F. Preparation and Spectroscopic and Theoretical Characterization of the Tetrahydroborate Complex OsH<sub>3</sub>( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3609–3611.
17. Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. Synthesis and Characterization of OsX{NH=C(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}H<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = H, Cl, Br, I): Nature of the H<sub>2</sub> Unit and Its Behavior in Solution. *Organometallics* **1998**, *17*, 4065–4076.

18. Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oñate, E.; Tomàs, J. Reactions of a Hexahydride-Osmium Complex with Aromatic Ketones: C–H Activation versus C–F Activation. *Organometallics* **2001**, *20*, 442–452.
19. Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Triple C–H Activation of a Cycloalkyl Ketone Using an Osmium- Hexahydride Complex. *Organometallics* **2001**, *20*, 2635–2638.
20. Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Activation of C(sp<sup>2</sup>)–H and Reduction of C=E (E = CH, N) Bonds with an Osmium-Hexahydride Complex: Influence of E on the Behavior of RCH=E-py Substrates. *Organometallics* **2004**, *23*, 3627–3639.
21. Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Coordination and Rupture of Methyl C(sp<sup>3</sup>)–H Bonds in Osmium-Polyhydride Complexes with  $\delta$  Agostic Interaction. *Organometallics* **2007**, *26*, 5140–5152.
22. Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Anion of the Salt Used on the Coordination Mode of an N-Heterocyclic Carbene Ligand to Osmium. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556–6563.
23. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. Abnormal and Normal N-Heterocyclic Carbene Osmium Polyhydride Complexes Obtained by Direct Metalation of Imidazolium Salts. *Organometallics* **2008**, *27*, 445–450.
24. Esteruelas, M. A.; Forcén, E.; Oliván, M.; Oñate, E. Aromatic C–H Bond Activation of 2-Methylpyridine Promoted by an Osmium(VI) Complex: Formation of an  $\eta^2$ (N,C)-Pyridyl Derivative. *Organometallics* **2008**, *27*, 6188–6192.
25. Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Aromatic Diosmatricyclic Nitrogen-Containing Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612–11613.
26. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Herrera, A.; Martín-Ortiz, M.; Martínez-Alvarez, R.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A.; Valencia, M. Multiple C–H Bond Activation of Phenyl-Substituted Pyrimidines and Triazines Promoted by an Osmium Polyhydride: Formation of Osmapolycycles with Three, Five, and Eight Fused Rings. *Organometallics* **2010**, *29*, 976–986.



27. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Olivan, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M. Osmium NHC Complexes from Alcohol-Functionalized Imidazoles and Imidazolium Salts. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658–1667.
28. Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Preparation of Half-Sandwich Osmium Complexes by Deprotonation of Aromatic and Pro-aromatic Acids with a Hexahydride Brønsted Base, *Organometallics* **2011**, *30*, 3844–3852.
29. Crespo, O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A. Synthesis and characterisation of [6]-azaosmahelicenes: the first d<sup>4</sup>-heterometallahelicenes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328–5330.
30. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Molina, P.; Oliván, M.; Otón, F.; Sierra, M. A.; Valencia, M. Mono- and dinuclear osmium N,N'-di- and tetraphenylbipyridyls and extended bipyridyls. Synthesis, structure and electrochemistry. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3597–3608.
31. Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Osmium(II)-Bis(dihydrogen) Complexes Containing C<sub>aryl</sub>,C<sub>NHC</sub>-Chelate Ligands: Preparation, Bonding Situation, and Acidity. *Organometallics* **2015**, *34*, 778–789.
32. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lledós, A.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Azole Assisted C–H Bond Activation Promoted by an Osmium-Polyhydride: Discerning between N and NH. *Organometallics* **2015**, *34*, 1898–1910.
33. Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. An Acyl-NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B–H and O–H Bond Activation. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902–3908.
34. Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. 2-Azetidinones as Precursors of Pincer Ligands: Preparation, Structure, and Spectroscopic Properties of CC'N-Osmium Complexes. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 10998–11006.
35. Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Oñate, E. Osmium-Mediated Direct C–H Bond Activation at the 8-Position of Quinolines. *Organometallics* **2016**, *35*, 1597–1600.

36. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. A Capped Octahedral  $\text{MHC}_6$  Compound of a Platinum Group Metal. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9106–9110.
37. Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Osmium Hydride Acetylacetonate Complexes and Their Application in Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols and Amines and for the Dehydrogenation of Cyclic Amines. *Organometallics* **2017**, *36*, 2996–3004.
38. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Reduction of Benzonitriles via Osmium–Azavinylidene Intermediates Bearing Nucleophilic and Electrophilic Centers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8673–8684.
39. Valencia, M.; Merinero, A. D.; Lorenzo-Aparicio, C.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Osmium-Promoted  $\sigma$ -Bond Activation Reactions on Nucleosides. *Organometallics* **2020**, *39*, 312–323.
40. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Nicasio, A. I.; Oñate, E. N–H and C–H Bond Activations of an Isoindoline Promoted by Iridium- and Osmium-Polyhydride Complexes: A Noninnocent Bridge Ligand for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2020**, *39*, 2719–2731.
41. Castillo, A.; Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lledós, A.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Sola, E. Thermally Activated Site Exchange and Quantum Exchange Coupling Processes in Unsymmetrical Trihydride Osmium Compounds. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1814–1824.
42. Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. N–H and N–C Bond Activation of Pyrimidinic Nucleobases and Nucleosides Promoted by an Osmium Polyhydride. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975–5984.
43. Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Reactions of an Osmium-Hexahydride Complex with Cytosine, Deoxycytidine, and Cytidine: The Importance of the Minor Tautomers. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522–9528.
44. Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Chelated Assisted Metal-Mediated N–H Bond Activation of  $\beta$ -Lactams: Preparation of Irida-, Rhoda-, Osma-, and Ruthenatrinems. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820–1833.

45. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E. Metathesis between E–C(sp<sup>n</sup>) and H–C(sp<sup>3</sup>)  $\sigma$ -Bonds (E = Si, Ge; n = 2, 3) on an Osmium-Polyhydride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204081.
46. Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. Mechanistic Insight into the Facilitation of  $\beta$ -Lactam Fragmentation through Metal Assistance. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781–16785.
47. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Redox-Assisted Osmium-Promoted C–C Bond Activation of Alkyl nitriles. *Organometallics* **2018**, *37*, 2014–2017.
48. Buil, M. L.; Cabeza, J. A.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Laglera-Gándara, C. J.; Nicasio, A. I.; Oñate, E. Alternative Conceptual Approach to the Design of Bifunctional Catalysts: An Osmium Germylene System for the Dehydrogenation of Formic Acid. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16860–16870.
49. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Evidence for a Bis(Elongated  $\sigma$ )-Dihydrideborate Coordinated to Osmium. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4482–4491.
50. Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. CCC-Pincer-NHC Osmium Complexes: New Types of Blue-Green Emissive Neutral Compounds for Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Organometallics* **2014**, *33*, 5582–5596.
51. 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.
52. Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Preparation of Phosphorescent Osmium(IV) Complexes with N,N',C and C,N,C'-Pincer Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1848–1859.
53. Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Lezáun, V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Bite Angle of Dianionic C,N,C'-Pincer

Ligands on the Chemical and Photophysical Properties of Iridium(III) and Osmium(IV) Hydride Complexes. *Organometallics* **2019**, 38, 3707–3718.

54. Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of a Hexahydride-Osmium Complex with Aldehydes: Double C–H $\alpha$  Activation-Decarbonylation and Single C–H $\alpha$  Activation-Hydroxylation Tandem Processes and Catalytic Tishchenko Reactions. *Organometallics* **2004**, 23, 1340–1348.

55. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. Stoichiometric and Catalytic Deuteration of Pyridine and Methylpyridines by H/D Exchange with Benzene-*d*<sub>6</sub> Promoted by an Unsaturated Osmium Tetrahydride Species. *Organometallics* **2009**, 28, 3700–3709.

56. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Osmium-Promoted Transformation of Alkyl Nitriles to Secondary Aliphatic Amines: Scope and Mechanism. *Organometallics* **2020**, 39, 2177–2188.

57. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Dihydroboration of Alkyl Nitriles Catalyzed by an Osmium-Polyhydride: Scope, Kinetics, and Mechanism. *Organometallics* **2020**, 39, 3864–3872.

58. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Hydration of Aliphatic Nitriles Catalyzed by an Osmium Polyhydride: Evidence for an Alternative Mechanism. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 7284–7296.

59. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of an Osmium–Hexahydride Complex with 2-Butyne and 3-Hexyne and Their Performance in the Migratory Hydroboration of Aliphatic Internal Alkynes. *Organometallics* **2022**, 41, 2513–2524.

60. Albrecht, M. Cyclometalation Using d-Block Transition Metals: Fundamental Aspects and Recent Trends. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576–623.

61. (a) Rouquet, G.; Chatani, N. Catalytic Functionalization of C(sp<sup>2</sup>)–H and C(sp<sup>3</sup>)–H Bonds by Using Bidentate Directing Groups. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11726–11743. (b) De Sarkar, S.; Liu, W.; Kozhushkov, S. I.; Ackermann, L. Weakly Coordinating Directing Groups for Ruthenium(II)-Catalyzed C–H Activation. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1461–1479. (c) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Murai, S. Chelation-Assisted Regioselective Catalytic Functionalization of C–H, C–O, C–N and C–F Bonds.

*Synlett* **2014**, 25, 2390–2414. (d) 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.

62. (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. (c) Ahlstrand, D. A.; Polukeev, A. V.; Marcos, R.; Ahlquist, M. S. G.; Wendt, O. F. Csp<sup>3</sup>–H Activation without Chelation Assistance in an Iridium Pincer Complex Forming Cyclometallated Products. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1748–1751.

63. (a) Fu, P.; Liu, P.; Li, X.; Wang, Y.; Wang, S.; Hong, K.; Zhu, W. Cyclic Bipyridine Glycosides from the Marine-Derived Actinomycete *Actinoalloteichus Cyanogriseus* WH1-2216-6. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5948–5951. (b) Qu, X.; Pang, B.; Zhang, Z.; Chen, M.; Wu, Z.; Zhao, Q.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Liu, Y.; Liu, W. Caerulomycins and Collismycins Share a Common Paradigm for 2,2'-Bipyridine Biosynthesis via an Unusual Hybrid Polyketide–Peptide Assembly Logic. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9038–9041. (c) Zhu, Y.; Picard, M.-È.; Zhang, Q.; Barma, J.; Després, X. M.; Mei, X.; Zhang, L.; Duvignaud, J.-B.; Couture, M.; Zhu, W.; Shi, R.; Zhang, C. Flavoenzyme CrmK-Mediated Substrate Recycling in Caerulomycin Biosynthesis. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4867–4874. (d) Chen, M.; Zhang, Y.; Du, Y.; Zhao, Q.; Zhang, Q.; Wu, J.; Liu, W. Enzymatic Competition and Cooperation Branch the Caerulomycin Biosynthetic Pathway toward Different 2,2'-Bipyridine Members. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 5472–5475. (e) Chen, D.; Zhao, Q.; Liu, W. Discovery of Caerulomycin/Collismycin-Type 2,2'-Bipyridine Natural Products in the Genomic Era. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, 46, 459–468. (f) Lee, B.-S.; Kim, E.; Choi, H.; Bae, J.-S. Suppressive Functions of Collismycin C in TGFB $\beta$ -Mediated Septic Responses. *J. Nat. Med.* **2020**, 74, 387–398 (g) Kim, E.; Ku, S.-K.; Yang, S.; Lee, B.-S.; Kim, G. J.; Choi, H.; Bae, J.-S. Collismycin C Reduces HMGB1-Mediated Septic Responses and Improves Survival Rate in Septic Mice. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2021**, 23, 55–72.

64. Smith, A. P.; Fraser, C. L. Bipyridine Ligands. En *Comprehensive Coordination Chemistry II. 2nd ed.*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2003; capítulo 1.1, pp 1–23.

65. Xue, M.; Zhuang, D.-L.; Li, H.; He, P.; Liu, C.; Zhu, J.; Yi, X.-Y. Formation of Iridium(III) Complexes via Selective Activation of the C–H and N–H Bonds of a Dipyridylpyrrole Ligand. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 960–963.
66. (a) Skapski, A. C.; Sutcliffe, V. F.; Young, G. B. “Roll-over” 3-Metallation of Co-Ordinated 2,2'-Bipyridyl in the Thermal Rearrangement of Diary(Bipyridyl)Platinum(II) Complexes: Molecular Structure of  $(\mu\text{-Bidyl})[\text{PtPh}(\text{Bu}^1\text{py})]_2$ . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 609–611. (b) Minghetti, G.; Doppiu, A.; Zucca, A.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Sansoni, M. Palladium(II) and Platinum(II)-C(3)-Substituted 2,2'-Bipyridines. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 992–1000. (c) Doppiu, A.; Minghetti, G.; Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. Unprecedented Behavior of 2,2':6',2''-Terpyridine: Dinuclear Platinum(II) Derivatives with a New N,C<sup>^</sup>C,N Bridging Ligand. *Organometallics* **2001**, *20*, 1148–1152. (d) Zucca, A.; Doppiu, A.; Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Manassero, M. Multiple C–H Bond Activation. Threefold-Deprotonated 6-Phenyl-2,2'-Bipyridine as a Bridging Ligand in Dinuclear Platinum(II) Derivatives. *Organometallics* **2002**, *21*, 783–785. (e) Minghetti, G.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Soro, B.; Zucca, A. Activation of a C–H Bond in a Pyridine Ring. Reaction of 6-Substituted 2,2'-Bipyridines with Methyl and Phenyl Platinum(II) Derivatives: N',C(3)-“Rollover” Cyclometalation. *Organometallics* **2003**, *22*, 4770–4777. (f) Britovsek, G. J. P.; Taylor, R. A.; Sunley, G. J.; Law, D. J.; White, A. J. P. Protonation of Platinum(II) Dialkyl Complexes Containing Ligands with Proximate H–Bonding Substituents. *Organometallics* **2006**, *25*, 2074–2079. (g) Zucca, A.; Petretto, G.L.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Manassero, C.; Minghetti, G. Cyclometalation of 2,2'-Bipyridine. Mono- and Dinuclear C,N Platinum(II) Derivatives. *Organometallics* **2009**, *28*, 2150–2159. (h) Zucca, A.; Cordeschi, D.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Chelucci, G.; Manassero, M. Platinum(II)-Cyclometalated “Roll-over” Complexes with a Chiral Pinene-Derived 2,2'-Bipyridine. *Organometallics* **2011**, *30*, 3064–3074. (i) Crosby, S. H.; Clarkson, G. J.; Rourke, J. P. Reactions of a Platinum(II) Agostic Complex: Decyclometalation, Dicyclometalation, and Solvent-Switchable Formation of a Rollover Complex. *Organometallics* **2011**, *30*, 3603–3609. (j) Zucca, A.; Cordeschi, D.; Maidich, L.; Pilo, M. I.; Masolo, E.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. Agostina; Galli, S. Rollover Cyclometalation with 2-(2'-Pyridyl)Quinoline. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7717–7731. (k) Cocco, F.; Zucca, A.; Stoccoro, S.; Serratrice, M.; Guerri, A.; Cinellu, M. A. Synthesis

and Characterization of Palladium(II) and Platinum(II) Adducts and Cyclometalated Complexes of 6,6'-Dimethoxy-2,2'-Bipyridine: C(sp<sup>3</sup>)-H and C(sp<sup>2</sup>)-H Bond Activations. *Organometallics* **2014**, *33*, 3414–3424.

67. (a) Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Manassero, M.; Sansoni, M. Cyclopalladation of 6-Substituted-2,2'-Bipyridines. Metalation of Unactivated Methyl Groups vs Aromatic C-H Activation. *Organometallics* **2000**, *19*, 4295–4304. (b) Petretto, G. L.; Zucca, A.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Minghetti, G. Step by Step Palladium Mediated Syntheses of New 2-(Pyridin-2-yl)-6-R-Nicotinic Acids and Esters. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 256–259. (c) Petretto, G. L.; Rourke, J. P.; Maidich, L.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Clarkson, G. J.; Zucca, A. Heterobimetallic Rollover Derivatives. *Organometallics* **2012**, *31*, 2971–2977.

68. Cocco, F.; Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Stoccoro, S.; Maiore, L.; Manassero, M. Intramolecular C(sp<sup>2</sup>)-H Bond Activation in 6,6'-Dimethoxy-2,2'-Bipyridine with Gold(III). Crystal and Molecular Structure of the First N',C(3) "Rollover" Cycloaurated Derivative. *Organometallics* **2010**, *29*, 1064–1066.

69. (a) Young, K. J. H.; Yousufuddin, M.; Ess, D. H.; Periana, R. A. Cyclometalation of 6-Phenyl-2,2'-Bipyridine and Iridium: Synthesis, Characterization, and Reactivity Studies. *Organometallics* **2009**, *28*, 3395–3406. (b) Varela, Y.; Ramírez-García, G.; Jimenez-Halla, O. C.; Segovia-Mendoza, M.; Prado-Garcia, H.; Wrobel, K.; Wrobel, K.; Gutiérrez-Granados, S.; Lemini, C.; Serrano, O. A rollover Ir(III) complex of 2-(6-bromopyridin-2-yl)imidazo[1,2-a]pyridine. *New J. Chem.* **2023**, *47*, 5625–5633.

70. (a) Butschke, B.; Schwarz, H. "Rollover" Cyclometalation – Early History, Recent Developments, Mechanistic Insights and Application Aspects. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308–326. (b) Leist, M.; Kerner, C.; Ghoochany, L. T.; Farsadpour, S.; Fizia, A.; Neu, J. P.; Schön, F.; Sun, Y.; Oelkers, B.; Lang, J.; Menges, F.; Niedner-Schatteburg, G.; Salih, K. S. M.; Thiel, W. R. Roll-over cyclometalation: A versatile tool to enhance the catalytic activity of transition metal complexes. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30–43. (c) Zucca, A.; Pilo, M. I. Rollover Cyclometalation as a Valuable Tool for Regioselective C-H Bond Activation and Functionalization. *Molecules* **2021**, *26*, 328.

71. Butschke, B.; Schwarz, H. Mechanistic Study on the Gas-Phase Generation of "Rollover"-Cyclometalated [M(Bipy-H)]<sup>+</sup> (M = Ni, Pd, Pt). *Organometallics* **2010**, *29*, 6002–6011.

72. Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes: structure, Theory and reactivity*, 1<sup>st</sup> ed.; Springer US: New York, 2001.
73. (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. Stabilization of NH Tautomers of Quinolines by Osmium and Ruthenium. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044–13045. (b) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. Understanding the Formation of N–H Tautomers from  $\alpha$ -Substituted Pyridines: Tautomerization of 2-Ethylpyridine Promoted by Osmium. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998–10999. (c) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. Osmium and Ruthenium Complexes Containing an N-Heterocyclic Carbene Ligand Derived from Benzo[H]Quinoline. *Organometallics* **2007**, *26*, 5239–5245. (d) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E.  $C_{\beta}(sp^2)$ –H Bond Activation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Promoted by a Hydride-Elongated Dihydrogen Complex: Formation of Osmafuran Derivatives with Carbene, Carbyne, and NH-Tautomerized  $\alpha$ -Substituted Pyridine Ligands. *Organometallics* **2008**, *27*, 4680–4690. (e) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. NH-Tautomerization of 2-Substituted Pyridines and Quinolines on Osmium and Ruthenium: Determining Factors and Mechanism. *Organometallics* **2008**, *27*, 6236–6244. (f) Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Alkenylation of 2-Methylpyridine via Pyridylidene-Osmium Complexes. *Organometallics* **2012**, *31*, 8618–8626.
74. (a) Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. Iridium(III)-Induced Isomerization of 2-Substituted Pyridines to N-Heterocyclic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060–13061. (b) Wiedemann, S. H.; Lewis, J. C.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. Experimental and Computational Studies on the Mechanism of N-Heterocycle C–H Activation by Rh(I). *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452–2462. (c) Álvarez, E.; Conejero, S.; Lara, P.; López, J. A.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; del Río, D.; Serrano, O.; Carmona, E. Rearrangement of Pyridine to Its 2-Carbene Tautomer Mediated by Iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130–14131. (d) Gribble, M. W.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. Synthesis of a Benzodiazepine-Derived Rhodium NHC Complex by C–H Bond Activation. *Organometallics* **2008**, *27*, 2152–2155. (e) Conejero, S.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Salazar, V.; Carmona, E. Monodentate, N-Heterocyclic Carbene-Type Coordination of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline to Iridium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*,



- 4380–4383. (f) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. NH-Tautomerization of Quinolines and 2-Methylpyridine Promoted by a Hydride-Iridium(III) Complex: Importance of the Hydride Ligand. *Organometallics* **2009**, *28*, 2276–2284. (g) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Alvarez, E.; Carmona, E. Synthesis and Structural Characterization of a Binuclear Iridium Complex with Bridging, Bidentate N-Heterocyclic Carbene Coordination of 2,2':6',2''-Terpyridine. *Chem. Commun.* **2009**, 5561–5563. (h) Álvarez, E.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Carmona, E. Metallacyclic Pyridylidene Structures from Reactions of Terminal Pyridylidenes with Alkenes and Acetylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496–3499.
75. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Trapping of a 12-Valence-Electron Osmium Intermediate. *Organometallics* **2009**, *28*, 4606–4609.
76. Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N.; Tajada, M. A. Synthesis of Hydrido–Vinylidene and Hydrido–Carbyne Osmium Complexes Containing Pyrazole: New Examples of N–H···Y (Y = N, F, Cl) Hydrogen Bonds. *Organometallics* **1999**, *18*, 2953–2960.
77. (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Formation of Dinuclear Iridium Complexes by NHC-Supported C–H Bond Activation. *Organometallics* **2017**, *36*, 699–707. (b) 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.
78. (a) Werner, H.; Schulz, M.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. IrCl<sub>2</sub>H(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as Catalyst Precursor for the Reduction of Unsaturated Substrates. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 261–265. (b) Babón, J. C.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gaona, M. A.; Izquierdo, S.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Vélez, A. Two Synthetic Tools to Deepen the Understanding of the Influence of Stereochemistry on the Properties of Iridium(III) Heteroleptic Emitters, *Inorg. Chem.*, aceptado para su publicación.
79. (a) Kubas, G. J. Metal-dihydrogen and  $\sigma$ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatt-Duncanson model for metal-olefin  $\pi$  bonding. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37–68. (b) Kubas, G. J. Fundamentals of H<sub>2</sub> Binding and

Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H<sub>2</sub> Production and Storage. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205. (c) Morris, R. H. Dihydrogen, dihydride and in between: NMR and structural properties of iron group complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394. (d) Crabtree, R. H. Dihydrogen Complexation. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769. (e) Special issue Metal Hydrides, *Chem. Rev.* **2016**.

80. Kaim, W. Manifestations of Noninnocent Ligand Behavior. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752-9765.

81. (a) Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C. A "Conjugal" Consanguineous Family of Butadiynediyl-Derived Complexes: Synthesis and Electronic Ground States of Neutral, Radical Cationic, and Dicationic Iron/Rhenium C<sub>4</sub> Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9405-9414. (b) Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. Bonding and Electronic Structure in Consanguineous and Conjugal Iron and Rhenium sp Carbon Chain Complexes[MC<sub>4</sub>M']<sup>n+</sup>: Computational Analyses of the Effect of the Metal. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9511-9522. (c) Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. Electronic communication in heterobinuclear organometallic complexes through unsaturated hydrocarbon bridges. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683-724. (d) Aguirre-Etcheverry, P.; O'Hare, D. Electronic Communication through Unsaturated Hydrocarbon Bridges in Homobimetallic Organometallic Complexes. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4839-4864. (e) Halet, J.-F.; Lapinte, C. Charge delocalization vs localization in carbon-rich iron mixed-valence complexes: A subtle interplay between the carbon spacer and the (dppe)Cp\*Fe organometallic electrophore. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1584-1613. (f) Zhang, D.-B.; Wang, J.-Y.; Wen, H.-M.; Chen, Z.-N. Electrochemical, Spectroscopic, and Theoretical Studies on Diethynyl Ligand Bridged Ruthenium Complexes with 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolate. *Organometallics* **2014**, *33*, 4738-4746. (g) Yu, C.-H.; Yang, X.; Ji, X.; Wang, C.-H.; Lai, Q.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V. Redox Communication between Two Diarylamido/Bis(phosphine) (PNP)M Moieties Bridged by Ynediyl Linkers (M = Ni, Pd, Pt). *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10153-10162.

82. (a) Barlow, S.; O'Hare, D. Metal-Metal Interactions in Linked Metallocenes. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637-669. (b) Hildebrandt, A.; Miesel, D.; Lang, H. Electrostatic interactions within mixed-valent compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *371*, 56-66.

83. (a) Forster, R. J.; Keyes, T. E. Tetrazine Bridged Osmium Dimers: Electrochemical vs Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8829-8837. (b) Kaim, W.; Klein, A.; Glöckle, M. Exploration of Mixed-Valence Chemistry: Inventing New Analogues of the Creutz-Taube Ion. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755-763. (c) Ghumaan, S.; Lahiri, G. K. Tuning intermetallic electronic coupling in polyruthenium systems via molecular architecture. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 537-545. (d) Browne, W. R.; Hage, R.; Vos, J. G. Tuning interaction in dinuclear ruthenium complexes: HOMO versus LUMO mediated superexchange through azole and azine bridges. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1653-1668. (e) Sarkar, B.; Patra, S.; Fiedler, J.; Sunoj, R. B.; Janardanan, D.; Lahiri, G. K.; Kaim, W. Mixed-Valent Metals Bridged by a Radical Ligand: Fact or Fiction Based on Structure-Oxidation State Correlations. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3532-3542. (f) Kaim, W.; Sarkar, B. Mixed valency of a 5d element: The osmium example. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1650-1659. (g) Kubiak, C. P. Inorganic Electron Transfer: Sharpening a Fuzzy Border in Mixed Valency and Extending Mixed Valency across Supramolecular Systems. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5663-5676. (h) Hu, Y. X.; Zhang, J.; Zhang, F.; Wang, X.; Yin, J.; Hartl, F.; Liu, S. H. Electronic Properties of Oxidized Cyclometalated Diiridium Complexes: Spin Delocalization Controlled by the Mutual Position of the Iridium Centers. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4567-4575.
84. Gransbury, G. K.; Livesay, B. N.; Janetzki, J. T.; Hay, M. A.; Gable, R. W.; Shores, M. P.; Starikova, A.; Boskovic, C. Understanding the Origin of One- or Two-Step Valence Tautomeric Transitions in Bis(dioxolene)-Bridged Dinuclear Cobalt Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10692-10704.
85. (a) Tsukada, S.; Shibata, Y.; Sakamoto, R.; Kambe, T.; Ozeki, T.; Nishihara, H. Ir<sub>3</sub>Co<sub>6</sub> and Co<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub> Dithiolene Cluster Complexes: Multiple Metal-Metal Bond Formation and Correlation between Structure and Internuclear Electronic Communication. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1228-1230. (b) Vacher, A.; Le Gal, Y.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Devic, T.; Barrière, F.; Lorcy, D. Electronic Communication within Flexible Bisdithiolene Ligands Bridging Molybdenum Centers. *Organometallics* **2019**, *38*, 4399-4408.
86. Begum, N.; Hyder, M. I.; Kabir, S. E.; Hossain, G. M. G.; Nordlander, E.; Rokhsana, D.; Rosenberg, E. Dithiolate Complexes of Manganese and Rhenium: X-ray Structure and Properties of an Unusual Mixed Valence Cluster Mn<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-η<sup>2</sup>-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9887-9894.

87. (a) Sheng, T.; Vahrenkamp, H. Long Range Metal-Metal Interactions Along Fe-NC-Ru-CN-Fe Chains. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1198-1203. (b) Endicott, J. F.; Chen, Y.-J. Electronic coupling between metal ions in cyanide-bridged ground state and excited state mixed valence complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1676-1698. (c) Xiao, Y.; Cheung, A. W.-Y.; Lai, S.-W.; Cheng, S.-C.; Yiu, S.-M.; Leung, C.-F.; Ko, C.-C. Electronic Communication in Luminescent Dicyanorhenate-Bridged Homotrinary Rhenium(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6696-6705.
88. Dowling, N.; Henry, P. M.; Lewis, N. A.; Taube, H. Heteronuclear Mixed-Valence Ions Containing Ruthenium and Ferrocene Centers. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 633-640.
89. (a) Robin M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry: A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247-422. (b) Partheya, M.; Kaupp, M. Quantum-chemical insights into mixed-valence systems: within and beyond the Robin-Day scheme. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5067-5088.
90. (a) Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. The Localized-to-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655-2685 (b) Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the Class II-III transition regime. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 168-184.
91. (a) Allen G. C.; Hush, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 1. Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solution and in the Solid State. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 357-389. (b) Hush, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391-444. (c) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. Current trends and future challenges in the experimental, theoretical and computational analysis of intervalence charge transfer (IVCT) transitions. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 424-440.
92. Winter, R. F.; Half-Wave Potential Splittings  $\Delta E_{1/2}$  as a Measure of Electronic Coupling in Mixed-Valent Systems: Triumphs and Defeats. *Organometallics* **2014**, 33, 4517-4536.
93. (a) Paziresh, S.; Babadi Aghakhanpour, R.; Rashidi, M.; Nabavizadeh, S. M. Simple tuning of the luminescence properties of the double rollover cycloplatinated(II) structure

by halide ligands. *New. J. Chem.* **2018**, 42, 1337-1346. (b) Paziresh, S.; Babadi Aghakhanpour, R.; Fuertes, S.; Sicilia, V.; Niroomand Hosseini, F.; Nabavizadeh, S. M. A double rollover cycloplatinated(II) skeleton: a versatile platform for tuning emission by chelating and non-chelating ancillary ligand systems. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 5713-5724.

94. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Gómez-Gallego, M.; Nicasio, A. I.; Oñate, E.; Santiago, A.; Sierra, M. A. Osmium Catalysts for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Alcohols and Amines: Unusual Coordination Modes of a BPI Anion. *Organometallics* **2018**, 37, 603-617.

95. Ver por ejemplo: (a) Chou, P.-T.; Chi, Y. Osmium- and Ruthenium-Based Phosphorescent Materials: Design, Photophysics, and Utilization in OLED Fabrication. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319-3332. (b) Chi, Y.; Chou, P.-T. Contemporary progresses on neutral, highly emissive Os(II) and Ru(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1421-1431.

96. Ver por ejemplo: (a) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. Lessons learned in tuning the optoelectronic properties of phosphorescent iridium(III) complexes. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 807-826. (b) 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. (c) Lee, S.; Han, W.-S. Cyclometalated Ir(III) complexes towards blue-emissive dopant for organic light-emitting diodes: fundamentals of photophysics and designing strategies. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2396-2422. (d) Bonfiglio, A.; Mauro, M. Phosphorescent *Tris*-Bidentate Ir<sup>III</sup> Complexes with N-Heterocyclic Carbene Scaffolds: Structural Diversity and Optical Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3427-3442.

97. Ver por ejemplo: (a) McGuire, R.; McGuire, M. C.; McMillin, D. R. Platinum(II) polypyridines: A tale of two axes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2574-2583. (b) Li, K.; Ming Tong, G. S.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W. Y.; Ang, W. H.; Kwong, W. L.; Che, C. M. Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1653-1673. (c) Cebrián, C.; Mauro, M. Recent Advances in Phosphorescent Platinum Complexes for Organic Light-emitting Diodes. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1459-1481. (d) Haque, A.; Xu, L.; Al-Balushi, R. A.; Al-Suti, M. K.; Ilmi, R.; Guo, Z.; Khan, M. S.; Wong, W.-Y.; Raithby,

- P. R. Cyclometallated tridentate platinum(II) arylacetylide complexes: old wine in new bottles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5547-5563.
98. D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. A cautionary warning on the use of electrochemical measurements to calculate comproportionation constants for mixed-valence compounds. *Dalton. Trans.* **2004**, 3950-3954.
99. (a) Hartwig, J. F. Regioselectivity of the borylation of alkanes and arenes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002. (b) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Direct C-H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps. *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 12632-12644. (c) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Kinetic Analysis and Sequencing of Si-H and C-H Bond Activation Reactions: Direct Silylation of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119-19131.
100. Cerón-Camacho, R.; Roque-Ramires, M. A.; Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R. Cyclometalated Osmium Compounds and beyond: Synthesis, Properties, Applications. *Molecules* **2021**, *26*, 1563.
101. (a) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478. (b) Crabtree, R. H. Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755-766. (c) Vivancos, Á.; Segarra, C.; Albrecht, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized NHeterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493-9586.
102. (a) Kovacevic, A.; Gründemann, S.; Miecznikowski, J. R.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Counter-ion effects switch ligand binding from C-2 to C-5 in kinetic carbenes formed from an imidazolium salt and IrH<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Chem. Commun.* **2002**, 2580-2581. (b) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Abnormal Ligand Binding and Reversible Ring Hydrogenation in the Reaction of Imidazolium Salts with IrH<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473-10481. (c) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. An Anion-Dependent Switch in

Selectivity Results from a Change of C-H Activation Mechanism in the Reaction of an Imidazolium Salt with  $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299–16311.

103. (a) Peris, E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988–10031. (b) Scattolin, T.; Nolan, S. P. Synthetic Routes to Late Transition Metal-NHC Complexes. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 721–736.

104. (a) Bailey, W. D.; Luconi, L.; Rossin, A.; Yakhvarov, D.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Kemp, R. A.; Giambastiani, G.; Goldberg, K. I. Pyrazole-Based PCN Pincer Complexes of Palladium- (II): Mono- and Dinuclear Hydroxide Complexes and Ligand Rollover C-H Activation. *Organometallics* **2015**, *34*, 3998–4010. (b) Ito, J.; Sugino, K.; Matsushima, S.; Sakaguchi, H.; Iwata, H.; Ishihara, T.; Nishiyama, H. Synthesis of NHC-Oxazoline Pincer Complexes of Rh and Ru and Their Catalytic Activity for Hydrogenation and Conjugate Reduction. *Organometallics* **2016**, *35*, 1885–1894. (c) Yan, J.; Wang, Y.-B.; Zhu, Z.-H.; Li, Y.; Zhu, X.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. Synthesis, Characterization, and Catalytic Studies of Unsymmetrical Chiral NCC Pincer Pd(II) and Ni(II) Complexes Bearing (Imidazoliny)aryl NHC Ligands. *Organometallics* **2018**, *37*, 2325–2334. (d) Luconi, L.; Osipova, E. S.; Giambastiani, G.; Peruzzini, M.; Rossin, A.; Belkova, N. V.; Filippov, O. A.; Titova, E. M.; Pavlov, A. A.; Shubina, E. S. Amine Boranes Dehydrogenation Mediated by an Unsymmetrical Iridium Pincer Hydride: (PCN) vs (PCP) Improved Catalytic Performance. *Organometallics* **2018**, *37*, 3142–3153. (e) Mousa, A. H.; Polukeev, A. V.; Hansson, J.; Wendt, O. F. Carboxylation of the Ni-Me Bond in an Electron-Rich Unsymmetrical PCN Pincer Nickel Complex. *Organometallics* **2020**, *39*, 1553–1560.

105. (a) Ares, R.; López-Torres, M.; Fernández, A.; Pereira, M. T.; Alberdi, G.; Vázquez-García, D.; Fernández, J. J.; Vila, J. M. Functionalized cyclopalladated compounds with bidentate Group 15 donor atom ligands: the crystal and molecular structures of  $[\{\text{Pd}[5-(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NCy}-\text{C}_2\text{N}](\text{Cl})\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PRPPH}_2)]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ),  $[\text{Pd}\{5-(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{NCy}-\text{C}_2\text{N}\}-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P})][\text{PF}_6]$  and  $[\text{Pd}\{5-(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{Cy})-\text{C}_2\text{N}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2\text{-P,As})][\text{PF}_6]$ . *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 76–86. (b) Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. Synthesis and Luminescence of a Charge-Neutral, Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing  $\hat{\text{N}}\hat{\text{C}}\text{N}$ - and  $\hat{\text{C}}\hat{\text{N}}\hat{\text{C}}$  Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513–6515. (c) Blanck, S.; Geisselbrecht, Y.; Kräling, K.; Middel, S.; Mietke, T.; Harms, K.; Essen, L.-O.; Meggers, E. Bioactive cyclometalated

- phthalimides: design, synthesis and kinase inhibition. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9337–9348. (d) Okamura, N.; Maeda, T.; Fujiwara, H.; Soman, A.; Unni, K. N. N.; Ajayaghosh, A.; Yagi, S. Photokinetic study on remarkable excimer phosphorescence from heteroleptic cyclometalated platinum(II) complexes bearing a benzoylated 2-phenylpyridinate ligand. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 542–552.
106. (a) Meijer, M. D.; Kleij, A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. A new homobimetallic arenediyl diplatinum(II) unit as building block for macromolecular synthesis. X-ray crystal structure of  $[\text{C}_6\text{H}_2\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2\text{-1,5-}\{\text{PtCl}(\text{PPh}_3)\}_2\text{-2,4}]$ . *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 166–169. (b) Williams, J. A. G. The coordination chemistry of dipyridylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783–1801.
107. (a) Smith, K.-T.; Tilset, M.; Kuhlman, R.; Caulton, K. G. Reactions of  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{OsH}_6$  Involving Addition of Protons and Removal of Electrons. Characterization of  $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Os}(\text{NCMe})_x\text{H}_y\text{Z}^z$  ( $x = 0, 2, 3$ ;  $y = 1, 2, 3, 4, 7$ ;  $z = 1, 2$ ), Including Dicationic  $>^2\text{-H}_2$  Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9473–9480. (b) Anderson, B. G.; Hoyte, S. A.; Spencer, J. L. Synthesis and Characterization of the Dinuclear Polyhydrides  $[\text{Os}_2\text{H}_7(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_4]^+$  and  $[\text{Os}_2\text{H}_6(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_4]$ . *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7977–7983.
108. Castillo, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Ruiz, N. Dihydrido and Trihydrido Diolefin Complexes Stabilized by the  $\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  Unit: New Examples of Quantum Mechanical Exchange Coupling in Trihydrido Osmium Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9691–9698.
109. (a) Hsieh, C.-H.; Wu, F.-I.; Fan, C.-H.; Huang, M.-J.; Lu, K.-Y.; Chou, P.-Y.; Yang, Y.-H. O.; Wu, S.-H.; Chen, I.-C.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T.; Cheng, C.-H. Design and Synthesis of Iridium Bis(carbene) Complexes for Efficient Blue Electrophosphorescence. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9180–9187. (b) Zanoni, K. P. S.; Kariyazaki, B. K.; Ito, A.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Iha, N. Y. M. BlueGreen Iridium(III) Emitter and Comprehensive Photophysical Elucidation of Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089–4099.
110. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Recent Advances in Synthesis of Molecular Heteroleptic Osmium and Iridium Phosphorescent Emitters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *21*, 4731–4761.



111. Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28–126.
112. La base desprotona el alcohol generando un alcóxido, que se coordina al metal y mediante una reacción de  $\beta$ -eliminación se obtiene un compuesto carbonilo. Ver por ejemplo: (a) Fujita, K.; Yoshida, T.; Imori, Y.; Yamaguchi, R. Dehydrogenative Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Catalyzed by a Cp\*Ir Complex Having a Functional C,N-Chelate Ligand. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2278–2281. (b) Kamitani, M.; Ito, M.; Itazaki, M.; Nakazawa, H. Effective dehydrogenation of 2-pyridylmethanol derivatives catalyzed by an iron complex. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7941–7944. (c) Toyomura, K.; Fujita, K. Synthesis of Coordinatively Unsaturated Iridium Complexes Having Functional 8-Quinololato Ligands: New Catalysts for Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 808–810. (d) Wang, Z.; Pan, B.; Liu, Q.; Yue, E.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Sun, W.-H. Efficient acceptorless dehydrogenation of secondary alcohols to ketones mediated by a PNN-Ru(II) catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1654–1661.
113. (a) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4319–4327. (b) Zhang, J.; Balaraman, E.; Leitus, G.; Milstein, D. Electron-Rich PNP- and PNN-Type Ruthenium(II) Hydrido Borohydride Pincer Complexes. Synthesis, Structure, and Catalytic Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Esters. *Organometallics* **2011**, *30*, 5716–5724. (c) Langer, R.; Fuchs, I.; Vogt, M.; Balaraman, E.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Stepwise Metal-Ligand Cooperation by a Reversible Aromatization/Deconjugation Sequence in Ruthenium Complexes with a Tetradentate Phenanthroline-Based Ligand. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3407–3414. (d) Nguyen, D. H.; Trivelli, X.; Capet, F.; Swesi, Y.; Favre-Régouillon, A.; Vanoye, L.; Dumeignil, F.; Gauvin, R. M. Deeper Mechanistic Insight into Ru Pincer-Mediated Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols: Exchanges, Intermediates, and Deactivation Species. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4719–4734. (e) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Base-Free and Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols Catalyzed by an Iridium Complex Stabilized by a N,N,N-Osmaligand. *Organometallics* **2018**, *37*, 2732–2740.

114. Kauffmann, T.; König, J.; Woltermann, A. Nucleophile Alkylierung und Arylierung des 2,2'-Bipyridyls. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3964-3868.
115. Serrano, E.; Martin, R. Nickel-Catalyzed Reductive Amidation of Unactivated Alkyl Bromides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11207-11211.
116. Li, J.; Wang, Z.; Turner, E. Tridentate platinum(II) complexes. US patent 9,203,039 B2, **2015**.
117. Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker- AXS, Madison, WI, 1996.
118. SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
119. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785- 789. (b) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (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.
120. 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.
121. 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.; S102

Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

122. Andrea, D.; Häußermann, U. M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141.

123. Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, 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 LaAu. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 111-114.

124. (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) Franci, 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.

125. 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.

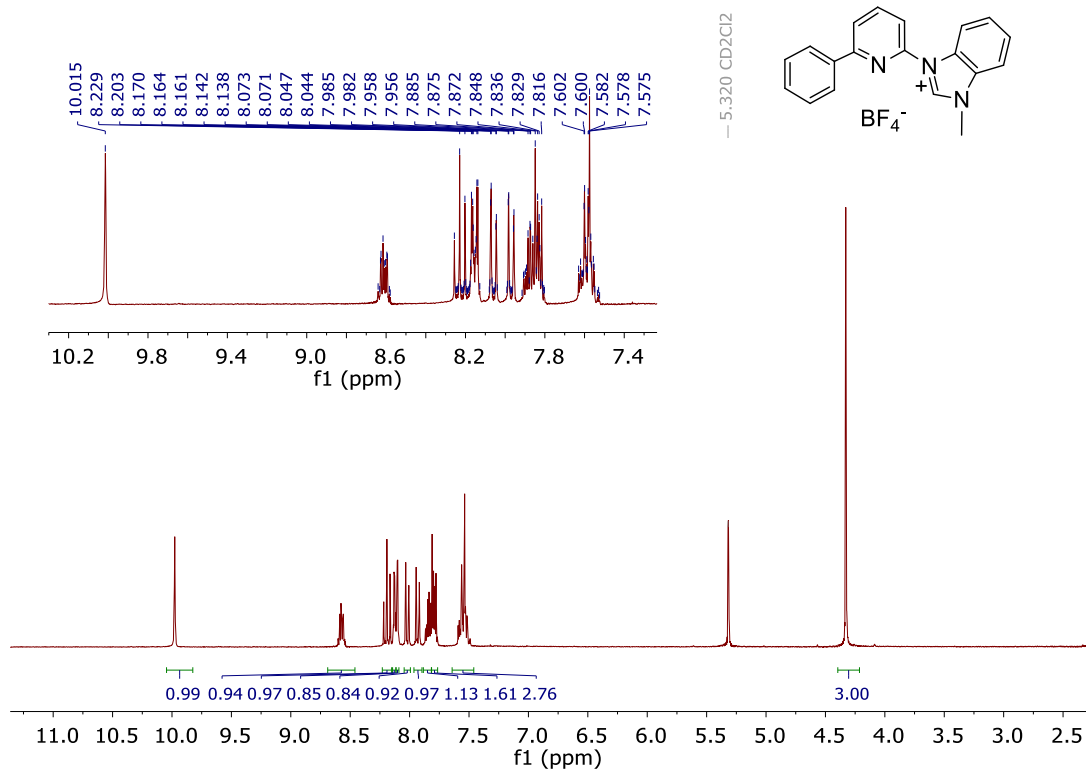
126. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. cclib: A Library for PackageIndependent Computational Chemistry Algorithms. *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 839- 845.



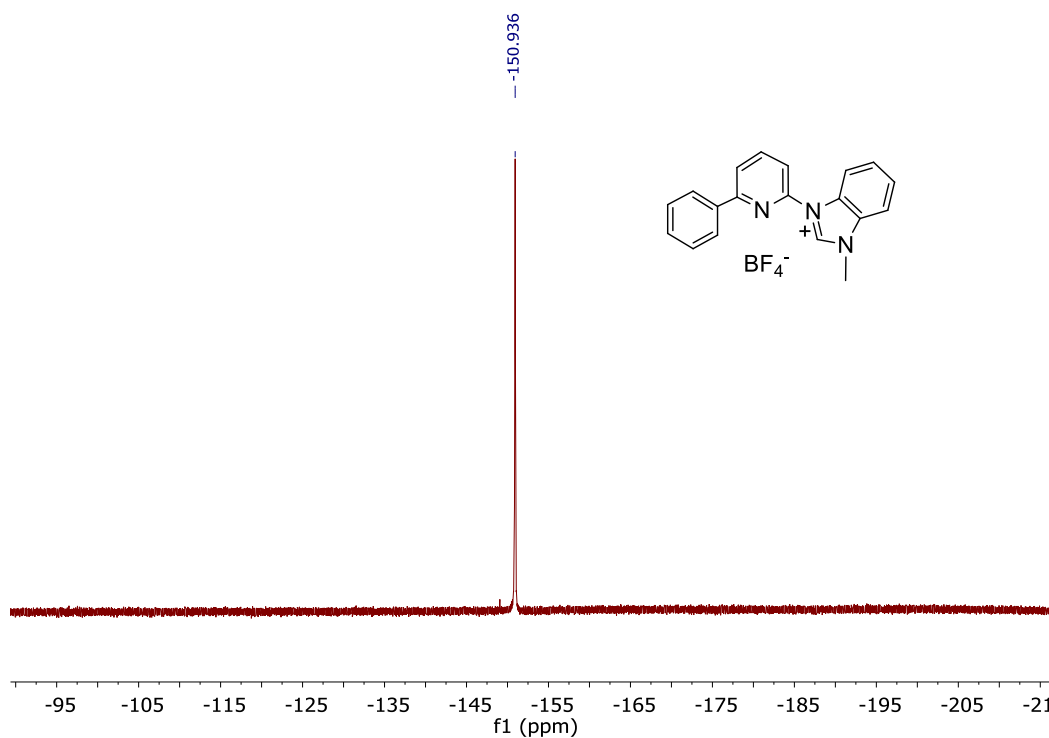
## **ANEXO I**



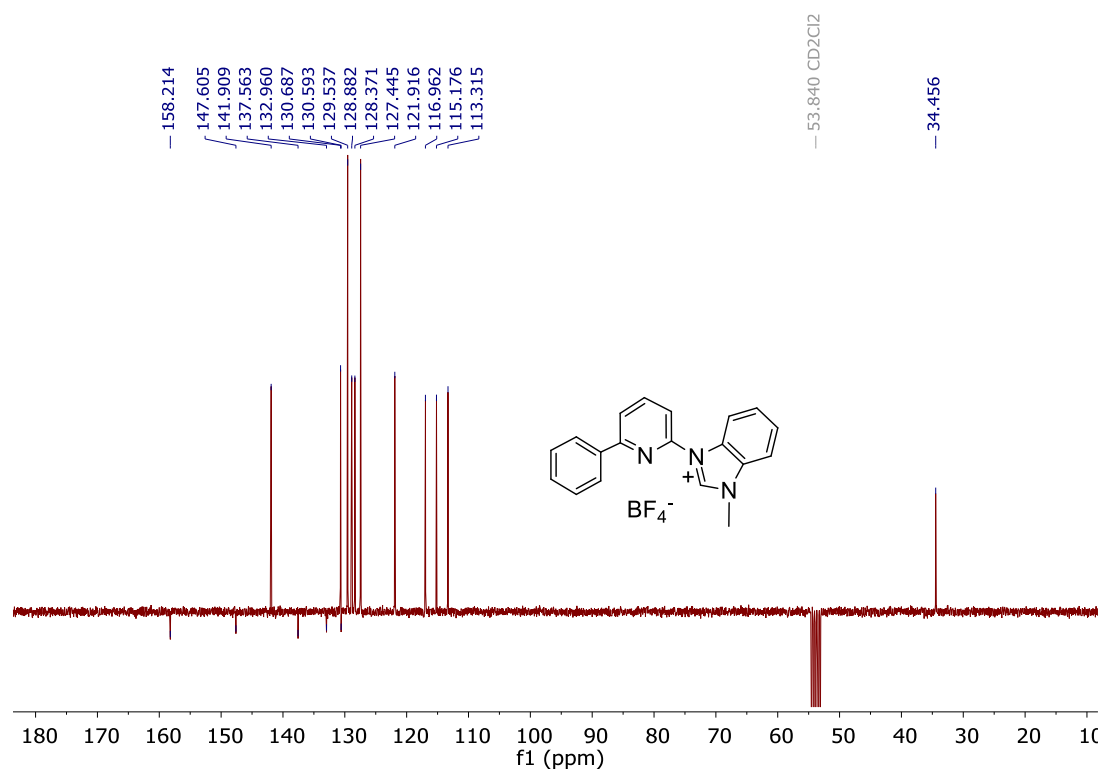
## • Espectros de RMN



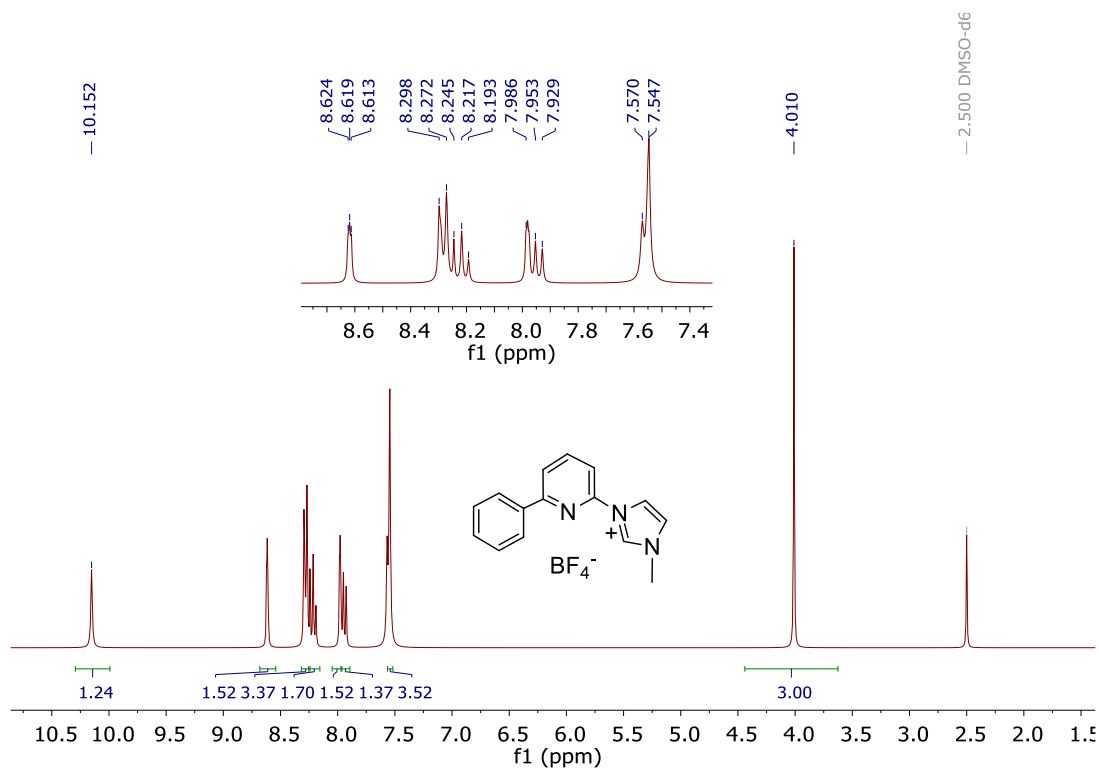
**Figura AI.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio.



**Figura AI.2.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.49 MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio.

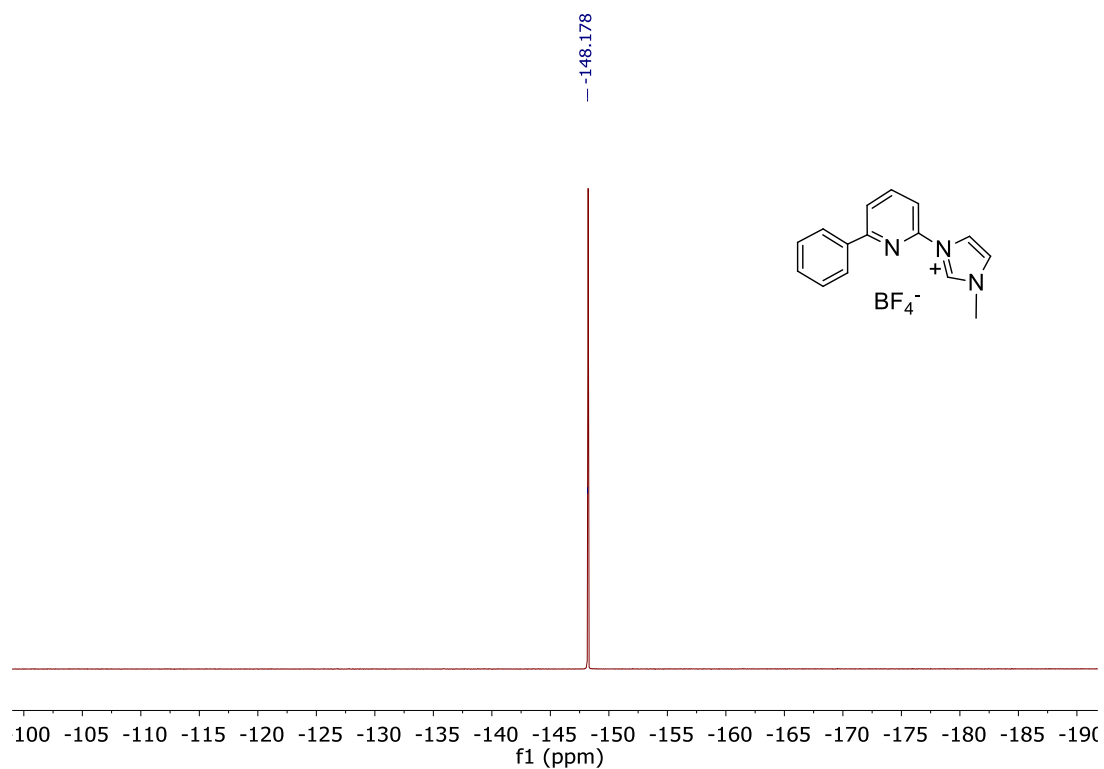


**Figura AI.3.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-bencimidazolio.

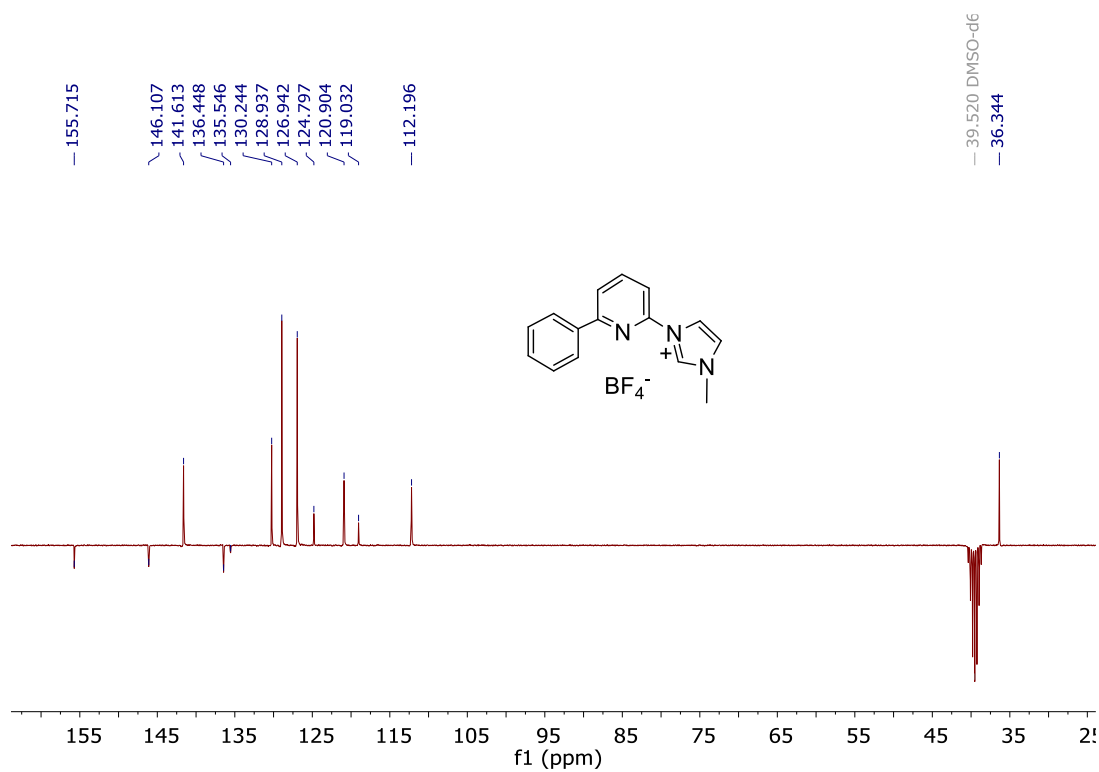


**Figura AI.4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio.

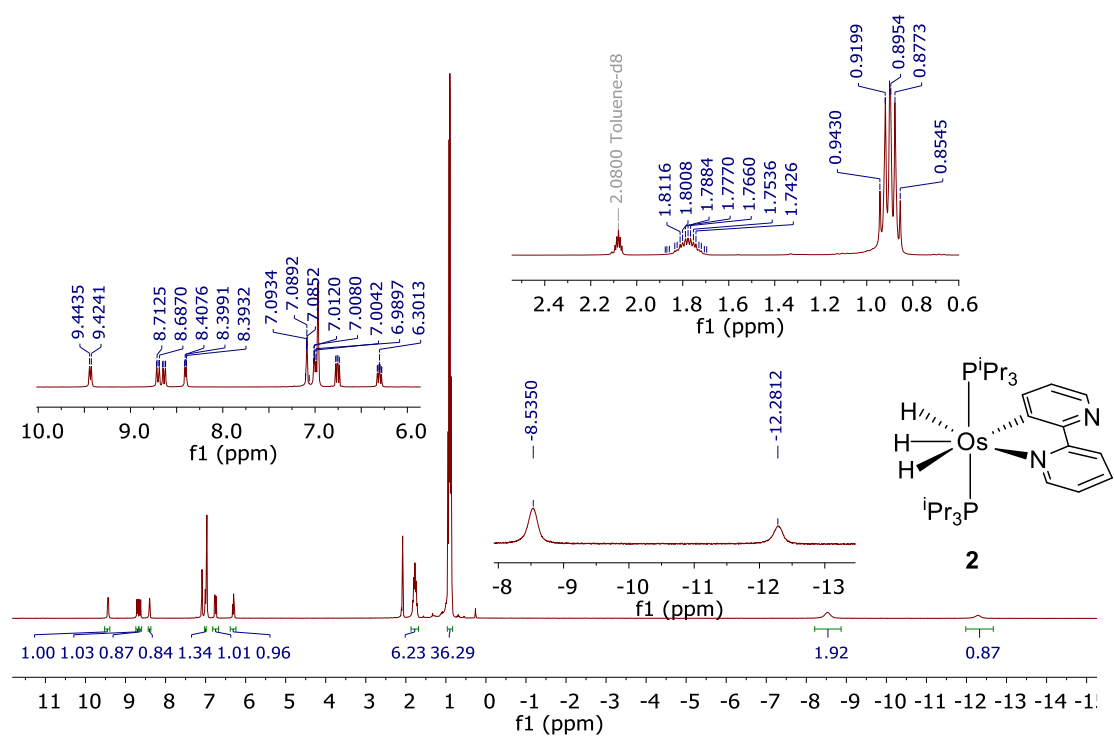




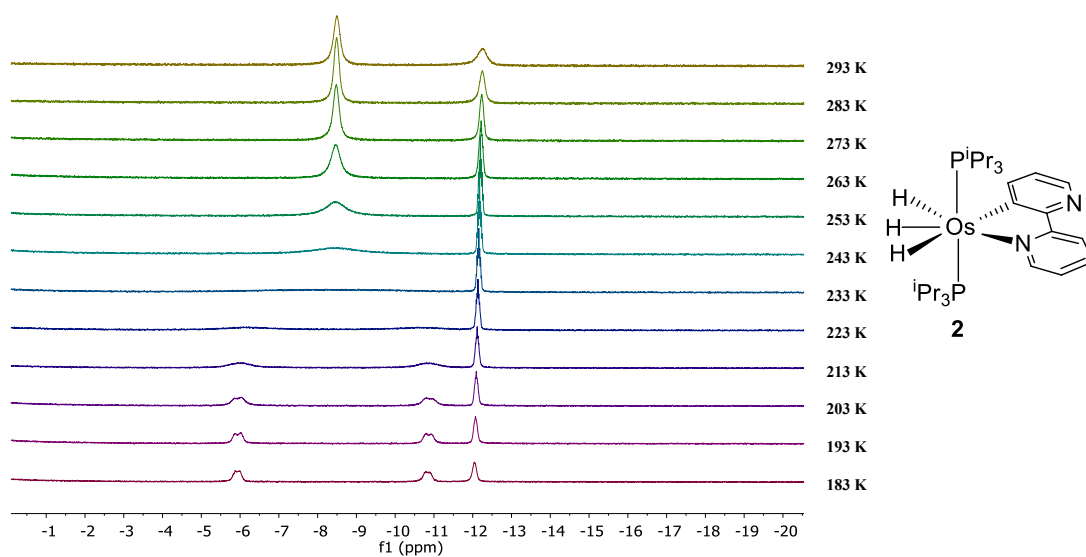
**Figura AI.5.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.49 MHz DMSO- $d_6$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio.



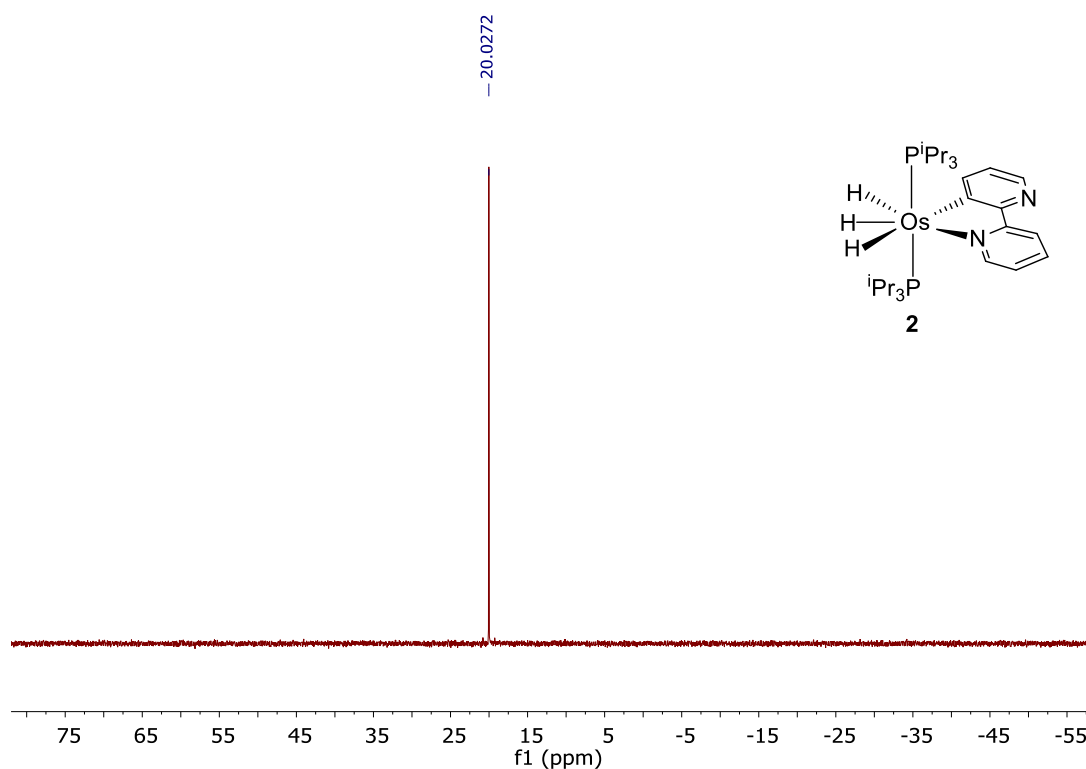
**Figura AI.6.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K) de tetrafluoroborato de 3-metil-1-(6-fenilpiridin-2-ilo)-1*H*-imidazolio.



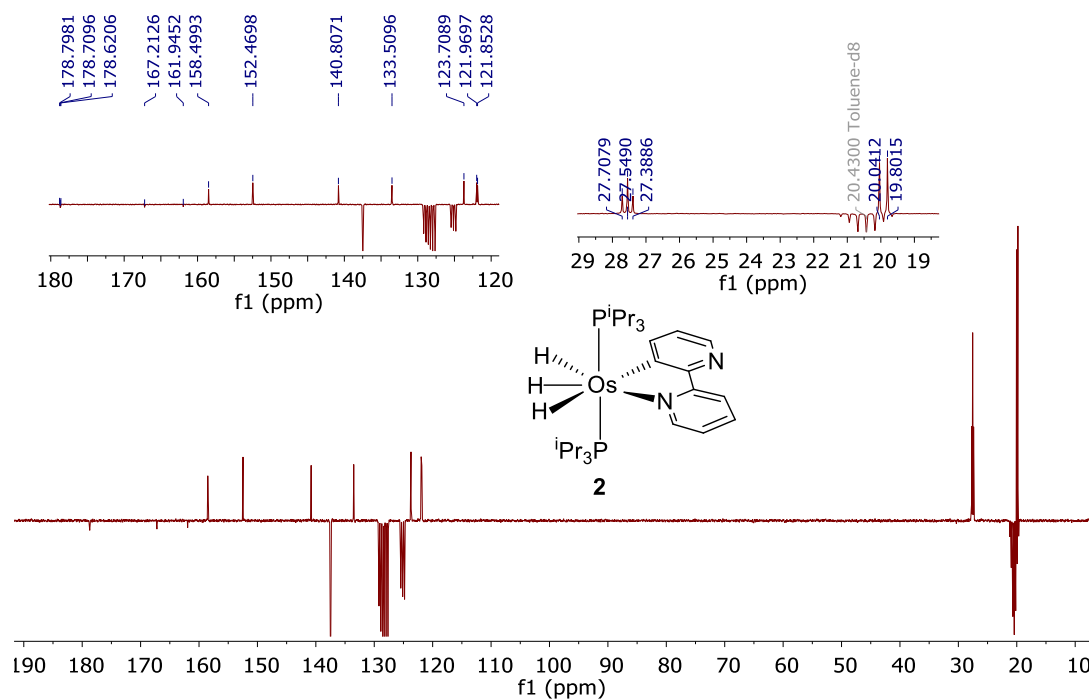
**Figura AI.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **2**.



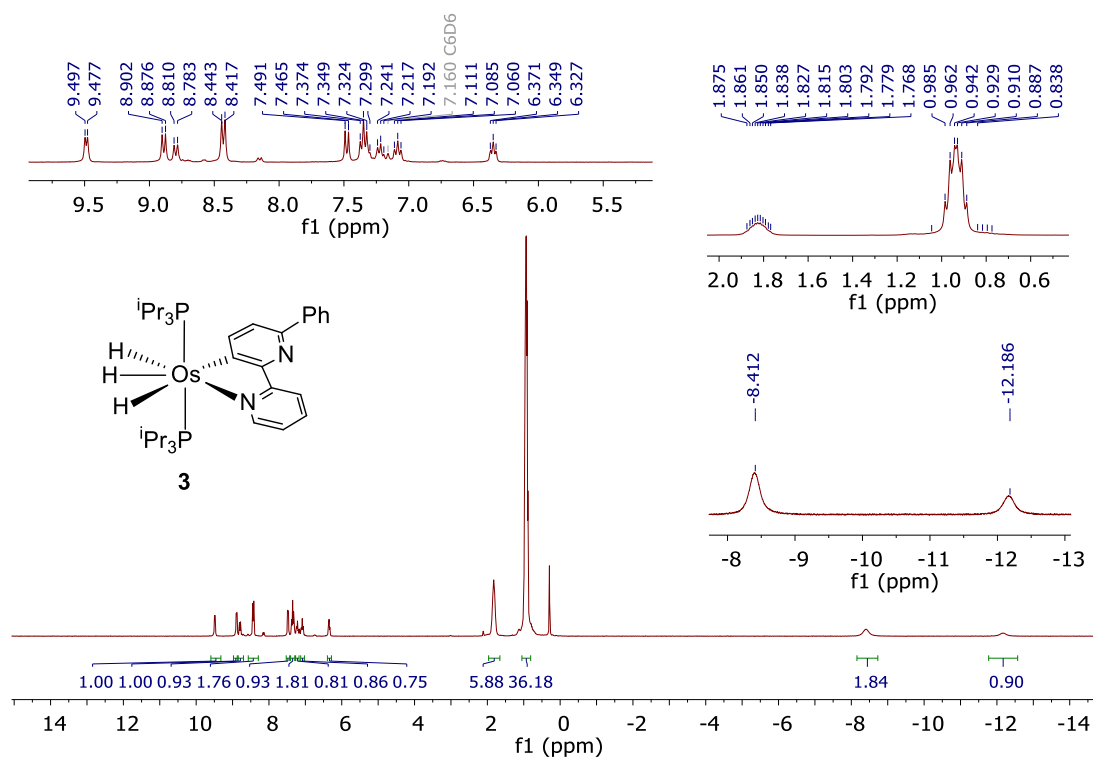
**Figura AI.8.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ ) del complejo **2**.



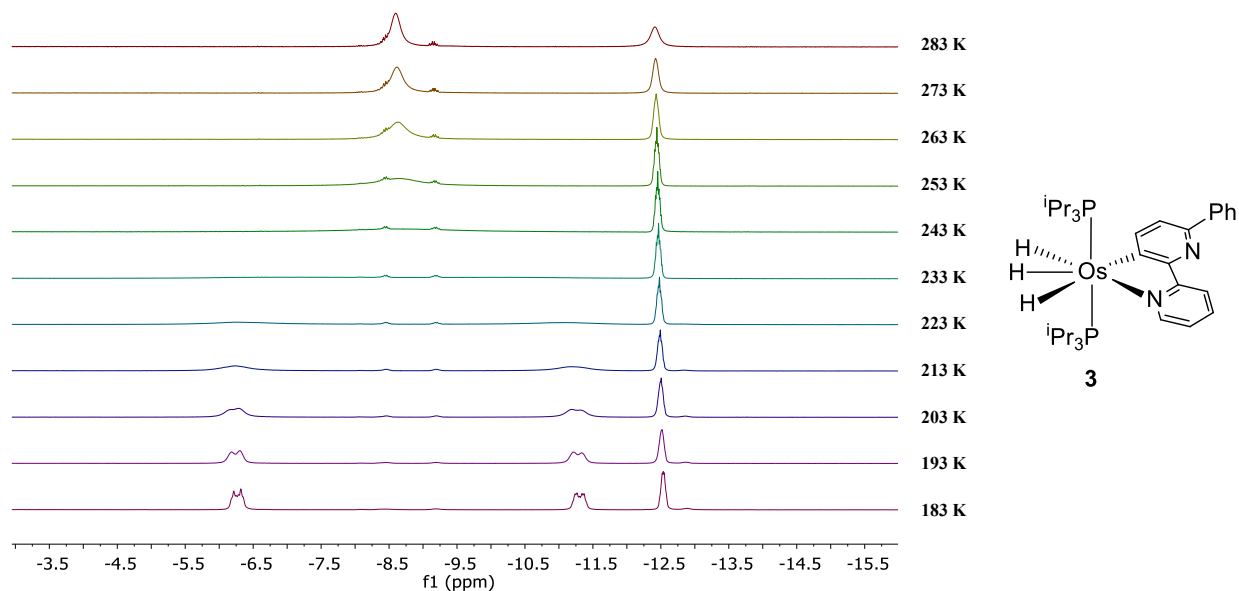
**Figura AI.9.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **2**.



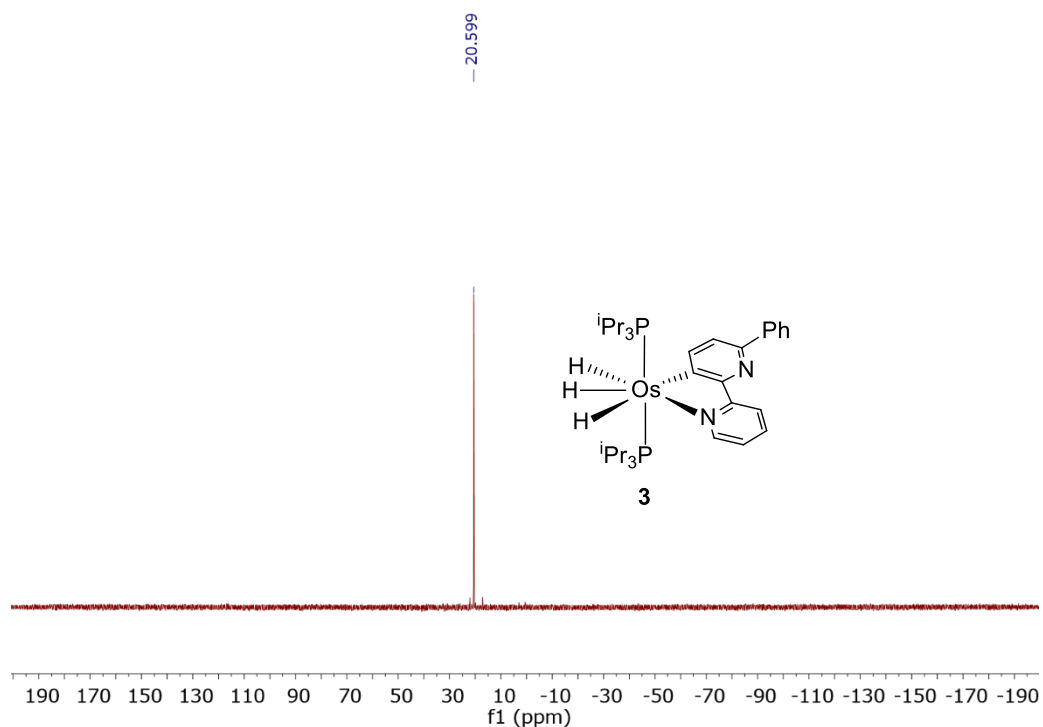
**Figura AI.10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **2**.



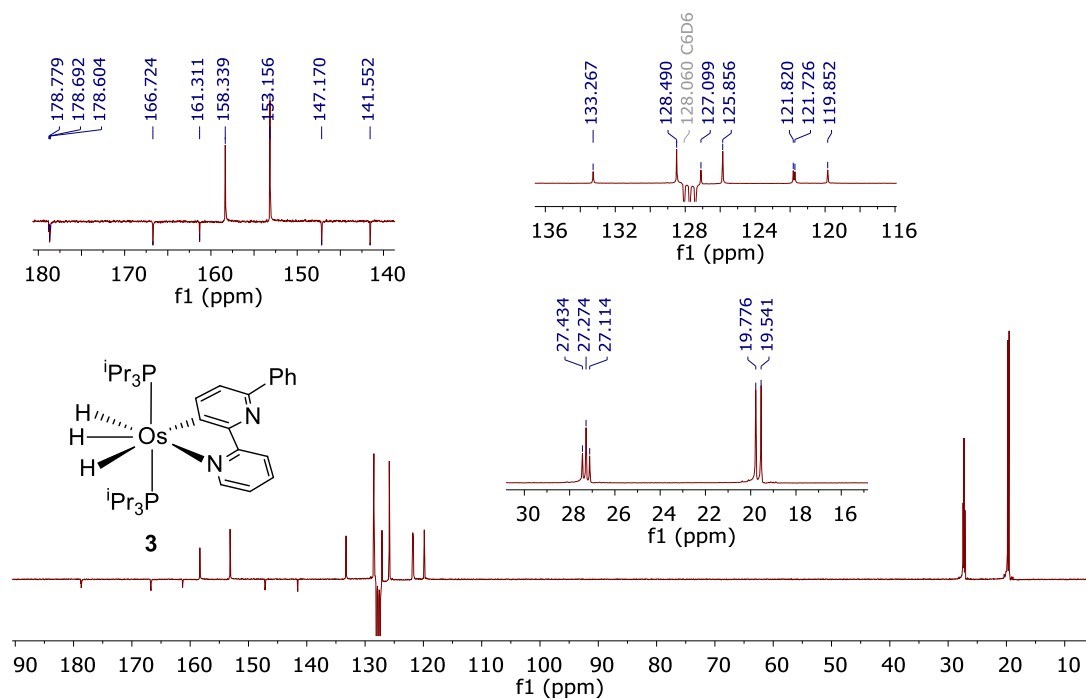
**Figura AI.11.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K) del complejo **3**.



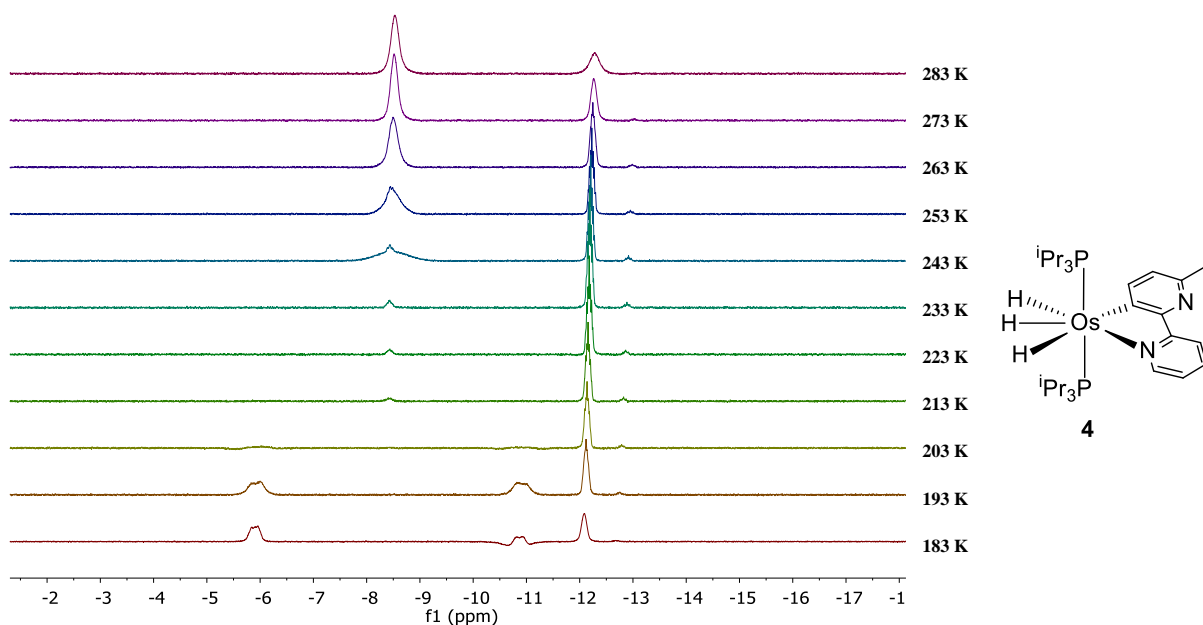
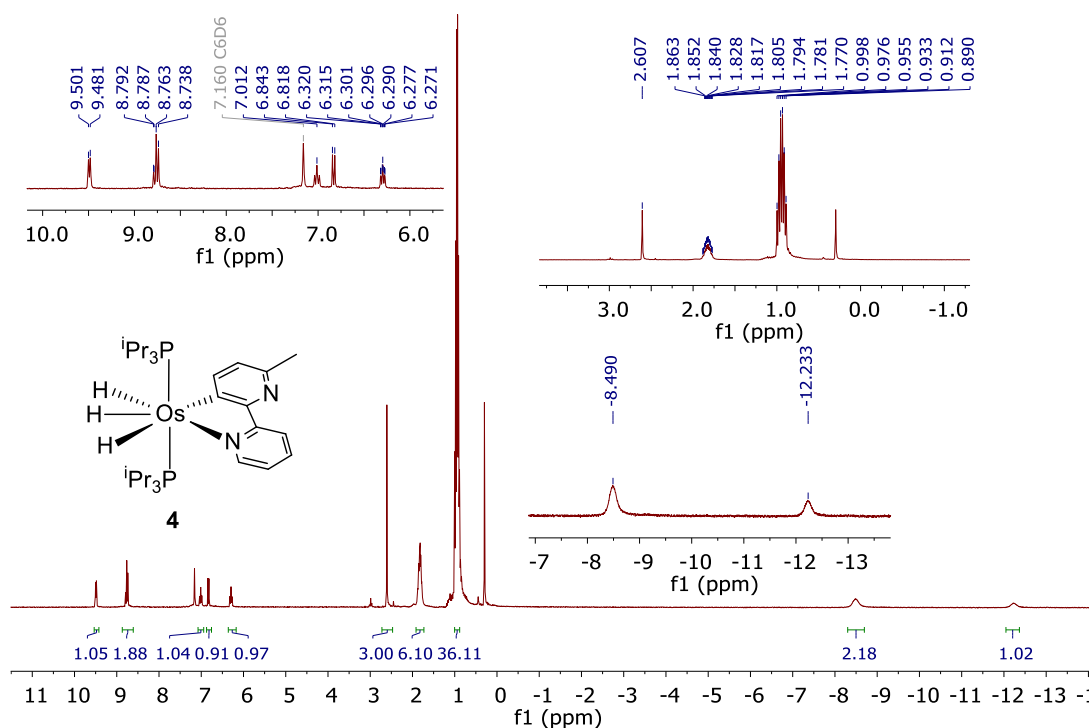
**Figura AI.12.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>) del complejo **3**.

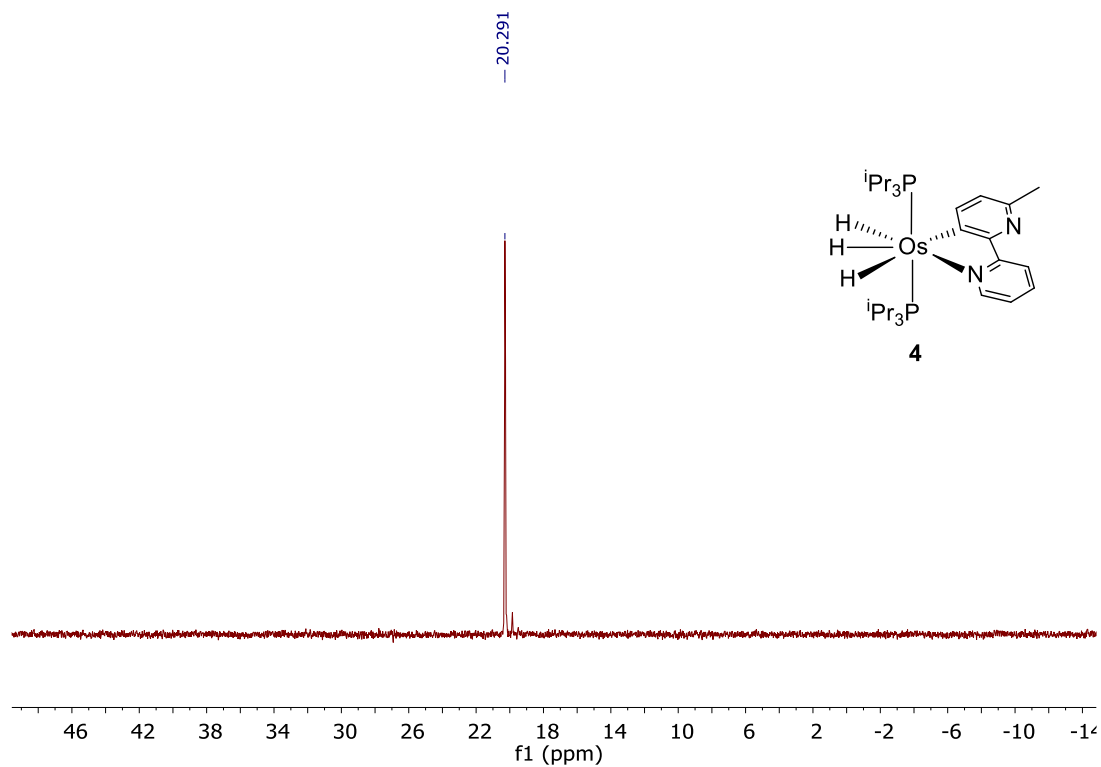


**Figura AI.13.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **3**.

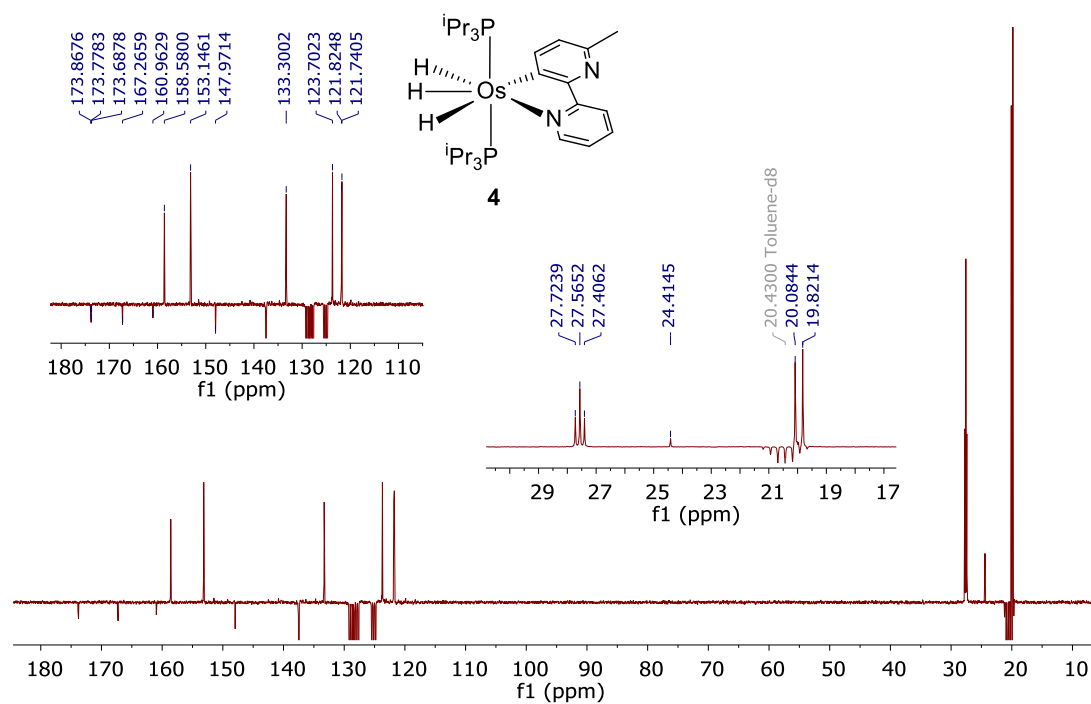


**Figura AI.14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **3**.

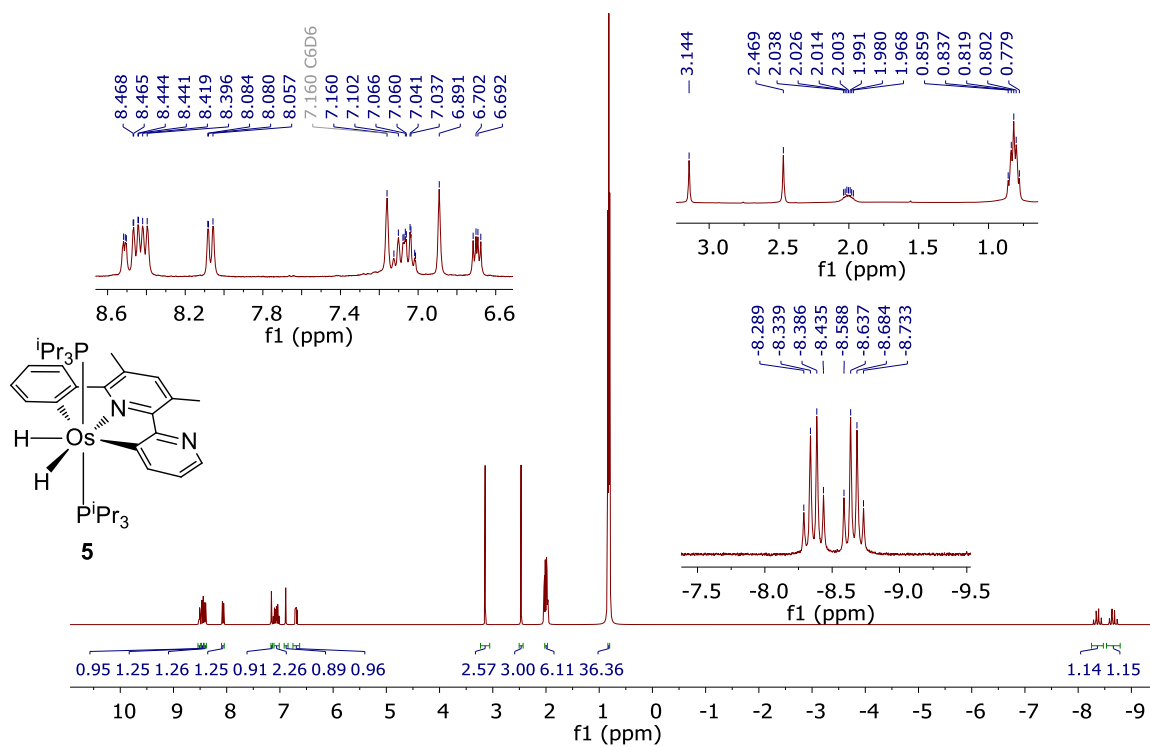




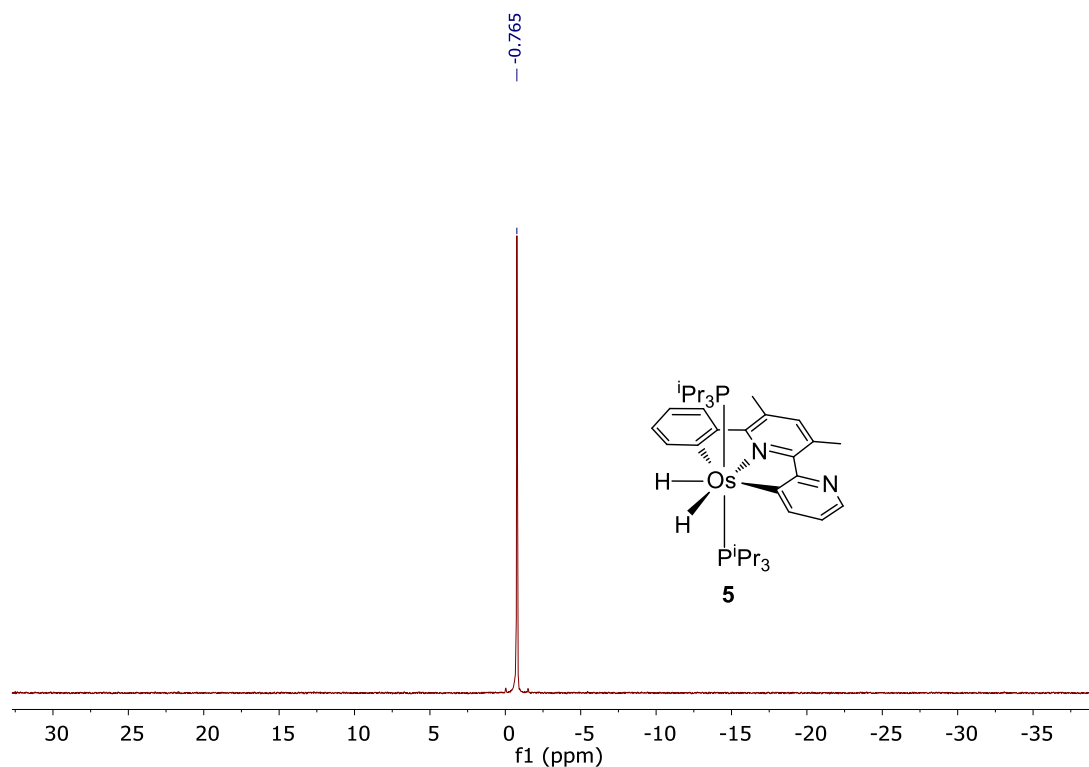
**Figura AI.17.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **4**.



**Figura AI.18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **4**.

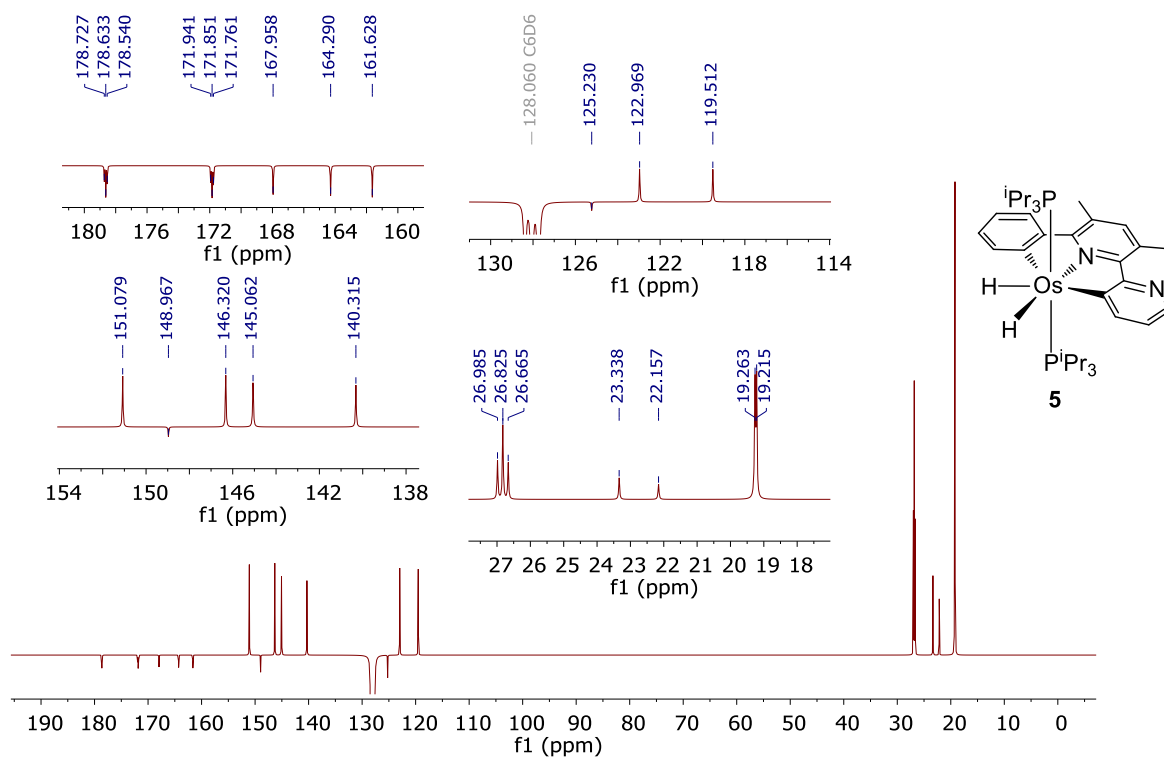


**Figura AI.19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K) del complejo **5**.

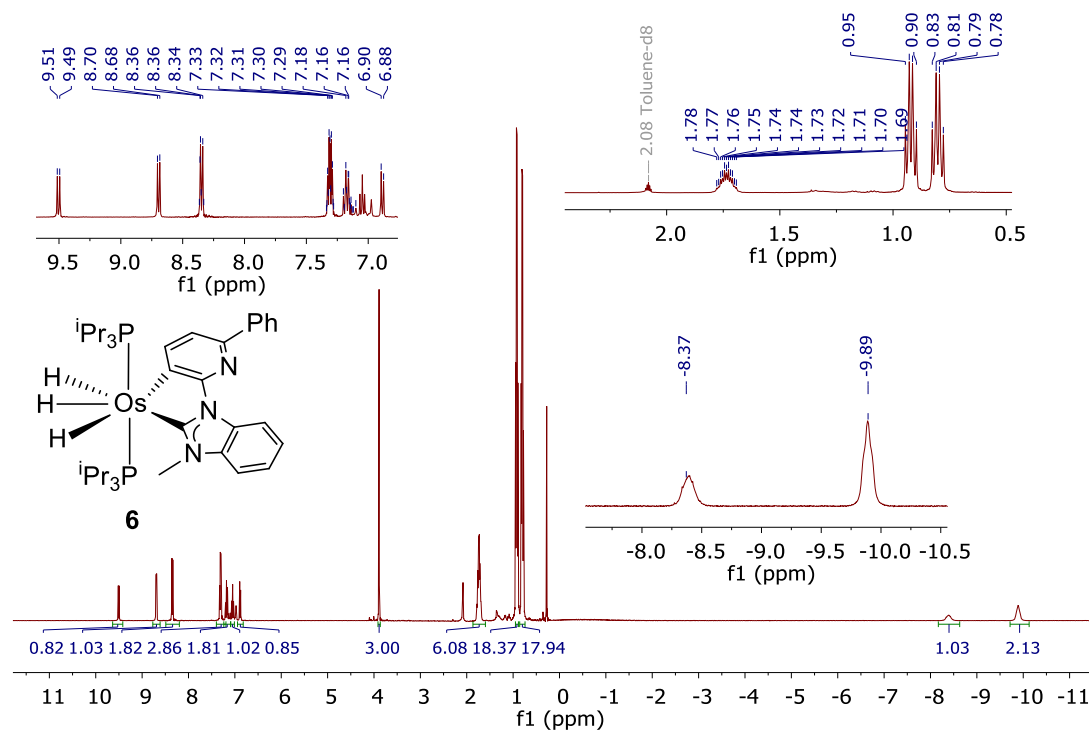


**Figura AI.20.** Espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K) del complejo **5**.

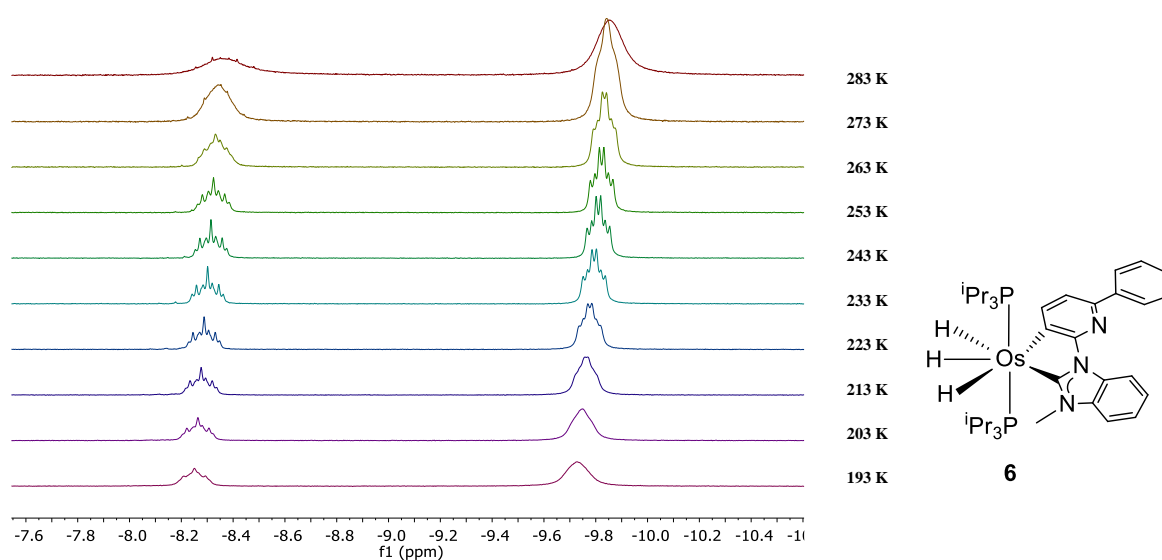




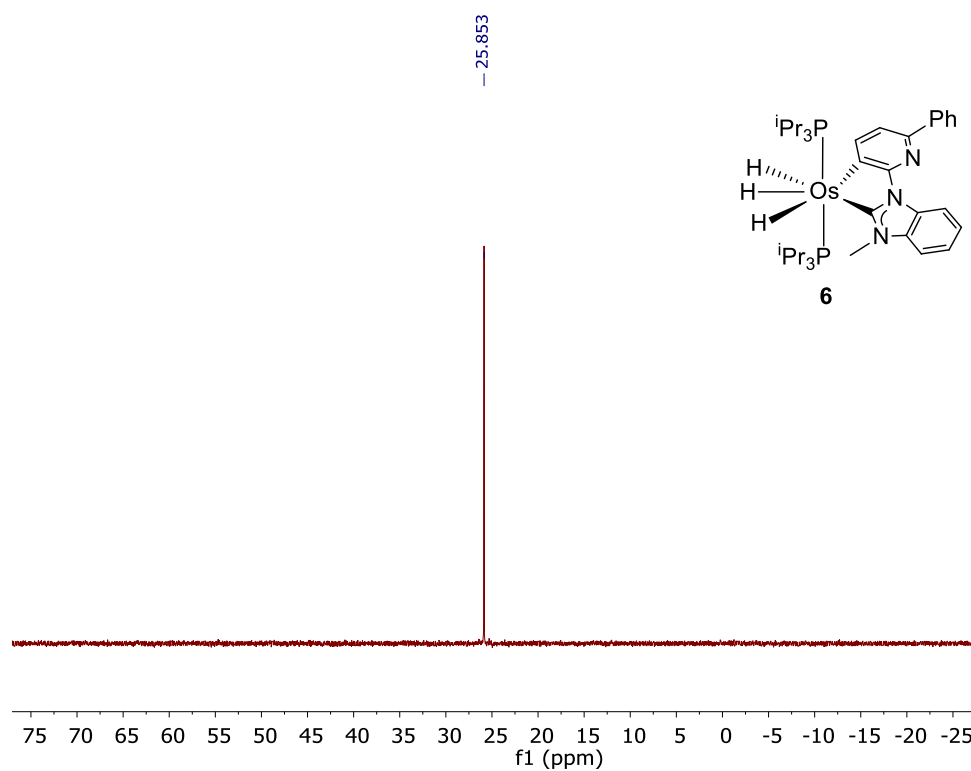
**Figura AI.21.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **5**.



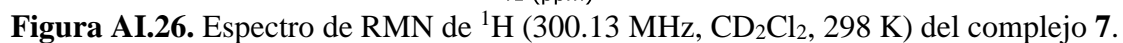
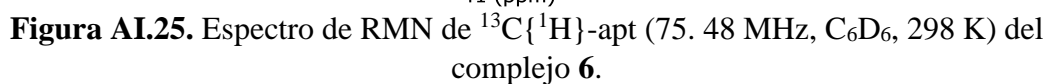
**Figura AI.22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **6**.

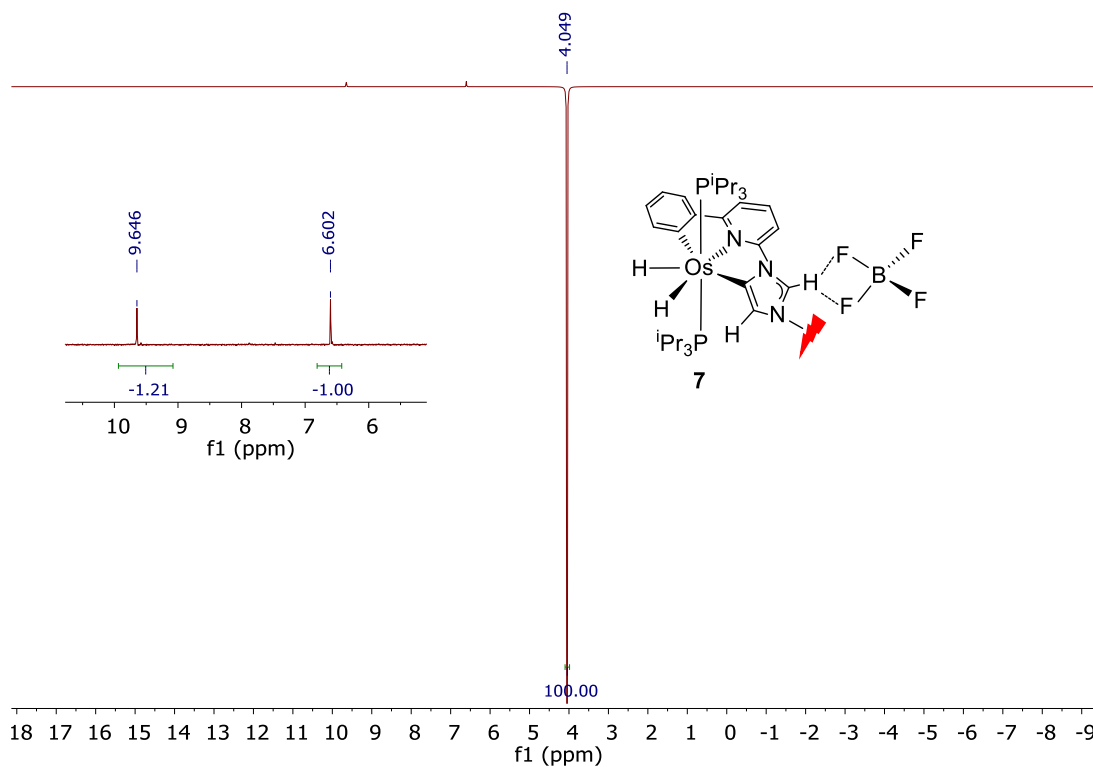


**Figura AI.23.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, tolueno- $d_8$ ) del complejo **6**.

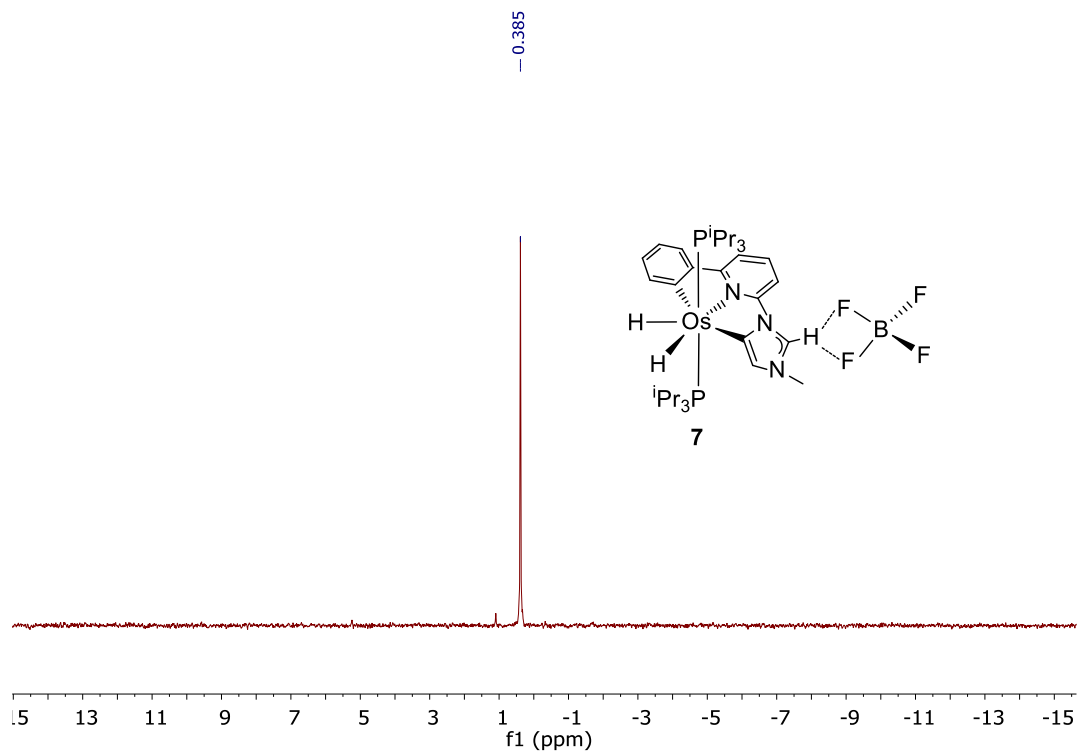


**Figura AI.24.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **6**.

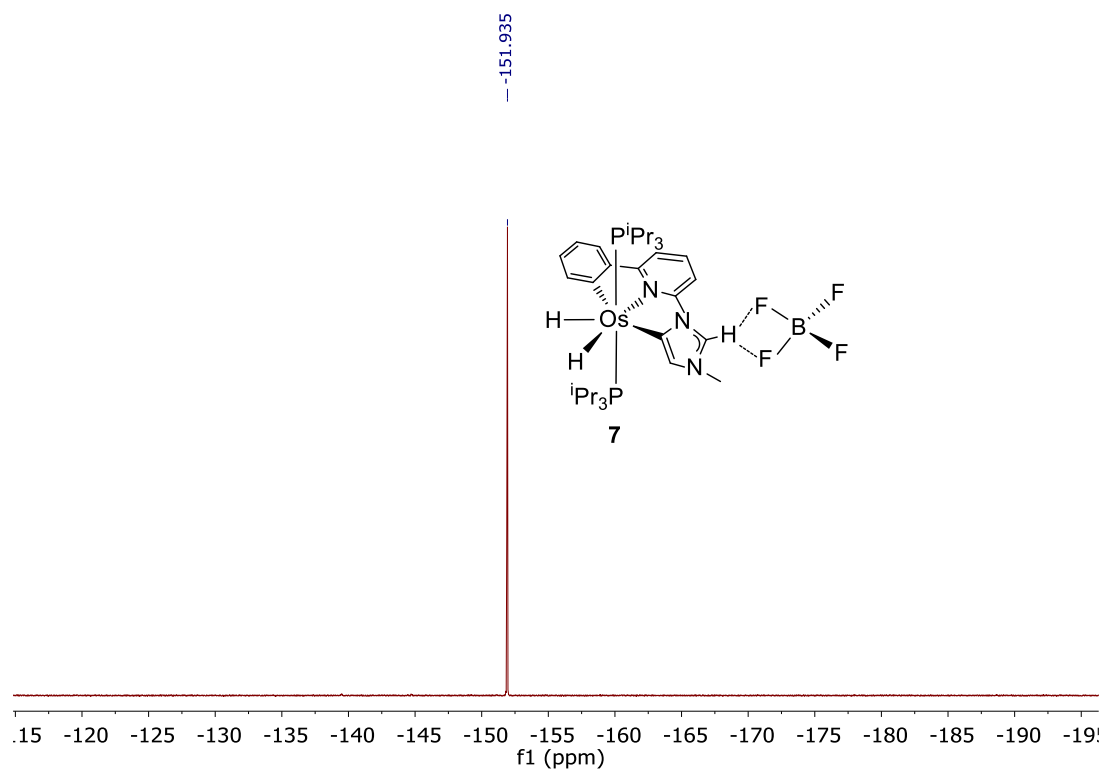




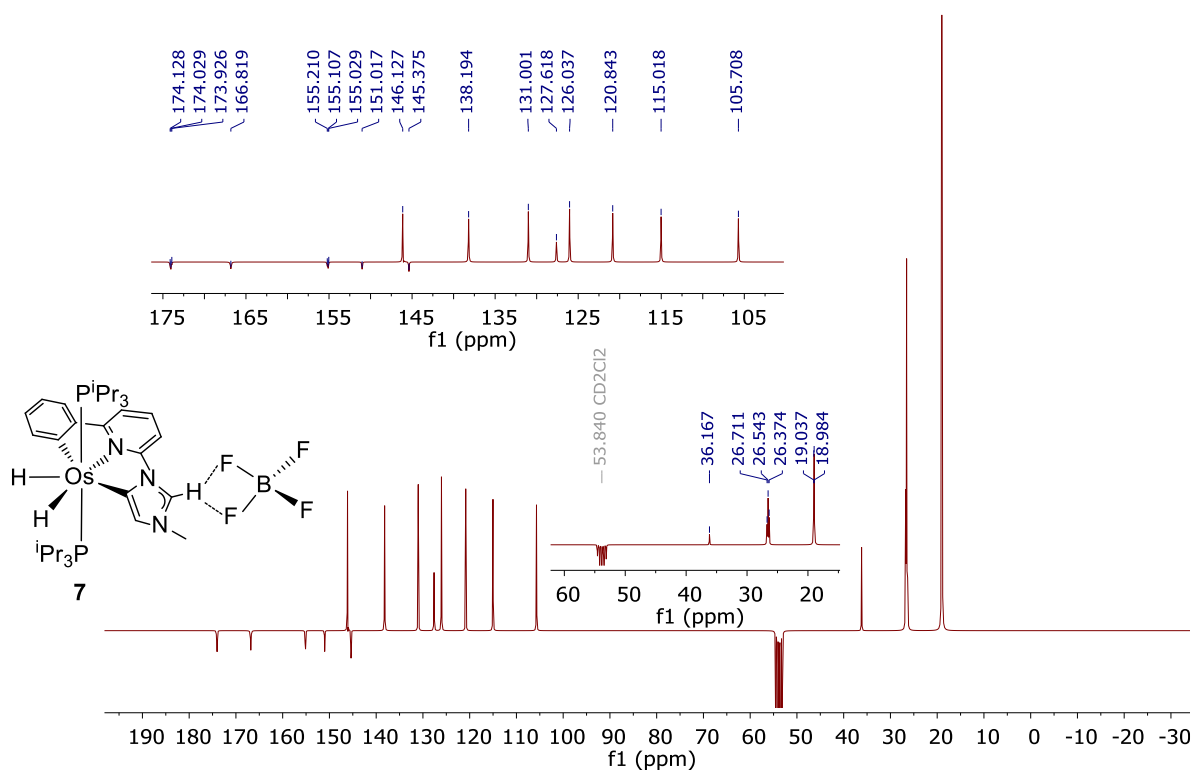
**Figura AI.27.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  1D-NOE (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7** obtenido de la excitación selectiva de la señal a 4.00 ppm (tiempo de mezcla  $d_8 = 0.364$  s).



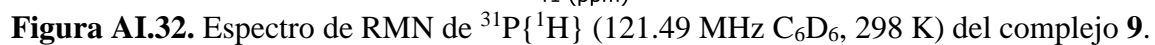
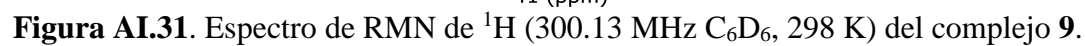
**Figura AI.28.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7**.

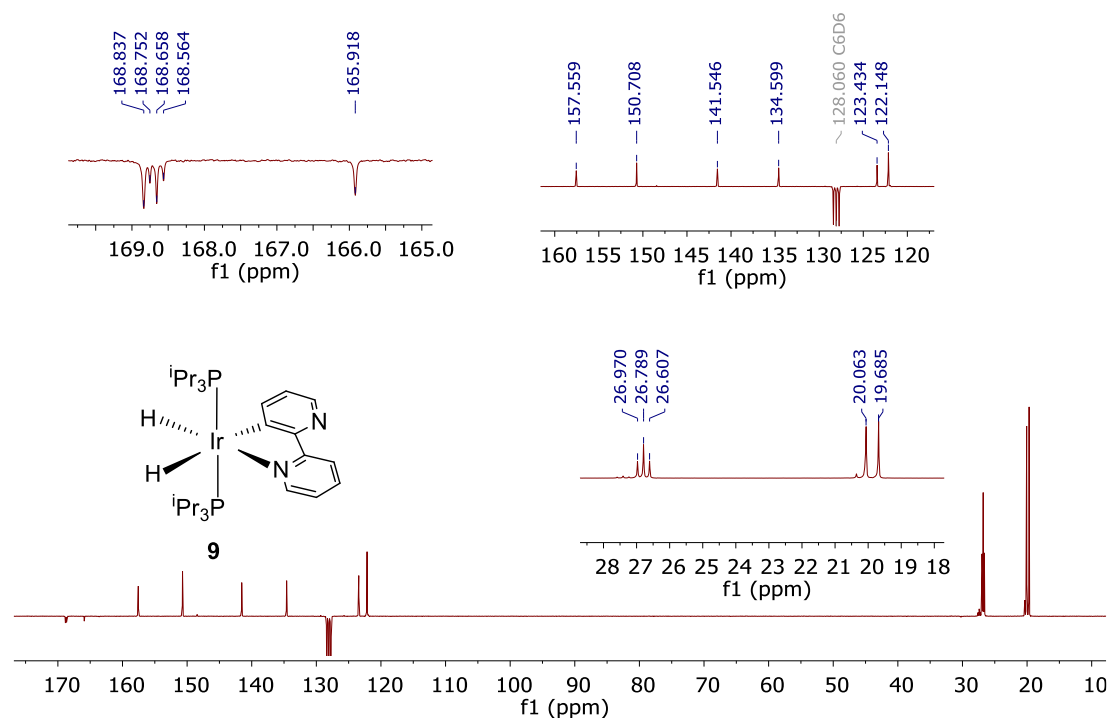


**Figura AI.29.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7**.

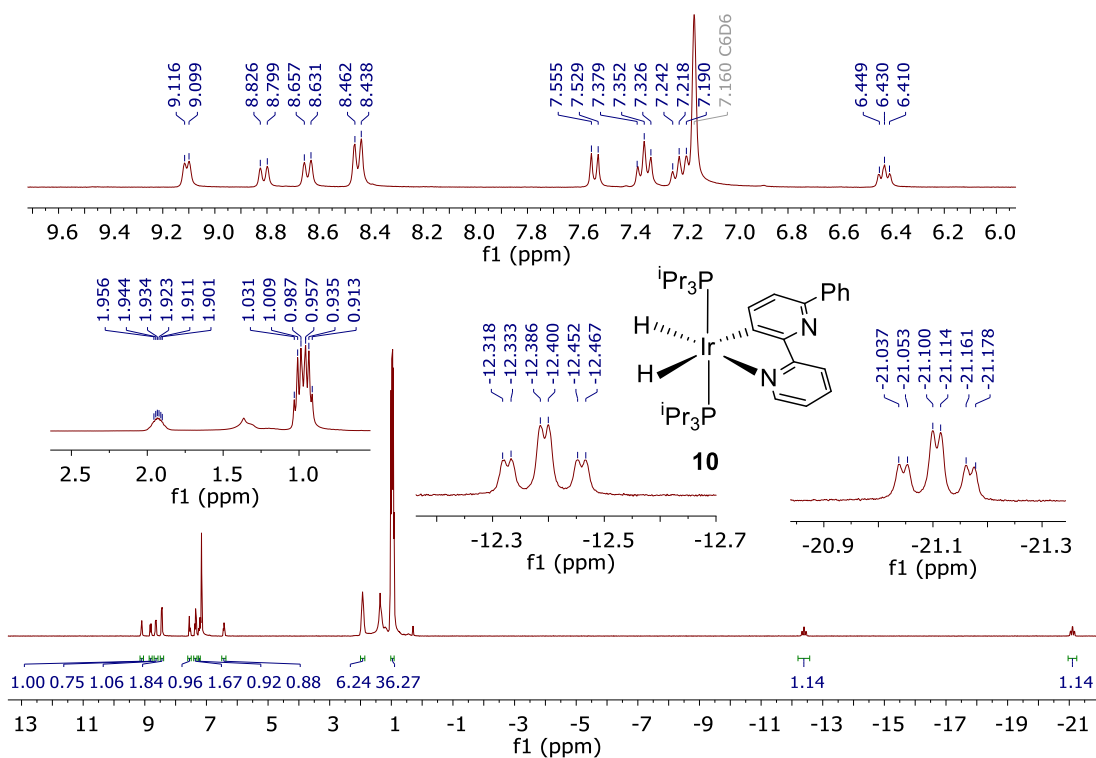


**Figura AI.30.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7**.

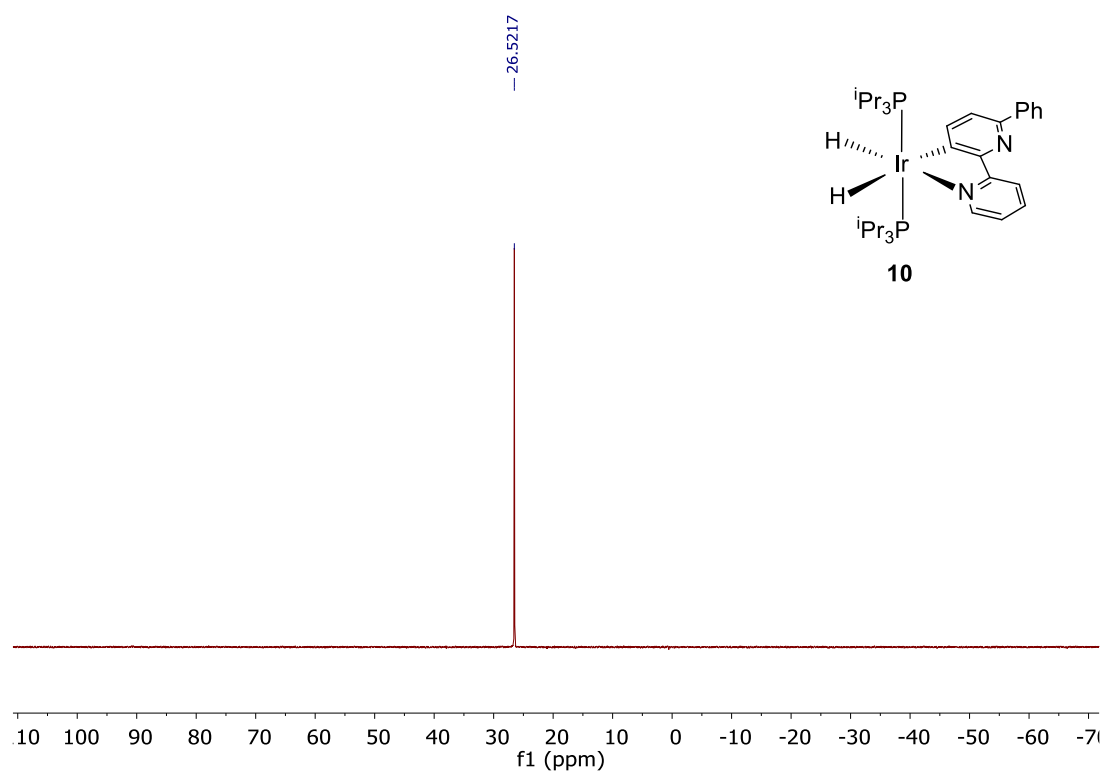




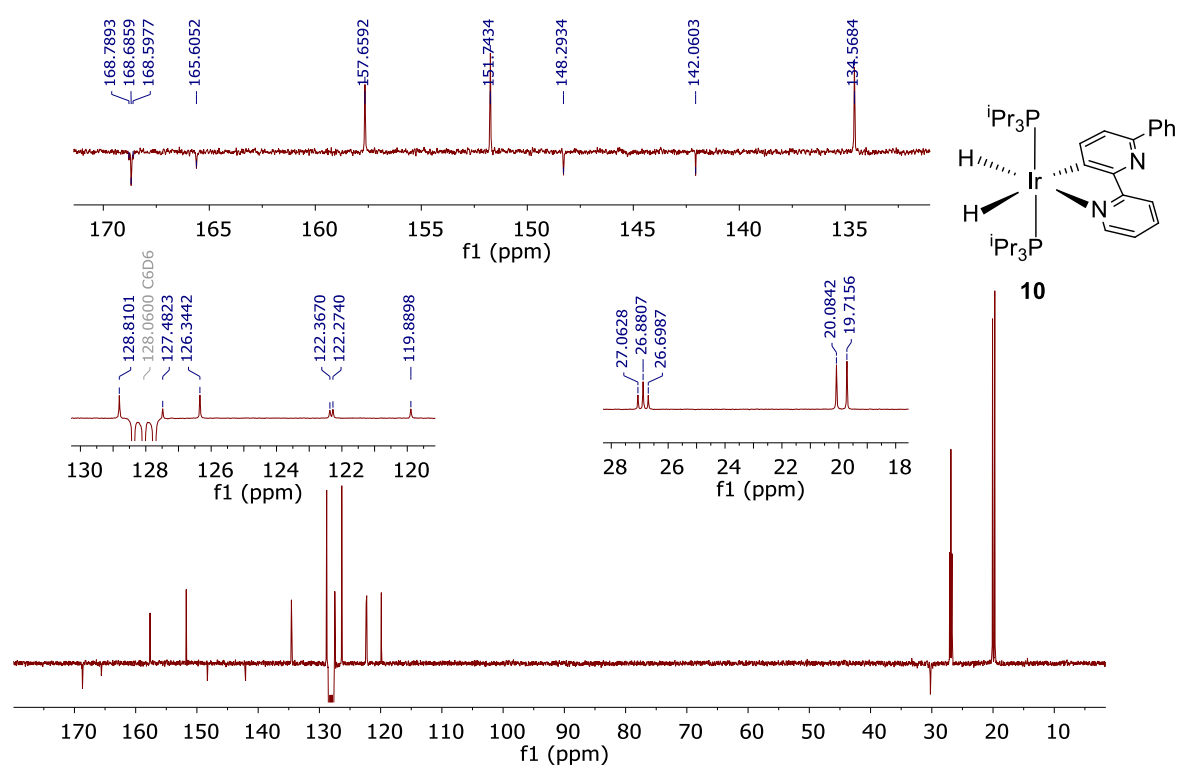
**Figura AI.33.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **9**.



**Figura AI.34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **10**.

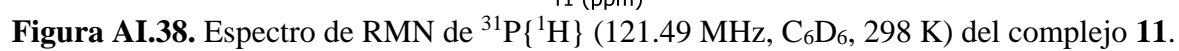
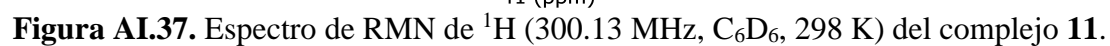


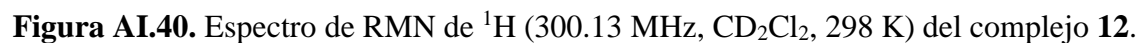
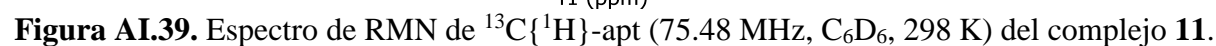
**Figura AI.35.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **10**.

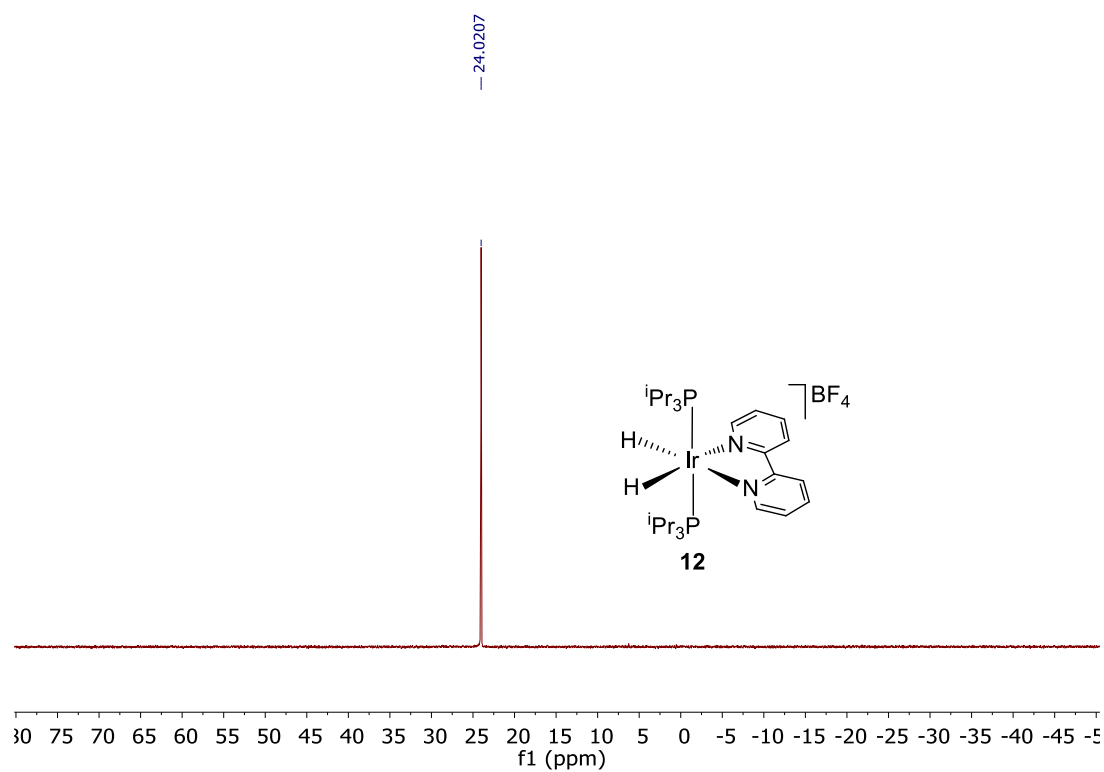


**Figura AI.36.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **10**.

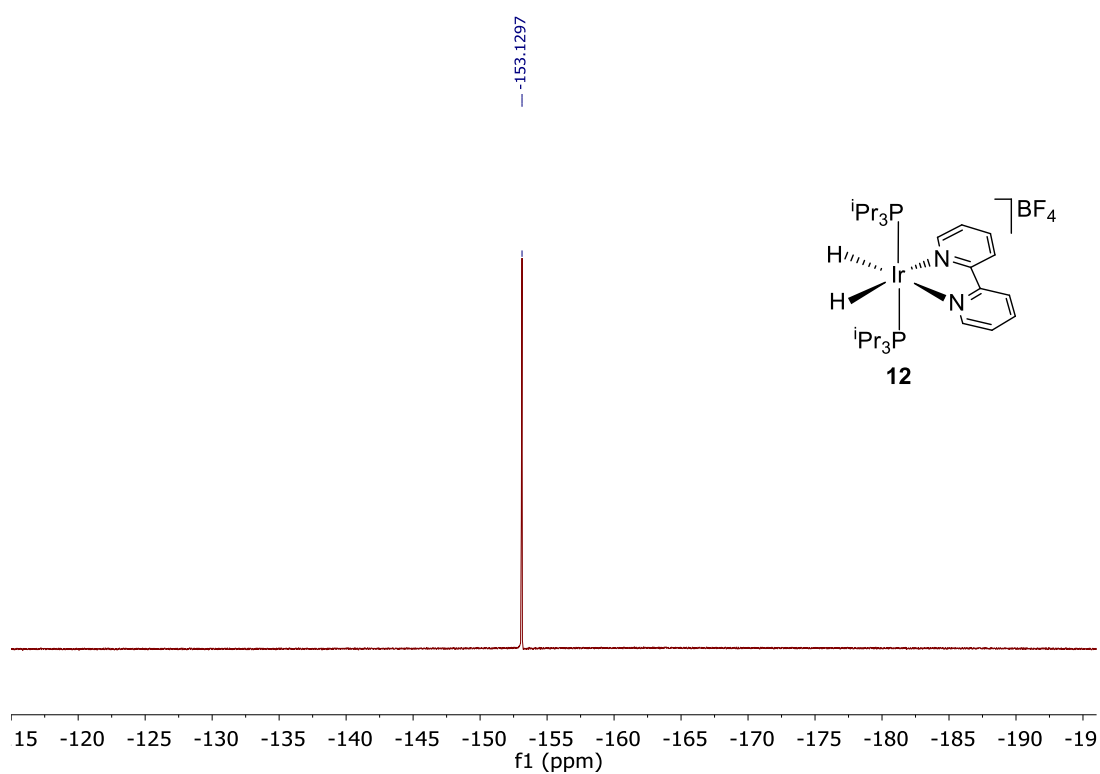




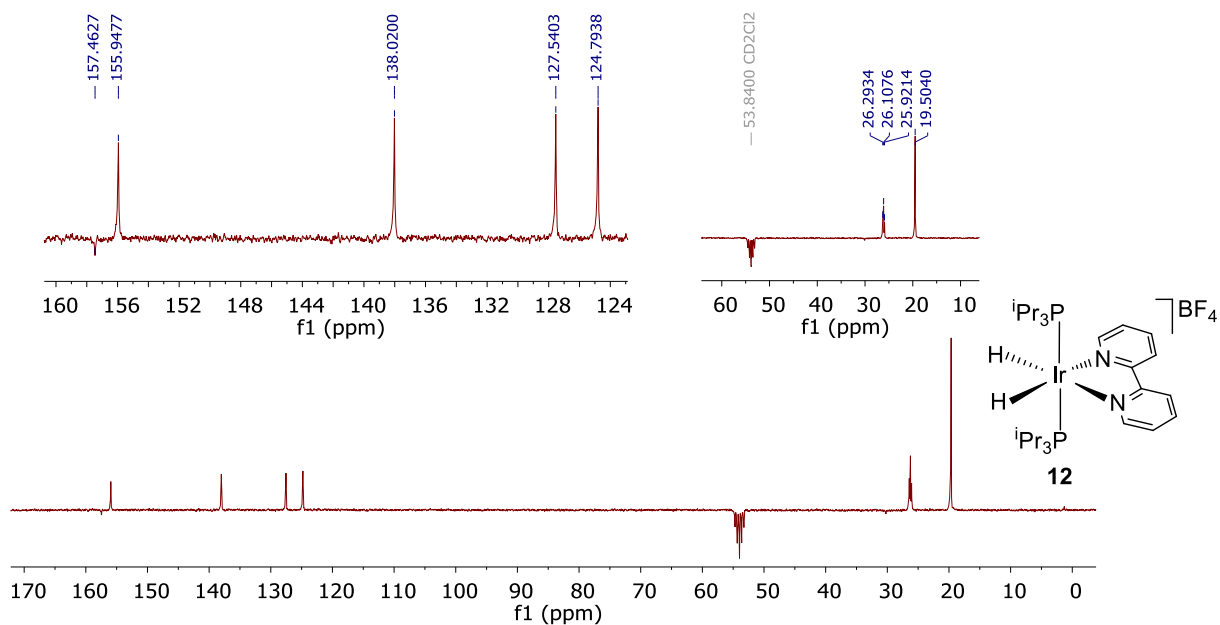




**Figura AI.41.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) del complejo **12**.

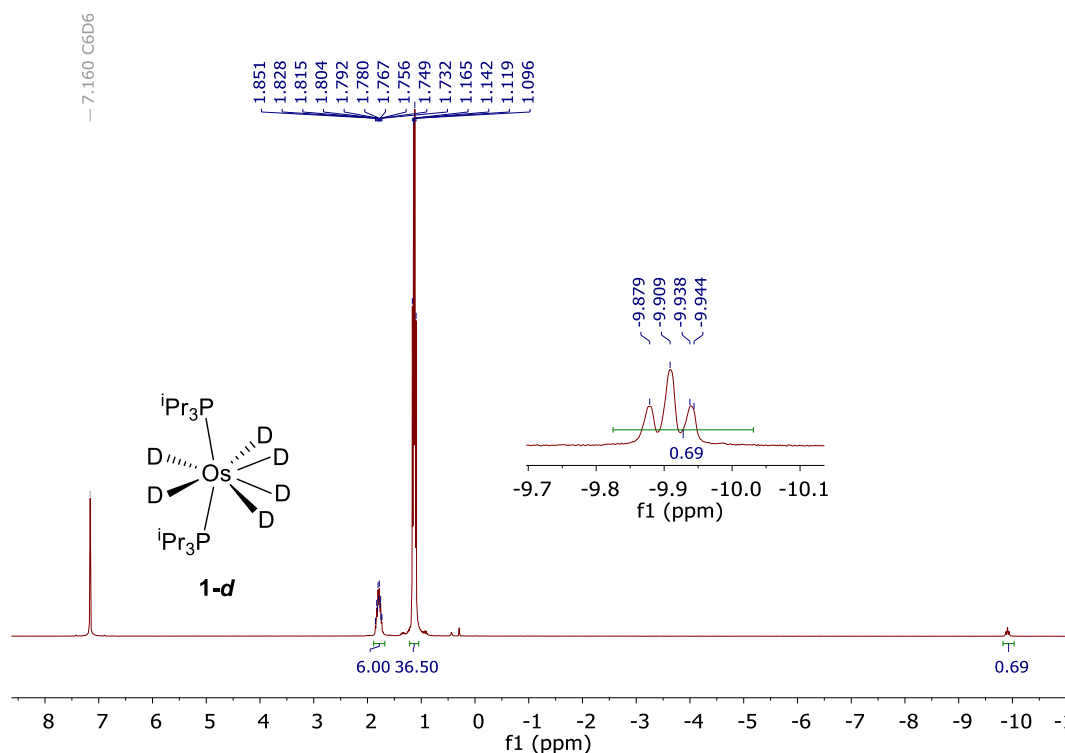


**Figura AI.42.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) del complejo **12**.

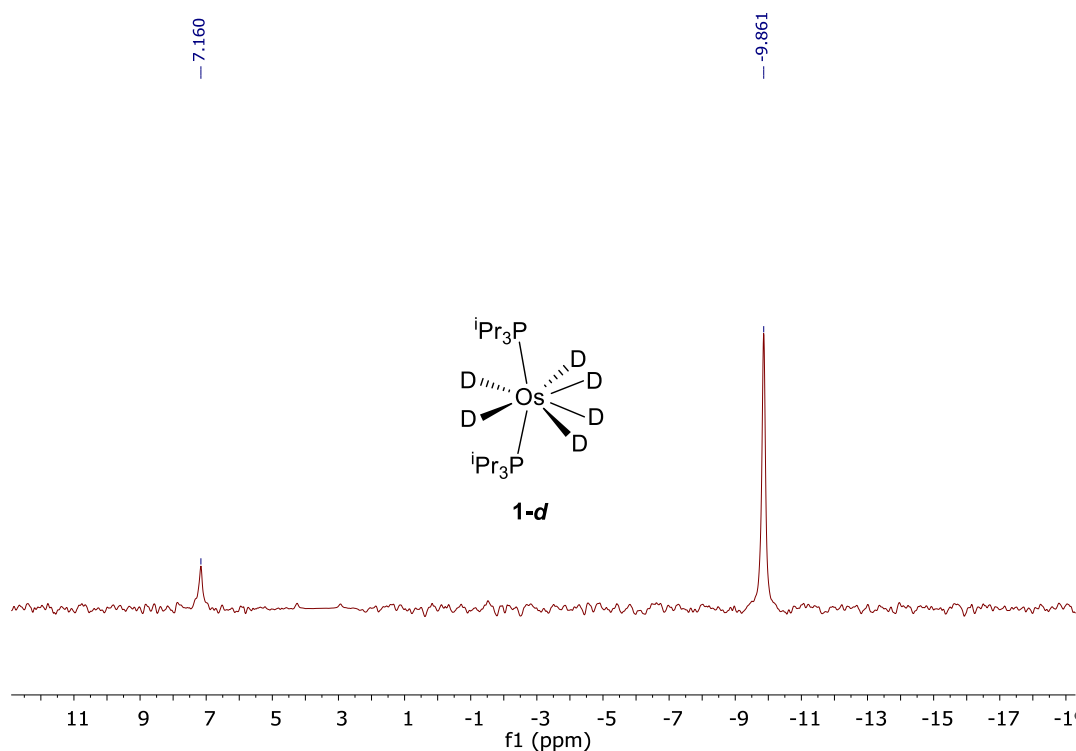


**Figura AI.43.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **12**.

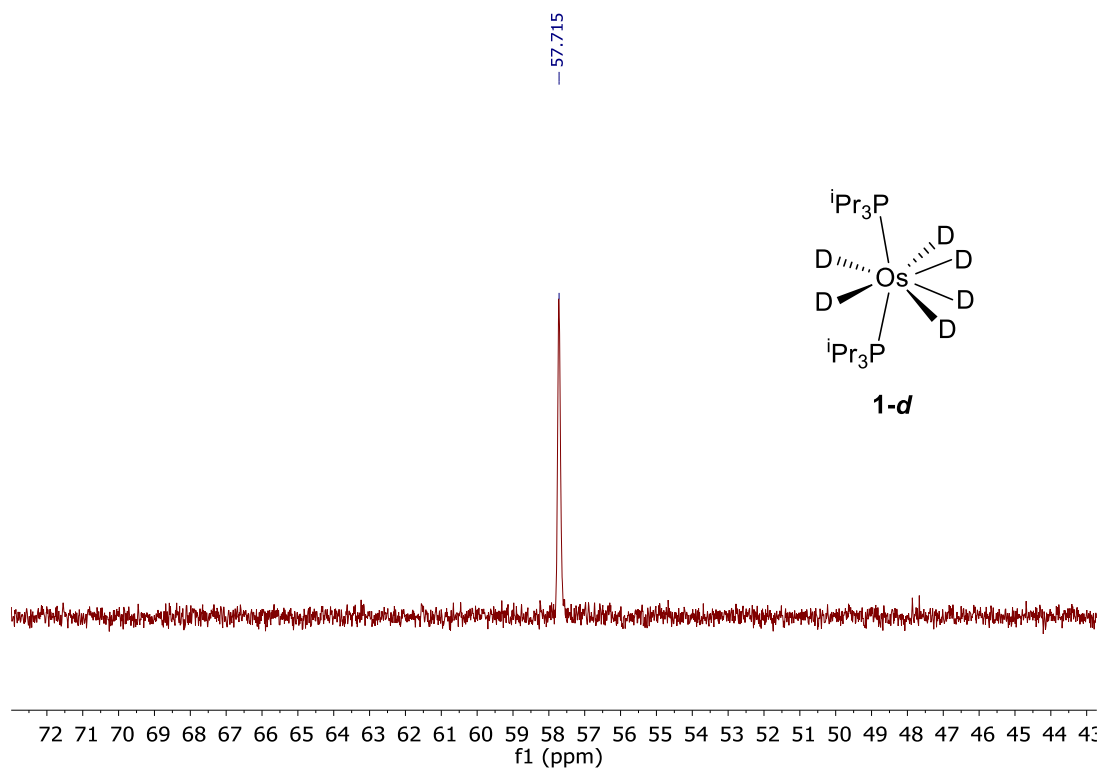
# ● Experimentos de deutерación



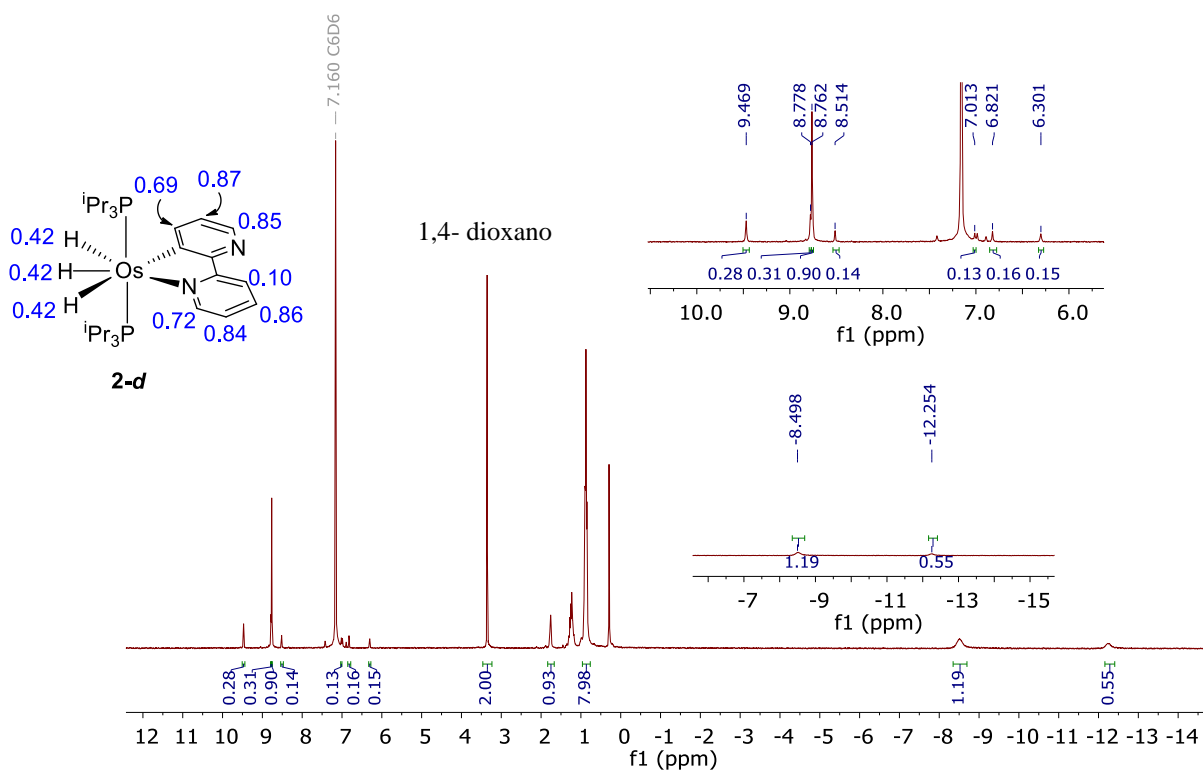
**Figura AI.44.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **1-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



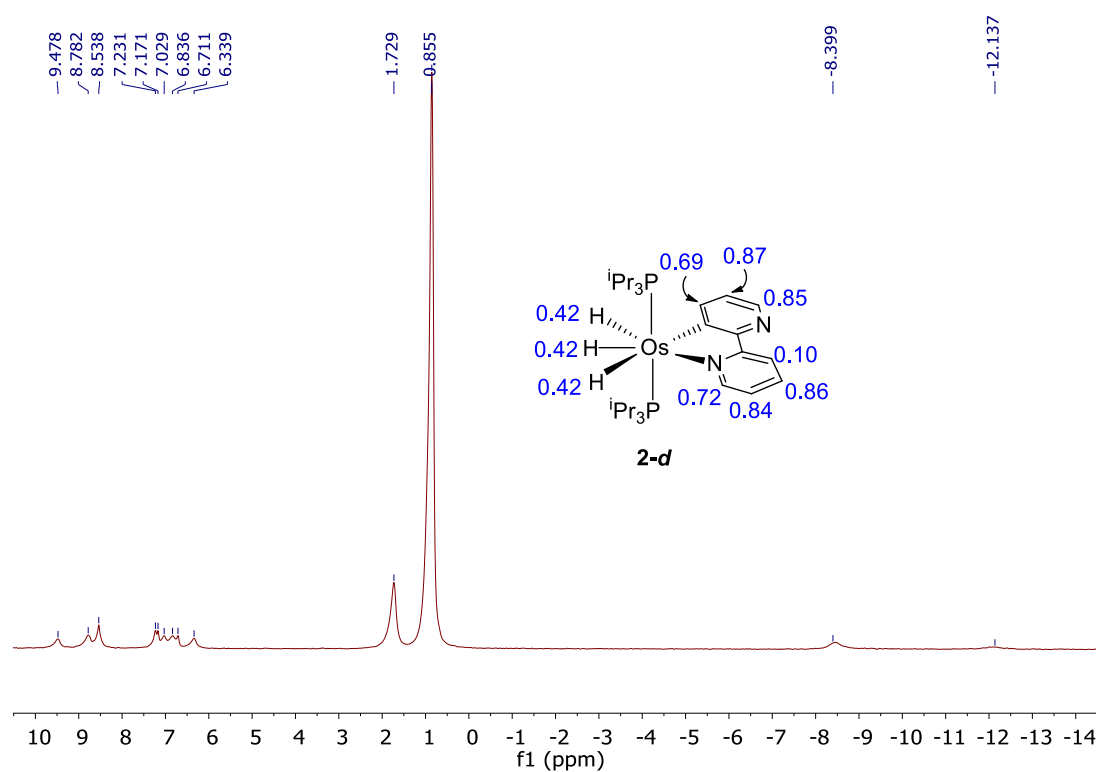
**Figura AI.45.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **1-d**.



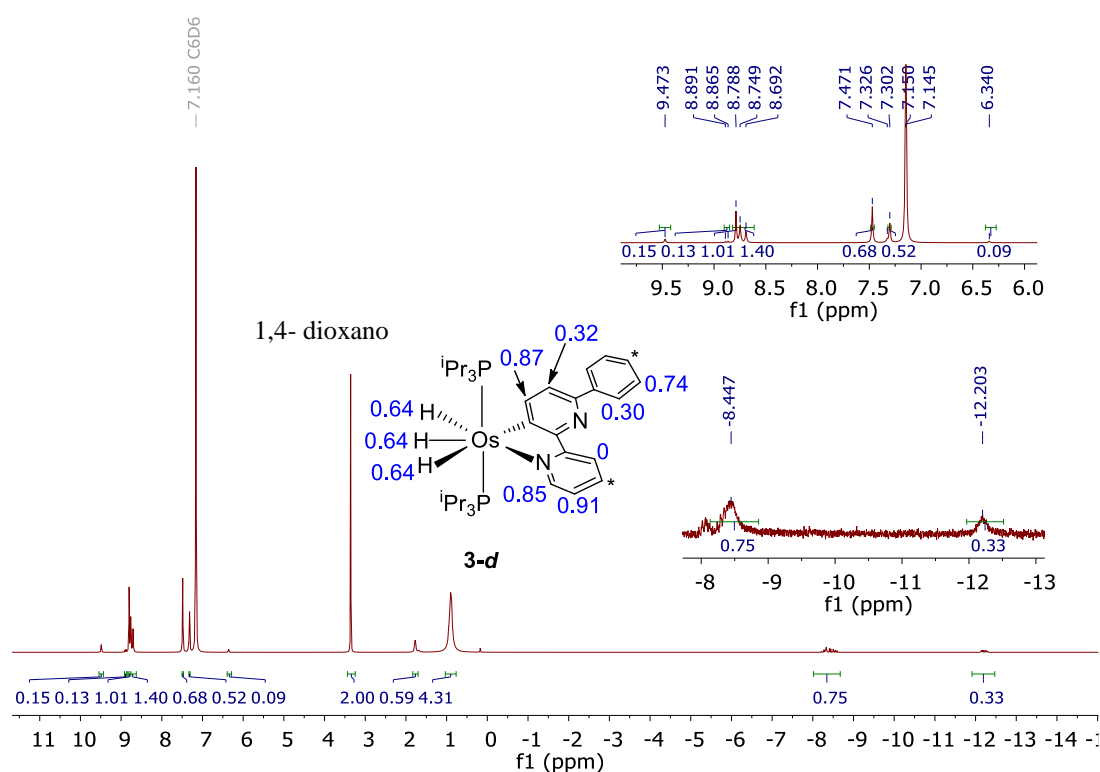
**Figura AI.46.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **1-d**.



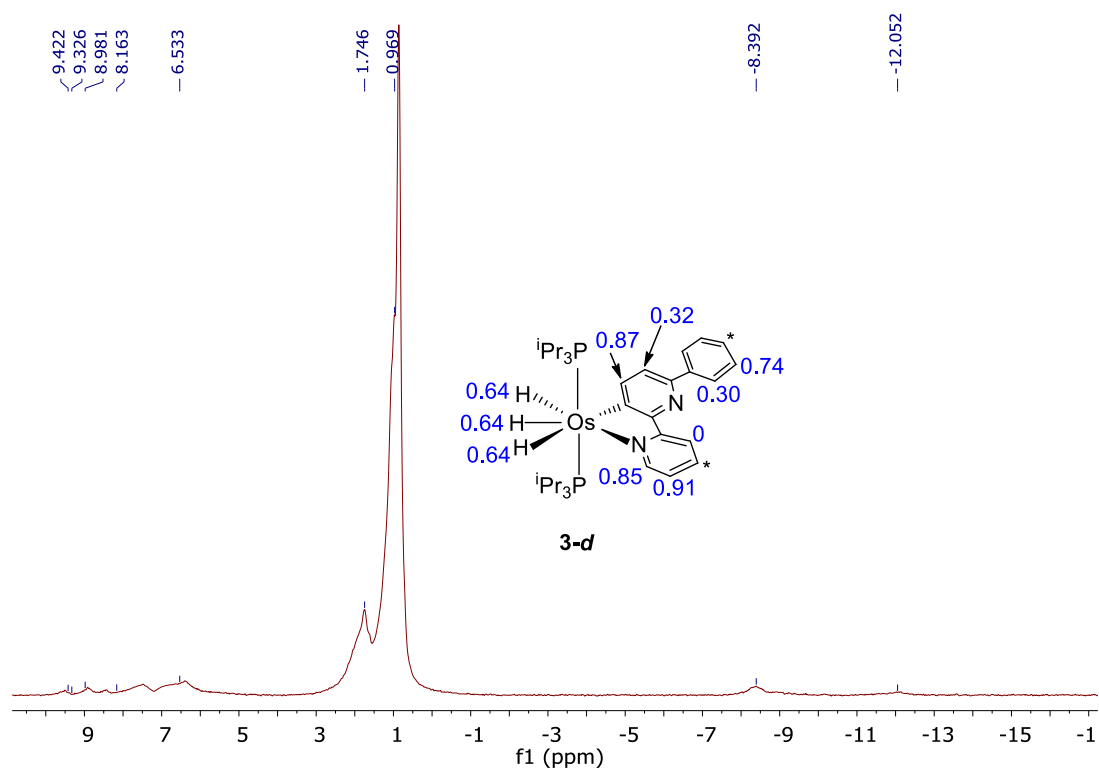
**Figura AI.47.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **2-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



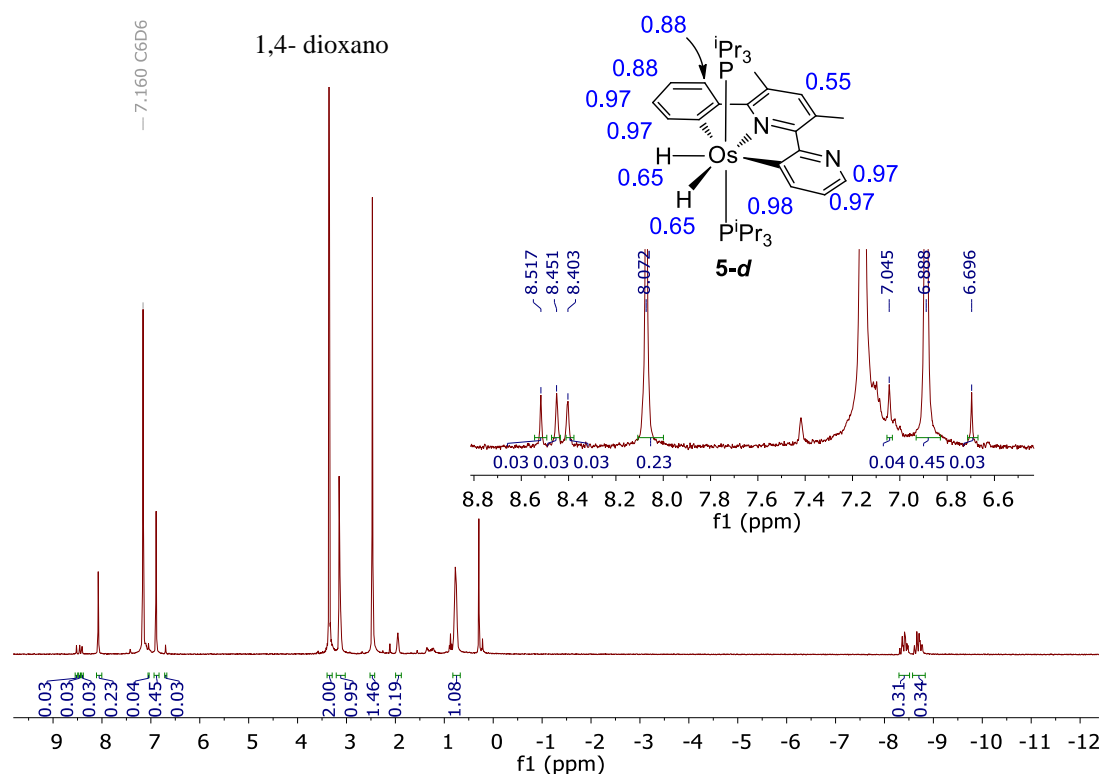
**Figura AI.48.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **2-d**.



**Figura AI.49.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **3-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.

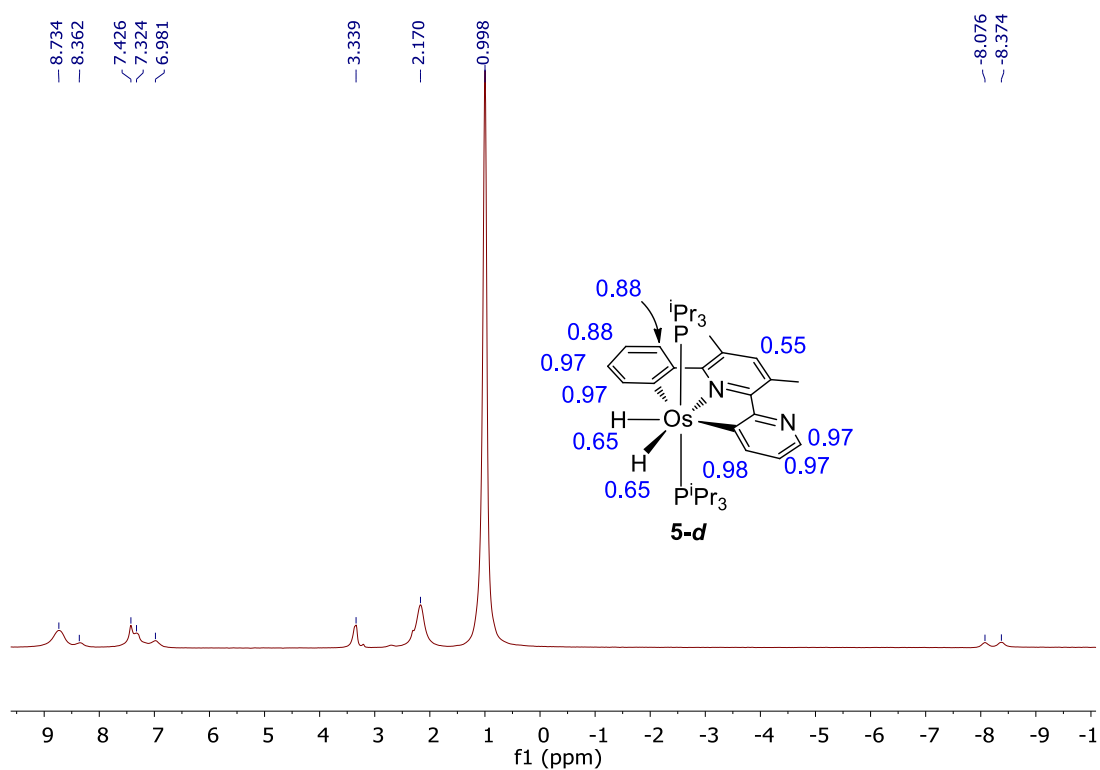


**Figura AI.50.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **3-d**.

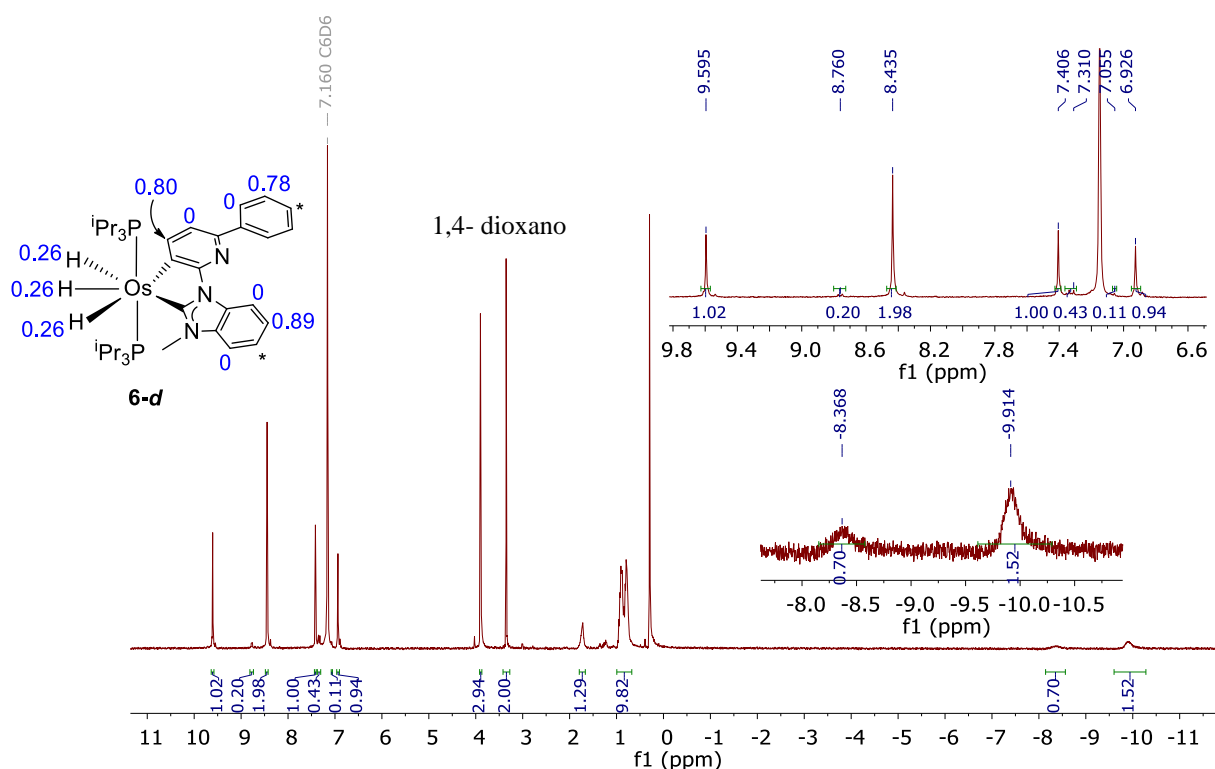


**Figura AI.51.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **5-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.

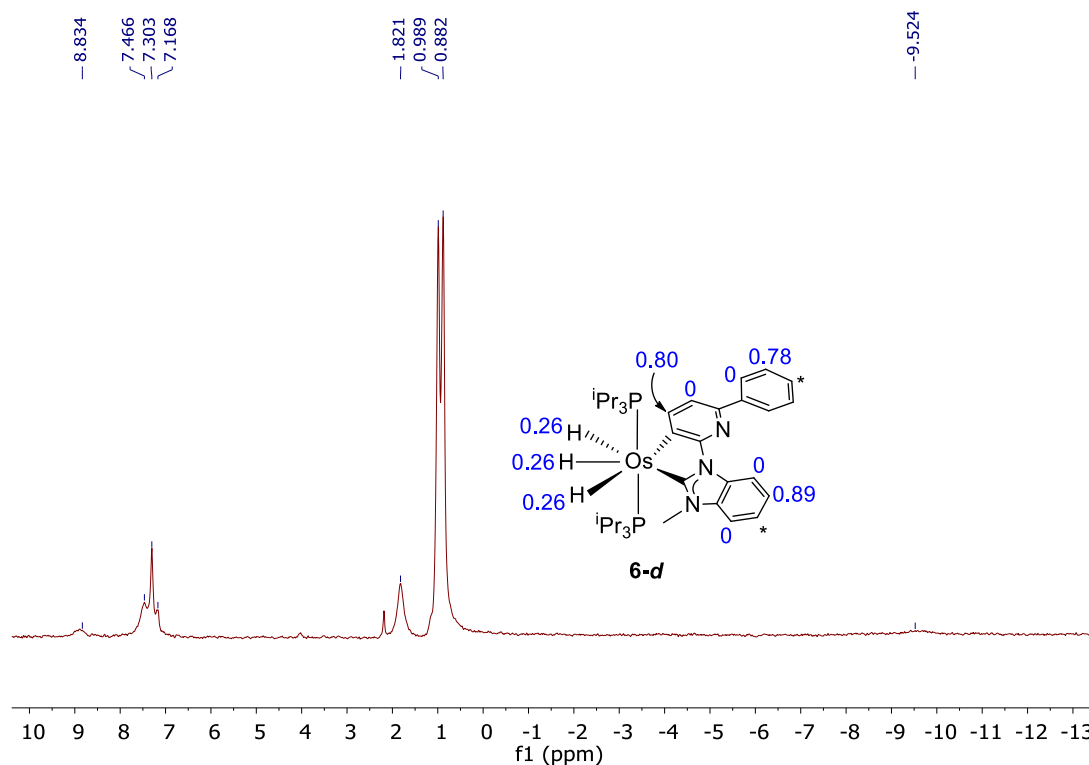




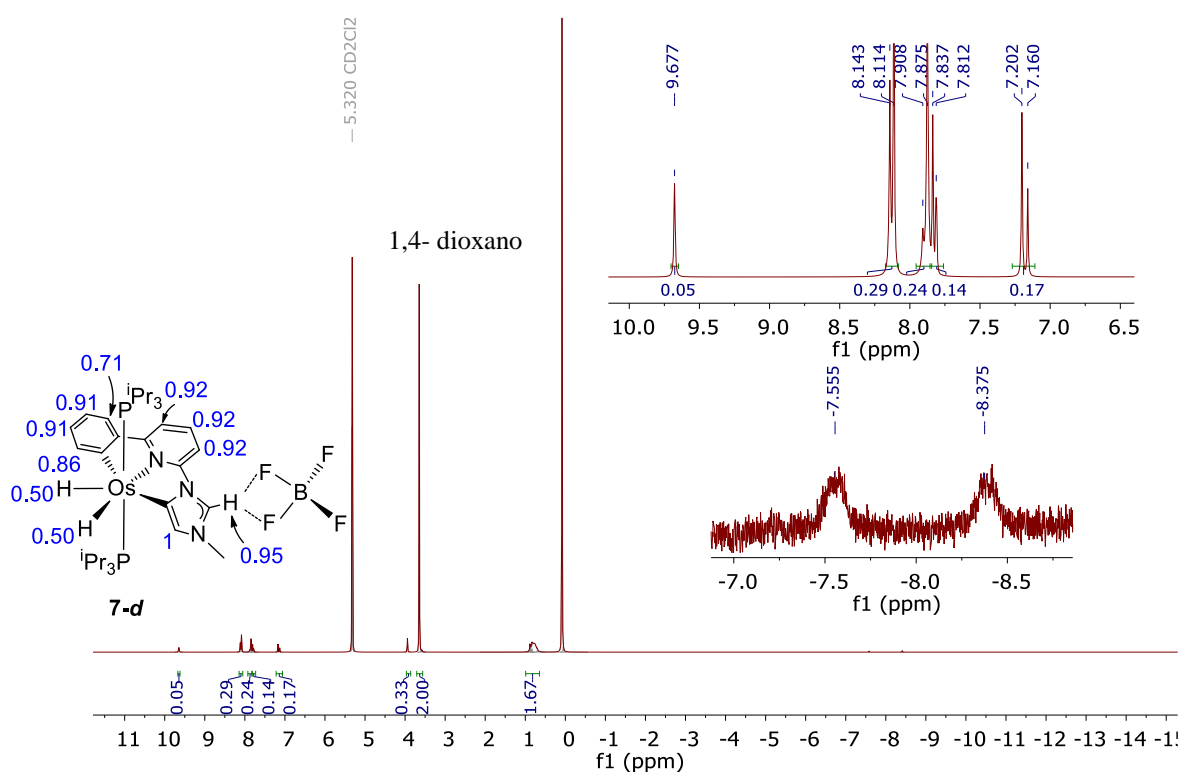
**Figura AI.52.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **5-d**.



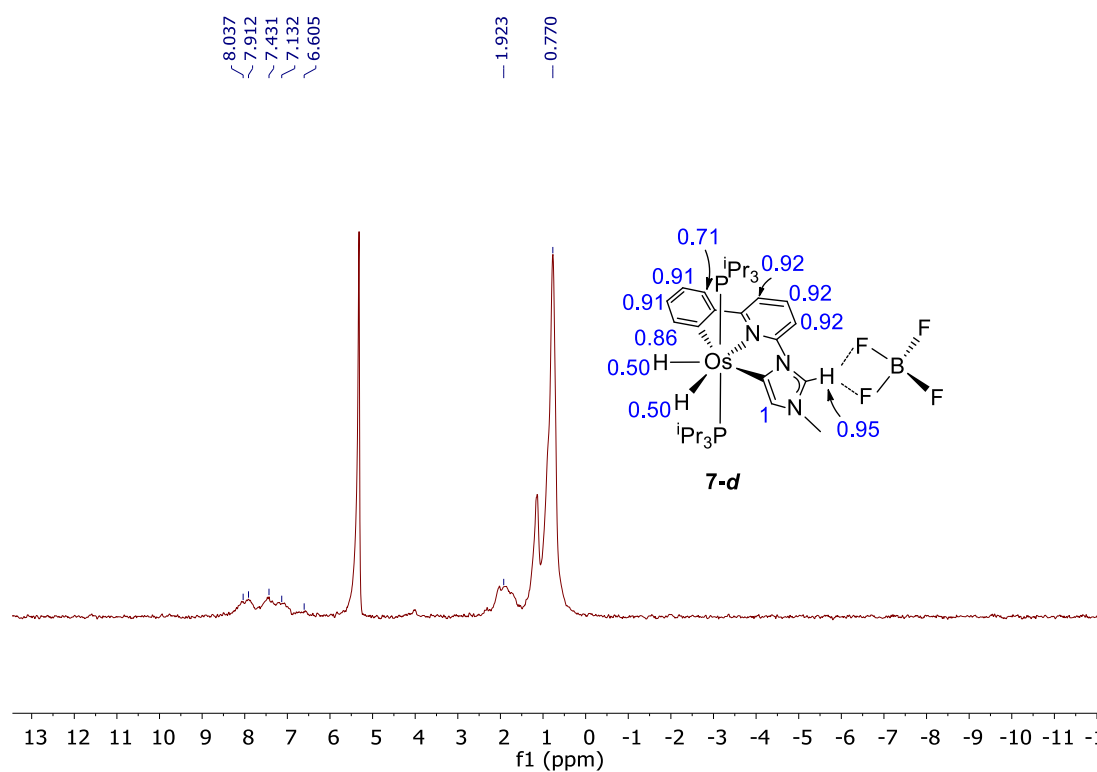
**Figura AI.53.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **6-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



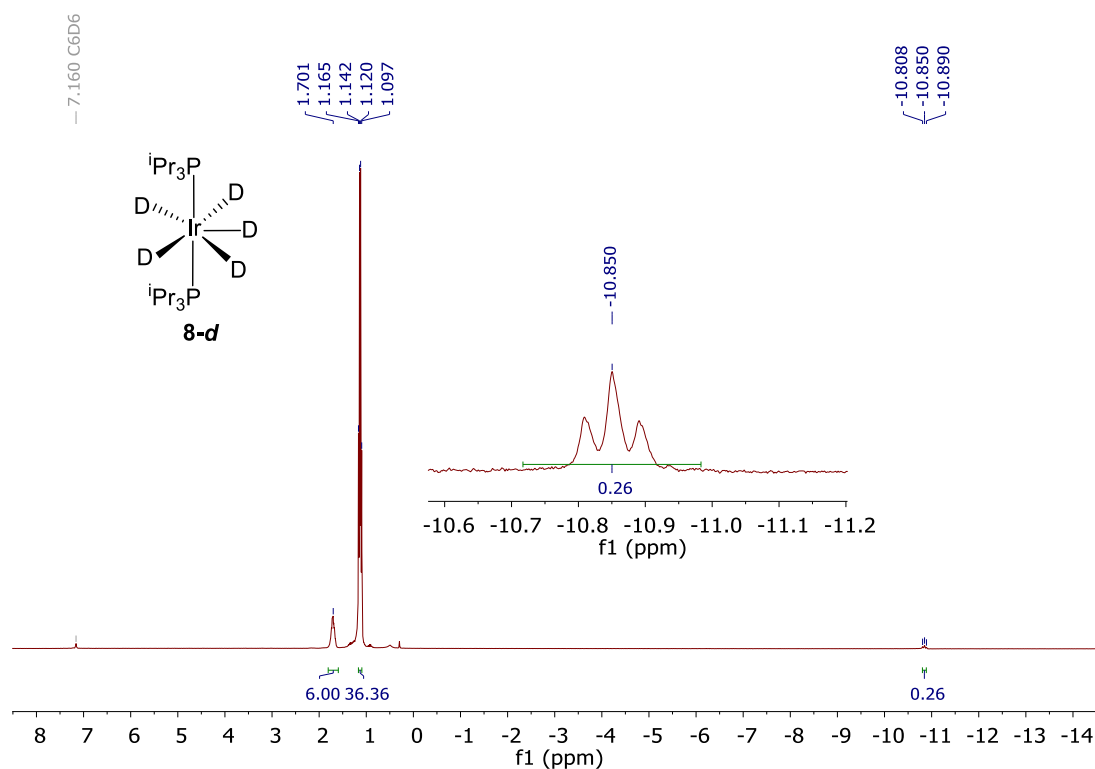
**Figura AI.54.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **6-d**.



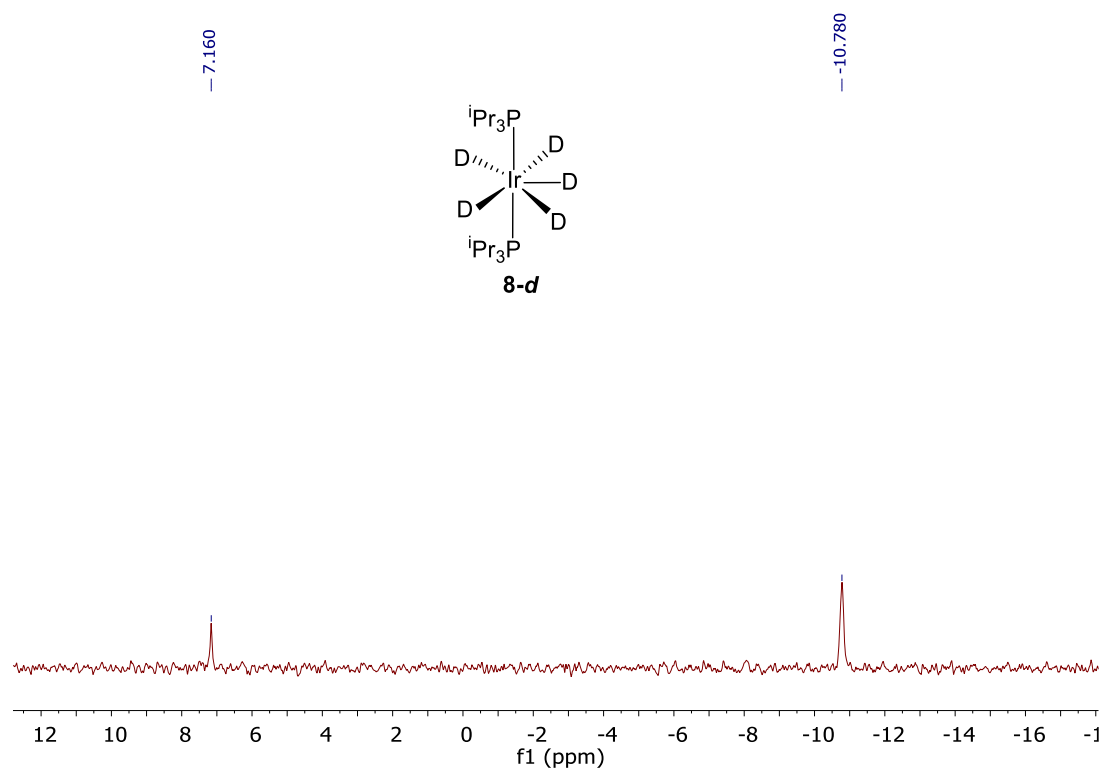
**Figura AI.55.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



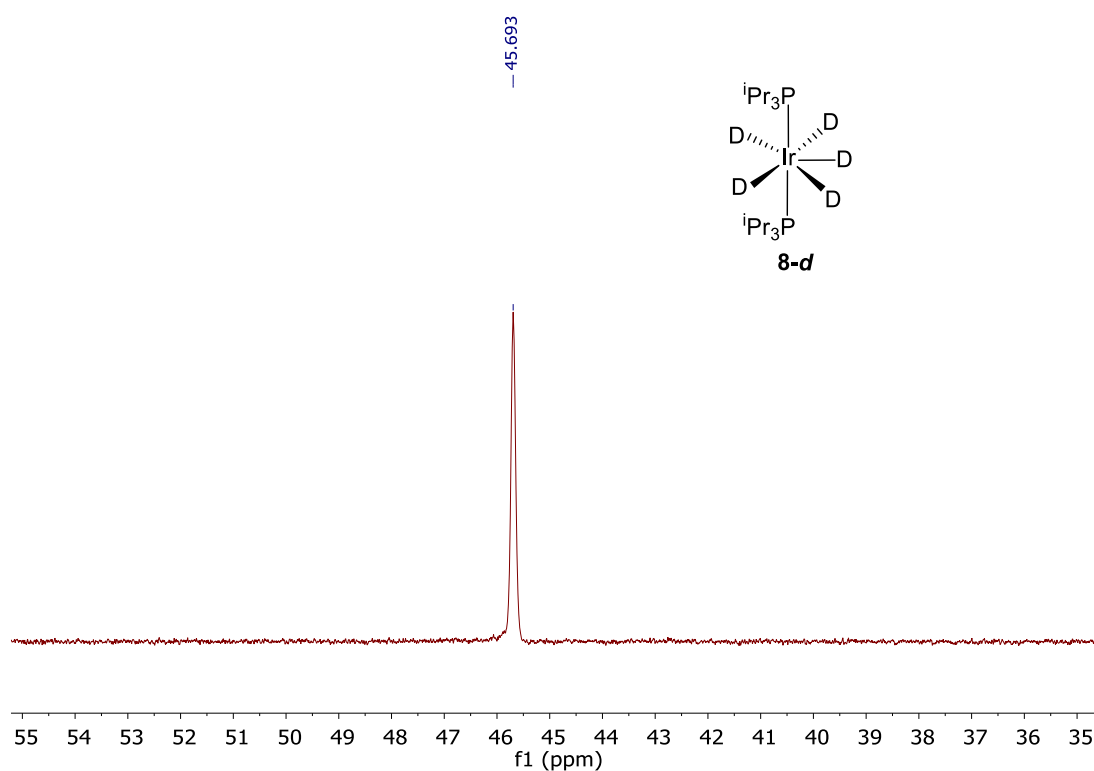
**Figura AI.56.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **7-d**.



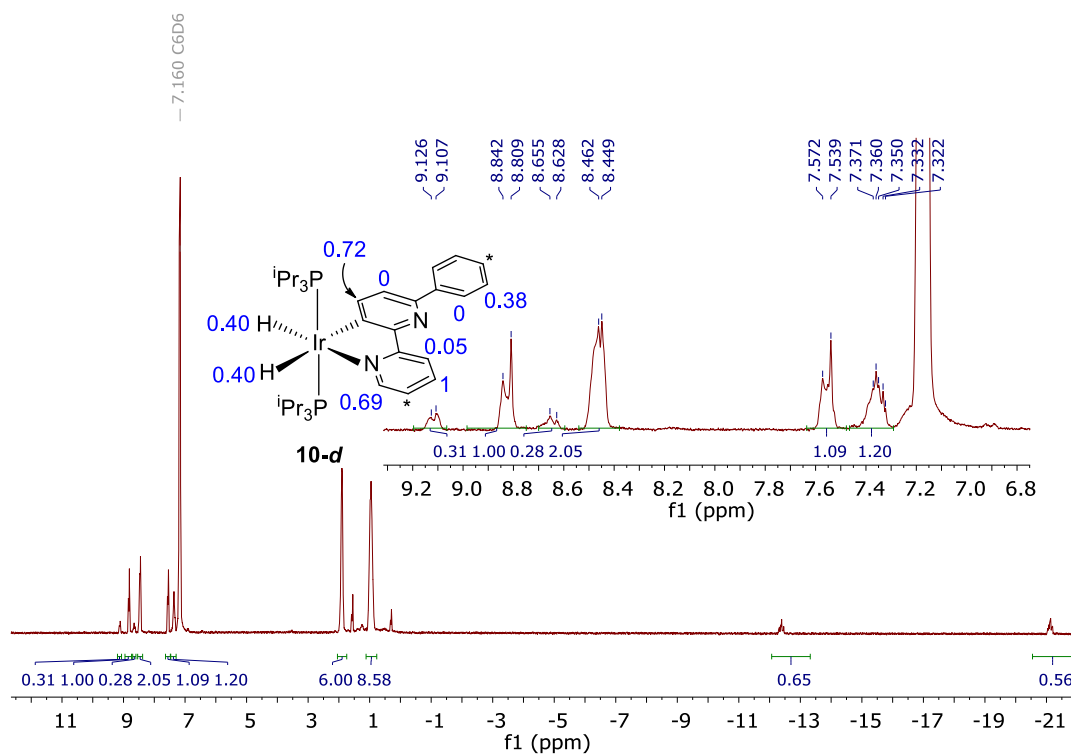
**Figura AI.57.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **8-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



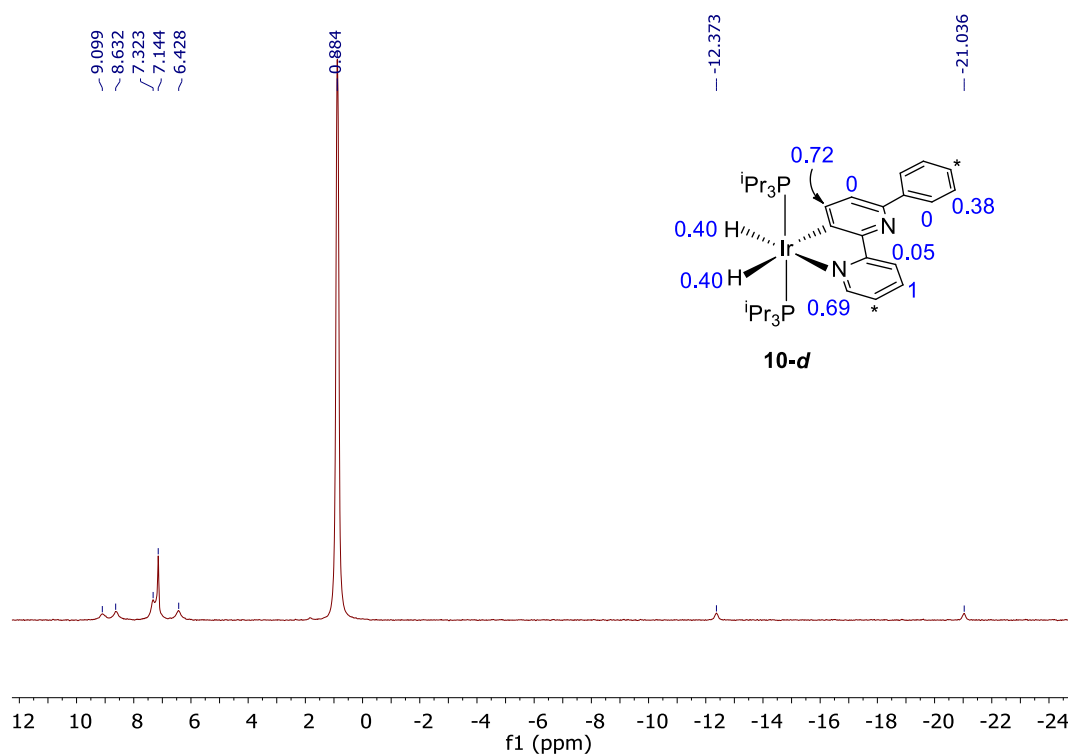
**Figura AI.58.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **8-d**.



**Figura AI.59.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **8-d**.



**Figura AI.60.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K) del complejo **10-d**. Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



**Figura AI.61.** Espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) del complejo **10-d**.

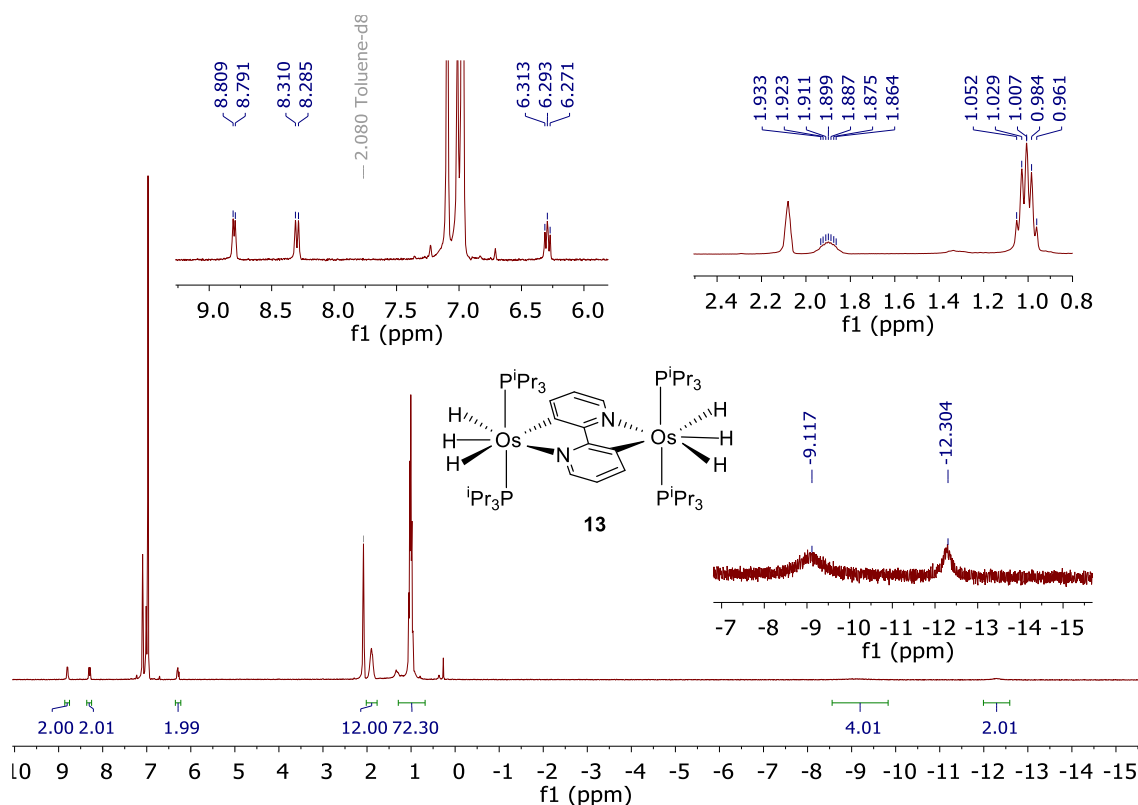




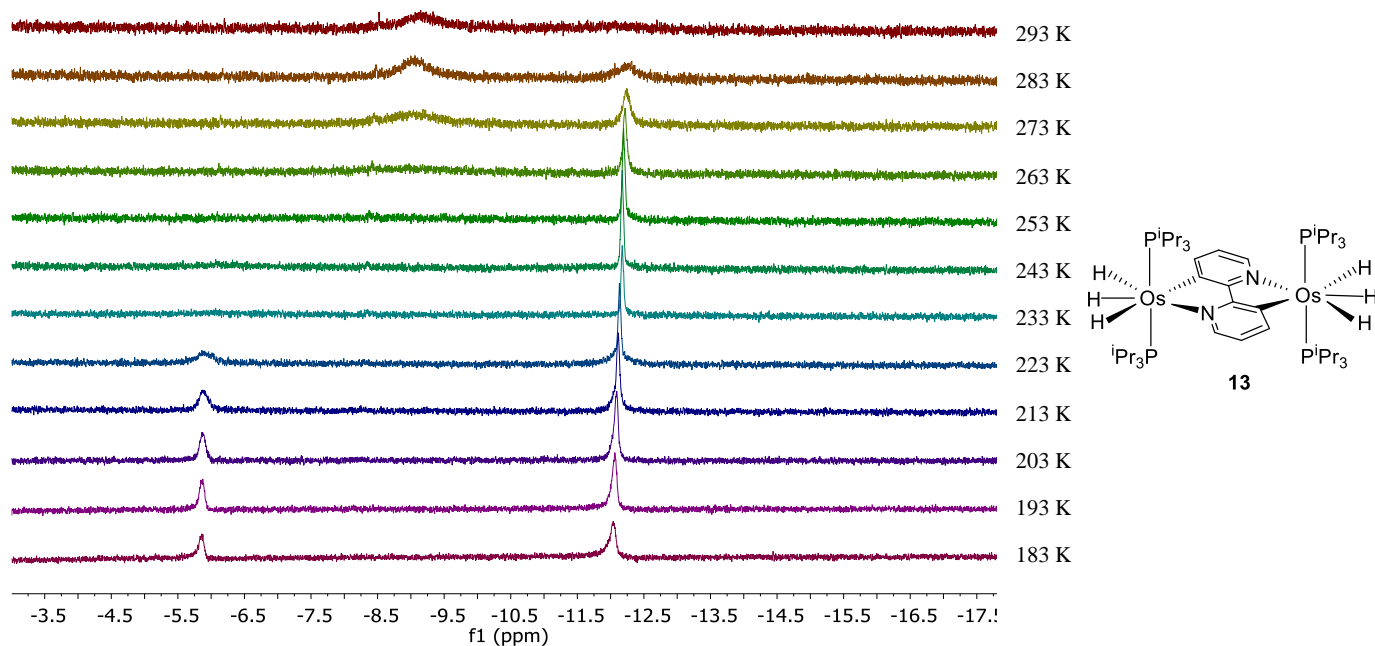




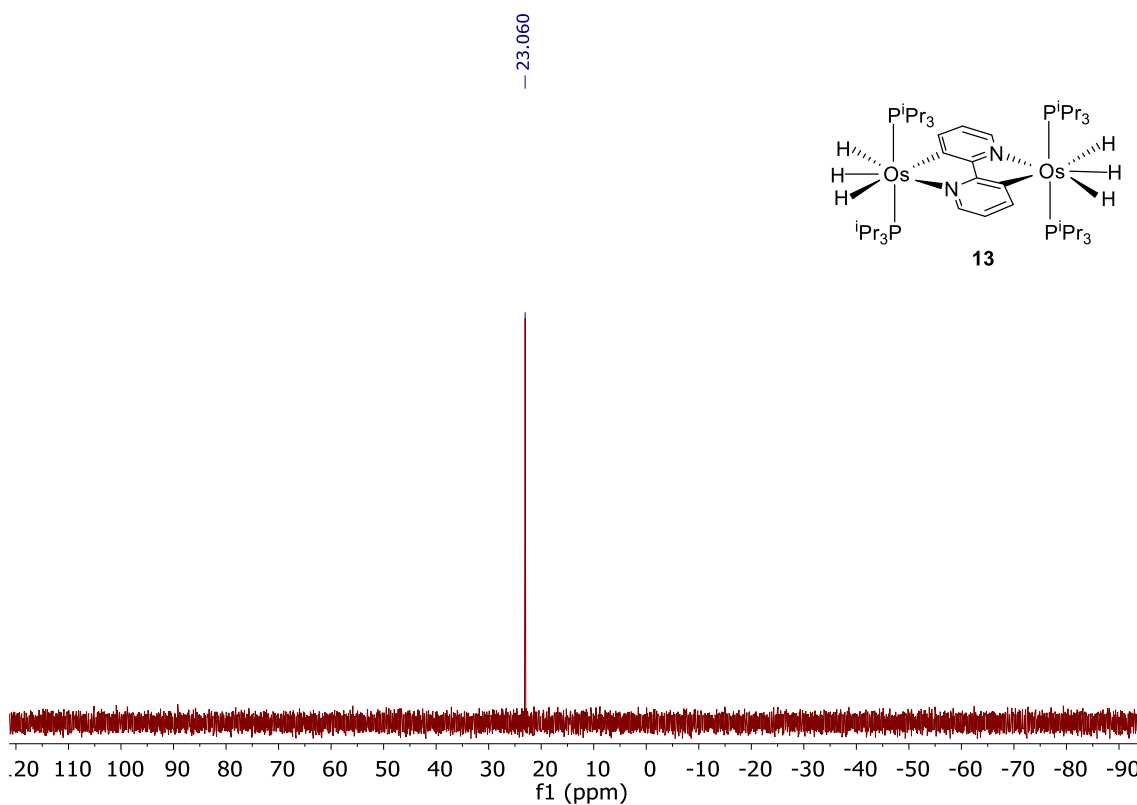
• Espectros de RMN



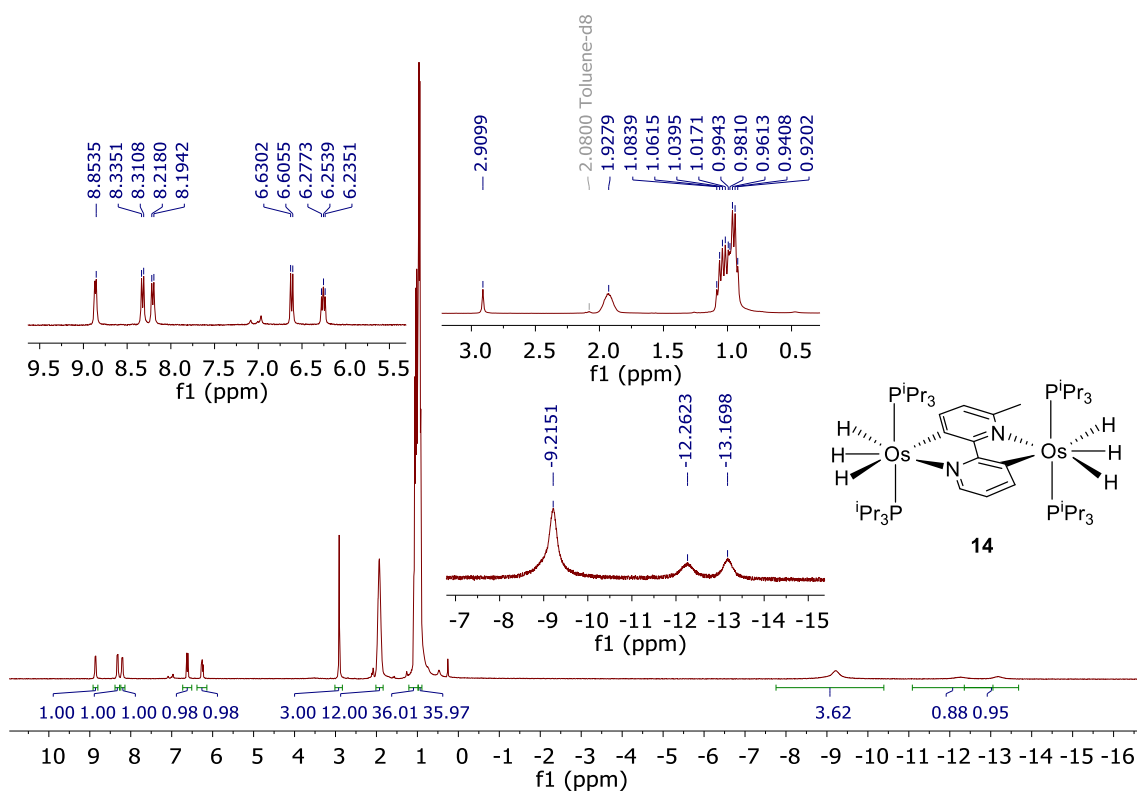
**Figura AII.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **13**.



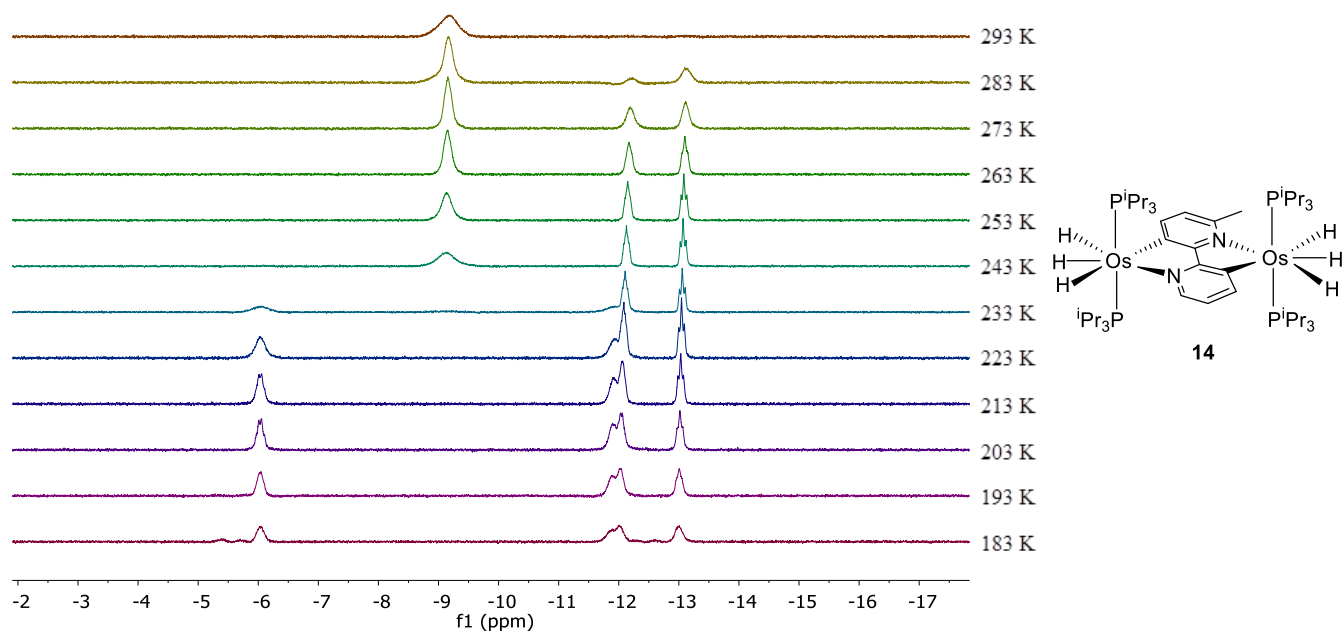
**Figura AII.2.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, tolueno- $d_8$ ) del compuesto **13**.



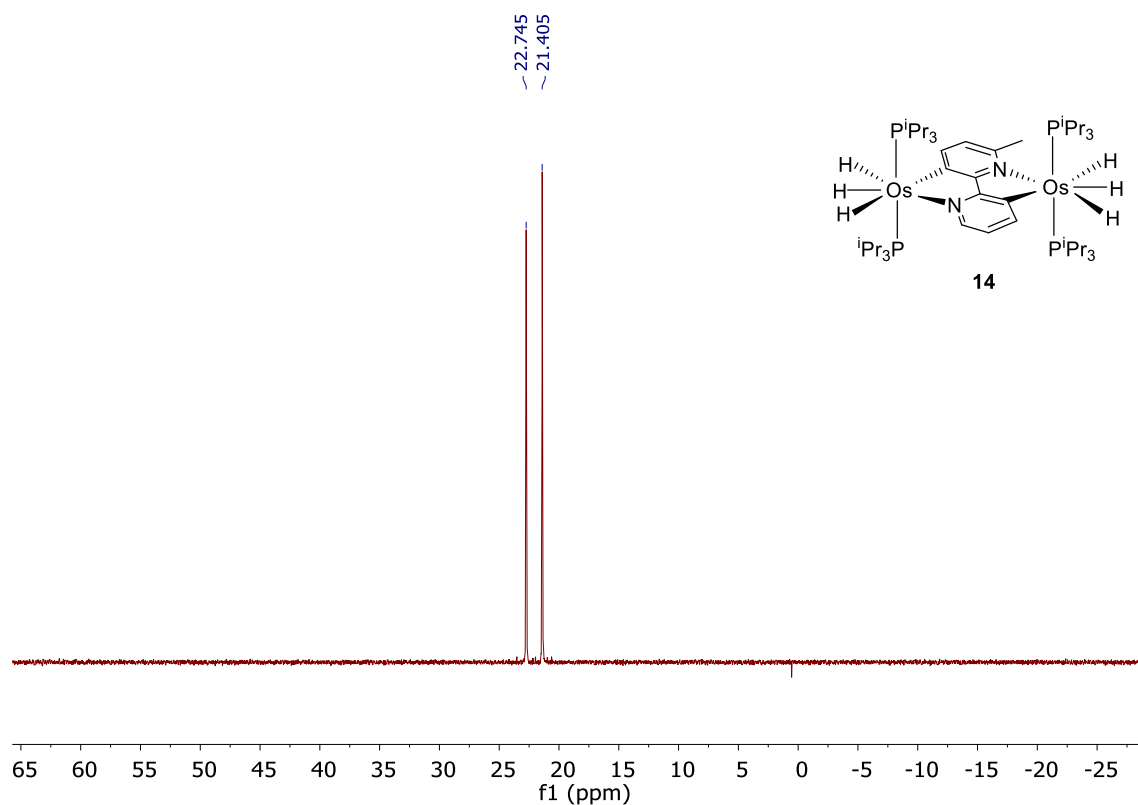
**Figura AII.3** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>, 298 K) del complejo **13**.



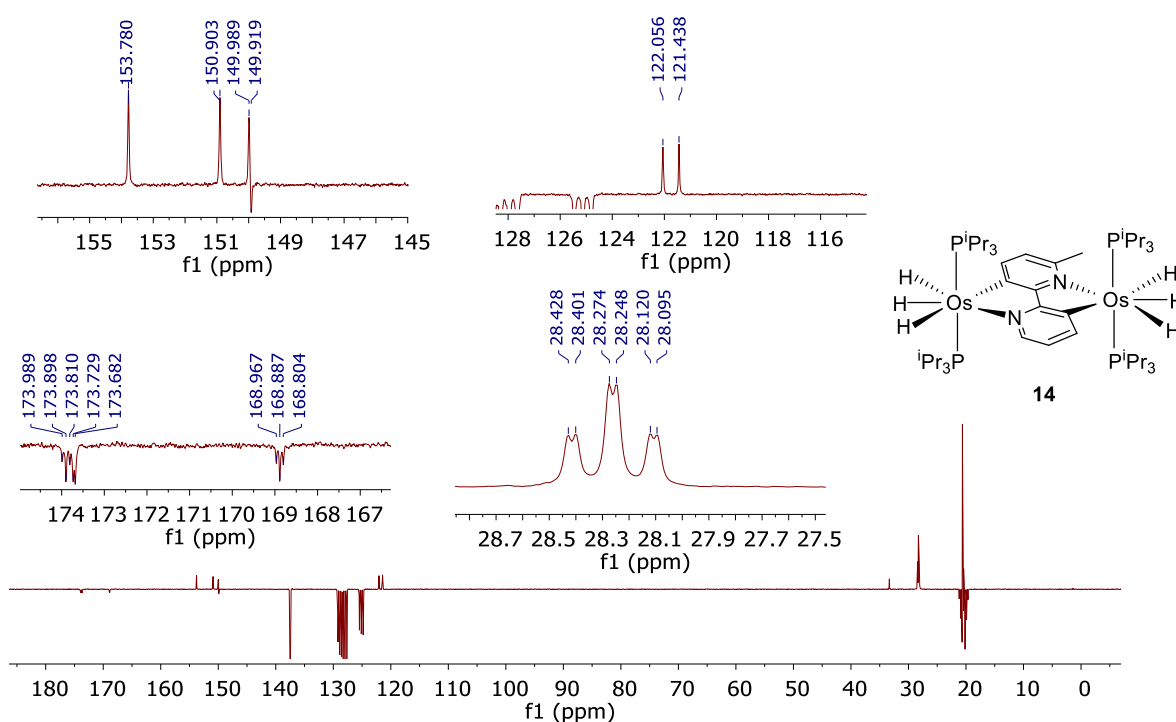
**Figura AII.4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>, 298 K) del complejo **14**.



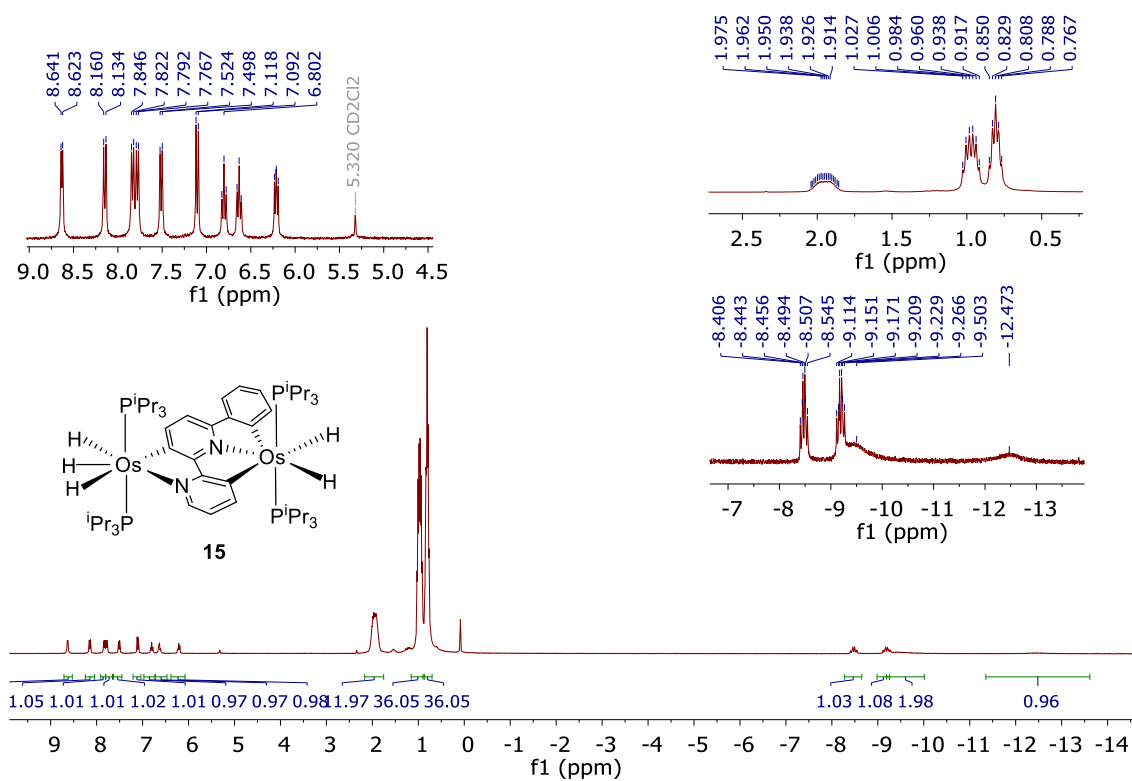
**Figura AII.5.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{toluene-}d_8$ ) del complejo **14**.



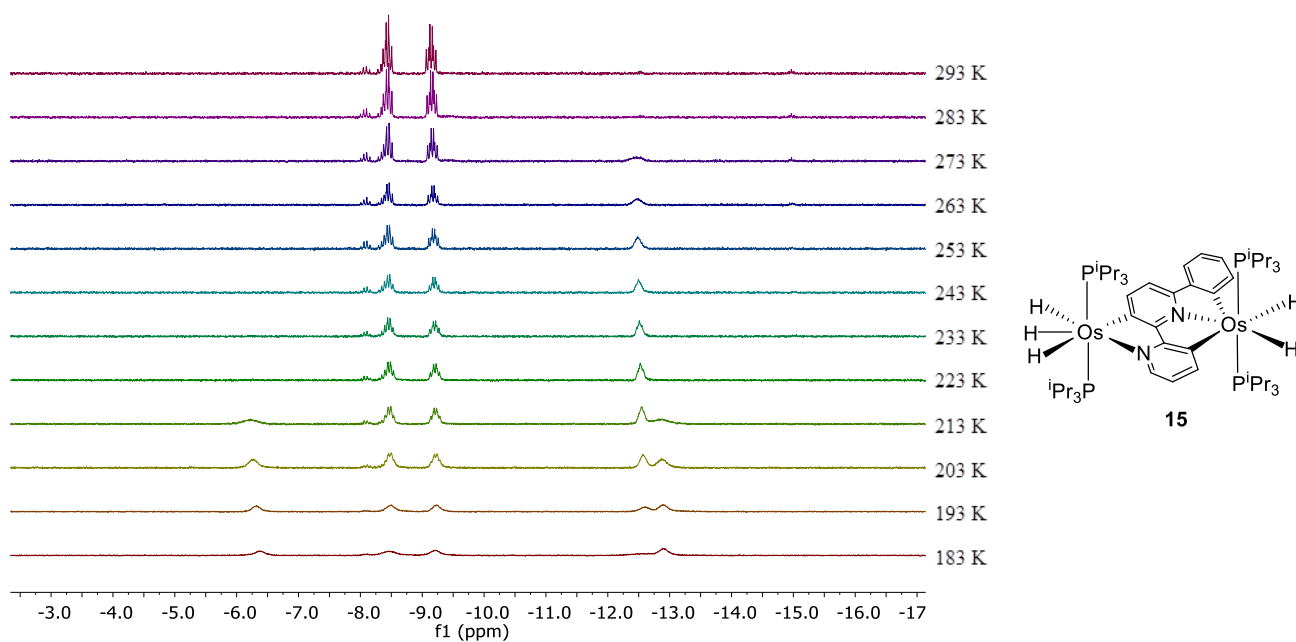
**Figura AII.6.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{toluene-}d_8$ , 298 K) del complejo **14**.



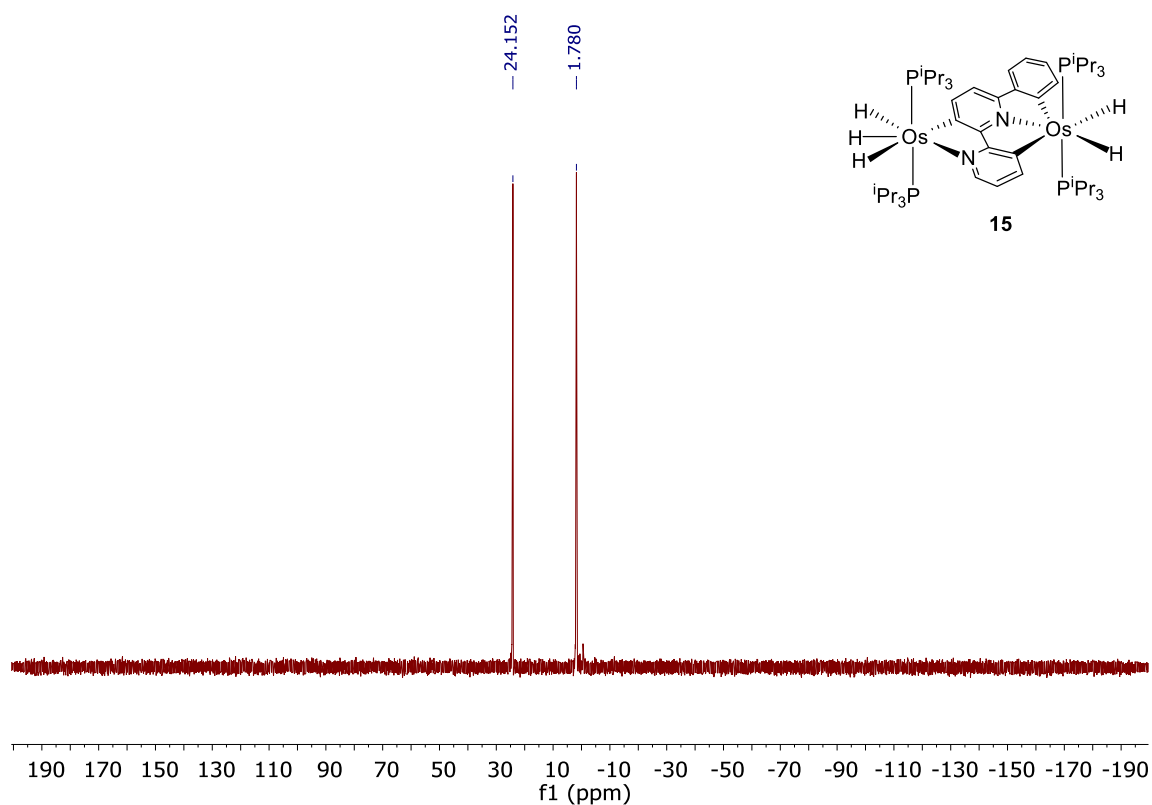
**Figura AII.7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K) del complejo **14**.



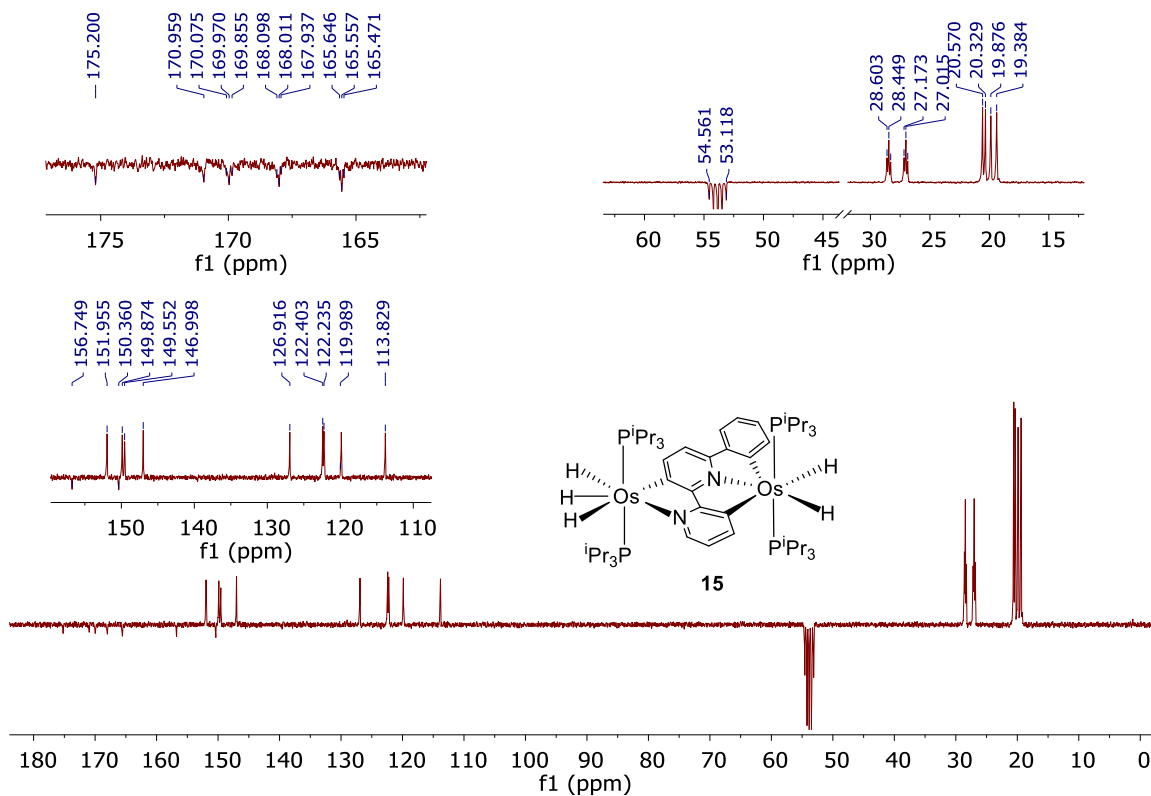
**Figura AII.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **15**.



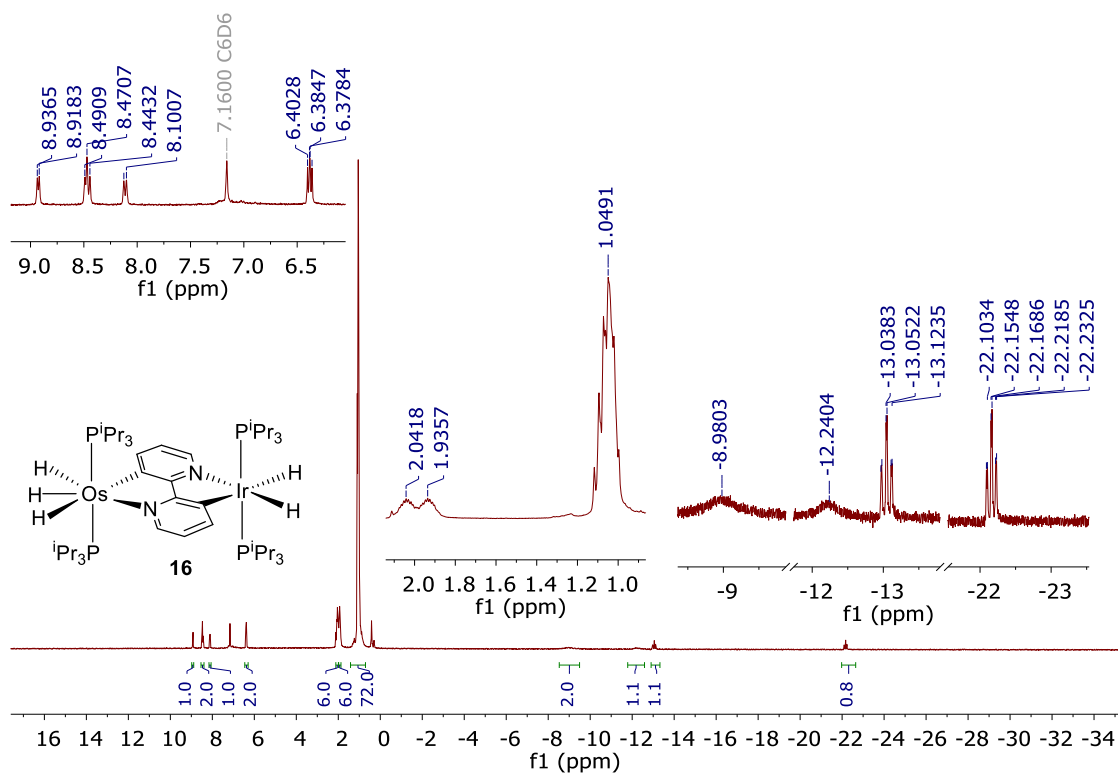
**Figura AII.9.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **15**.



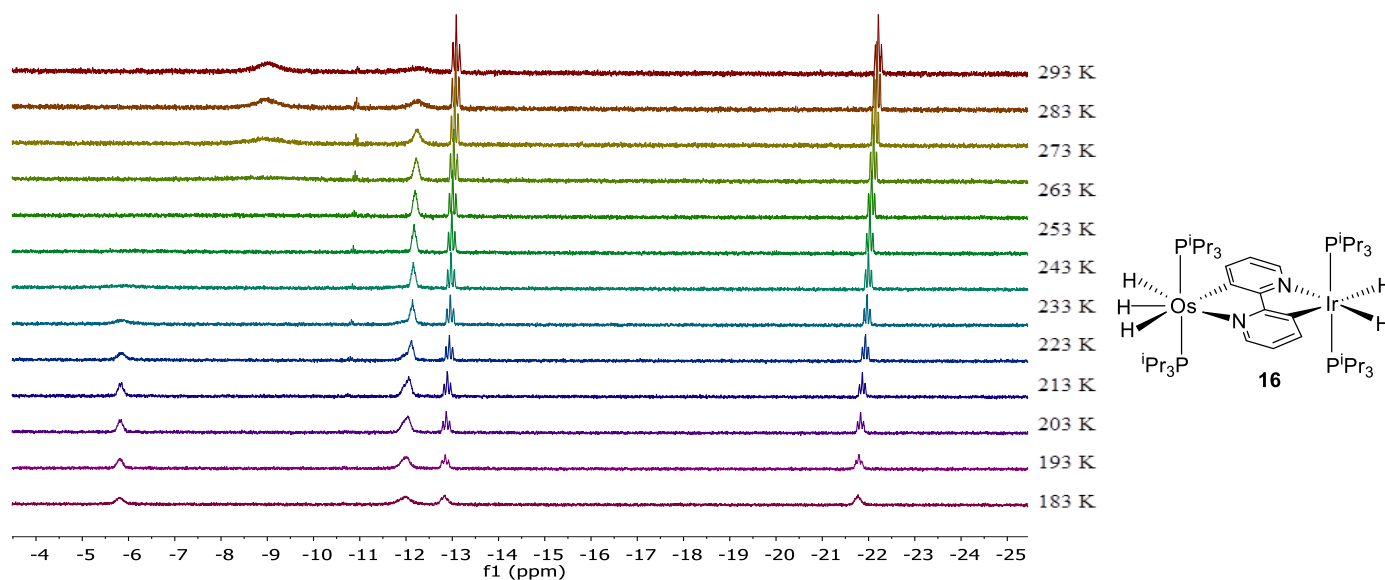
**Figura AII.10.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **15**.



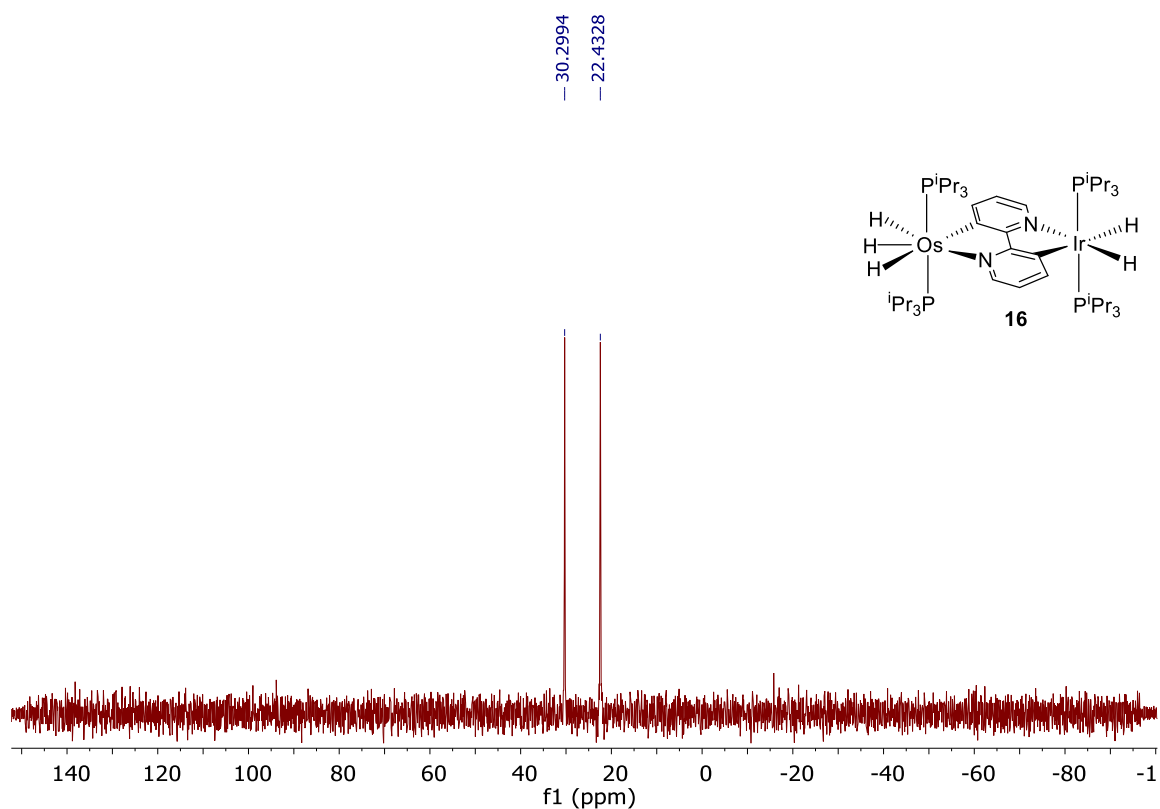
**Figura AII.11.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **15**.



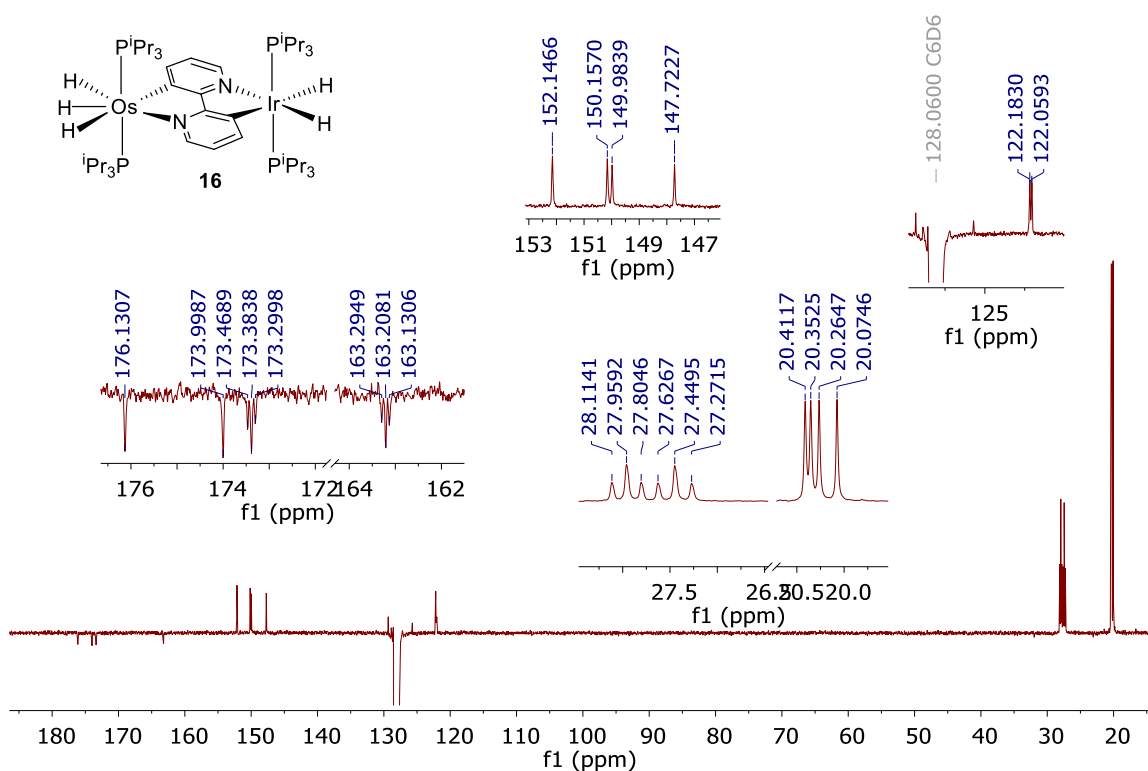
**Figura AII.12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **16**.



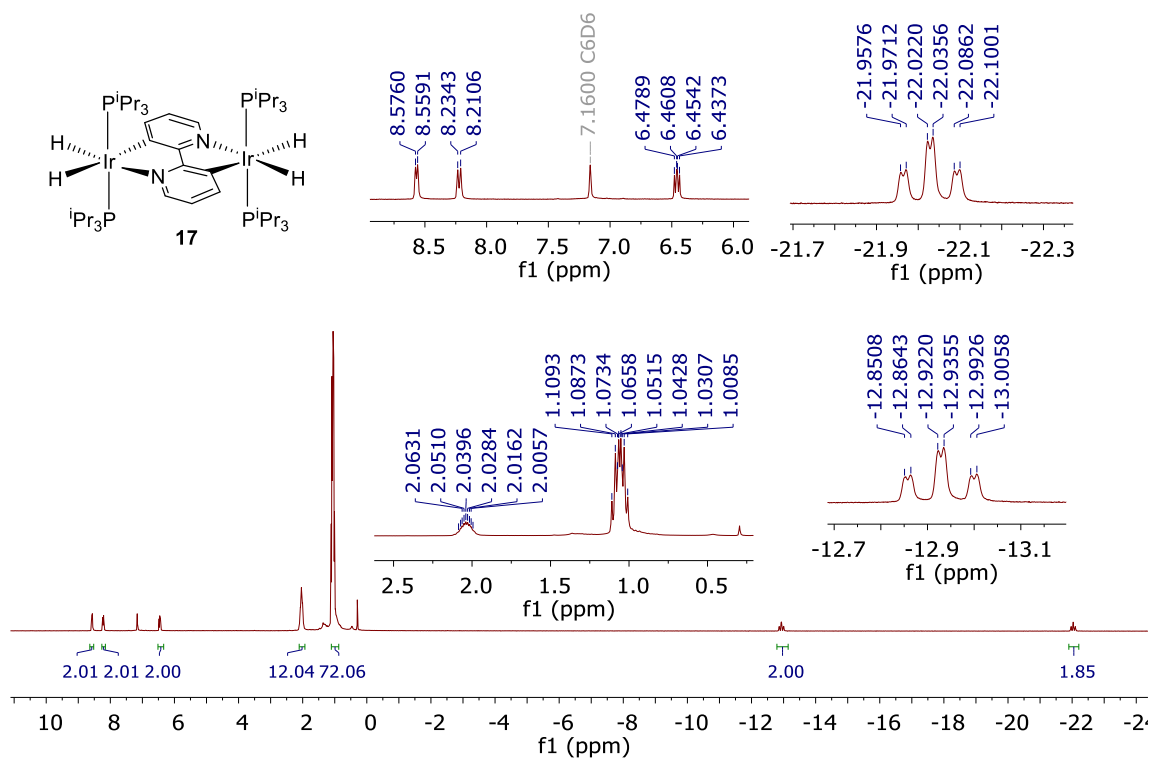
**Figura AII.13.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{toluene-}d_8$ ) del complejo **16**.



**Figura AII.14.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **16**.

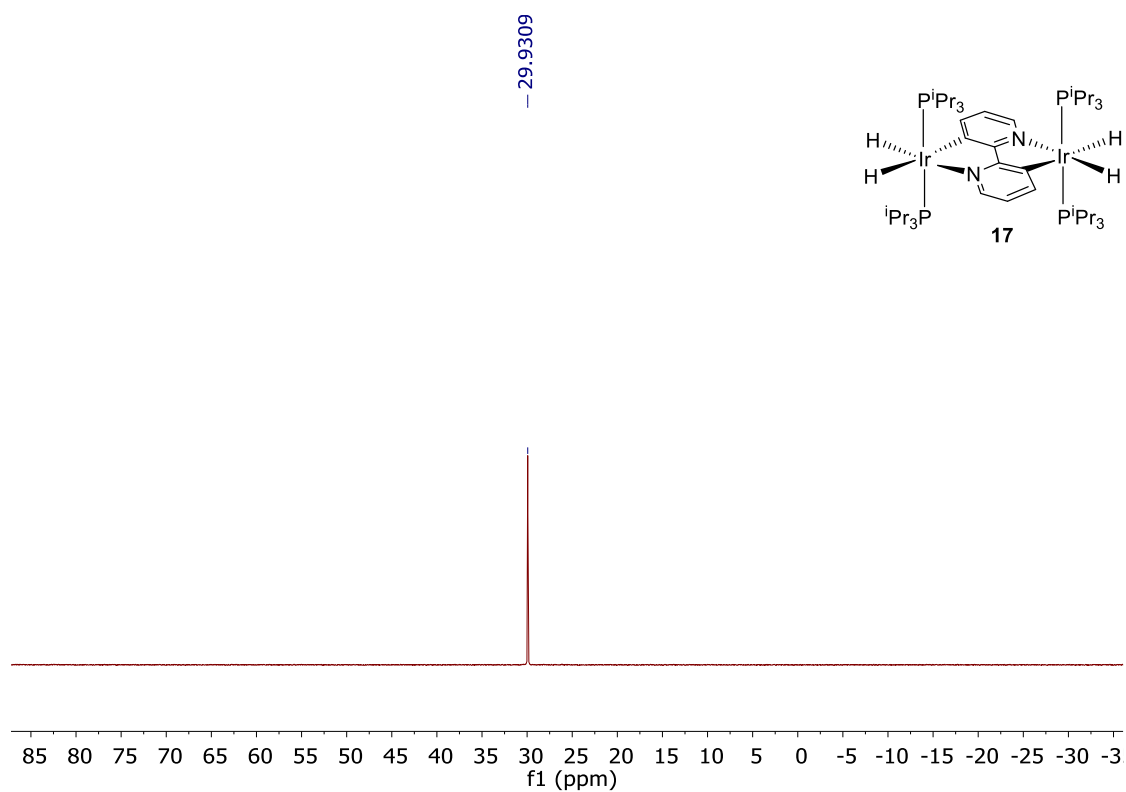


**Figura AII.15.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **16**.

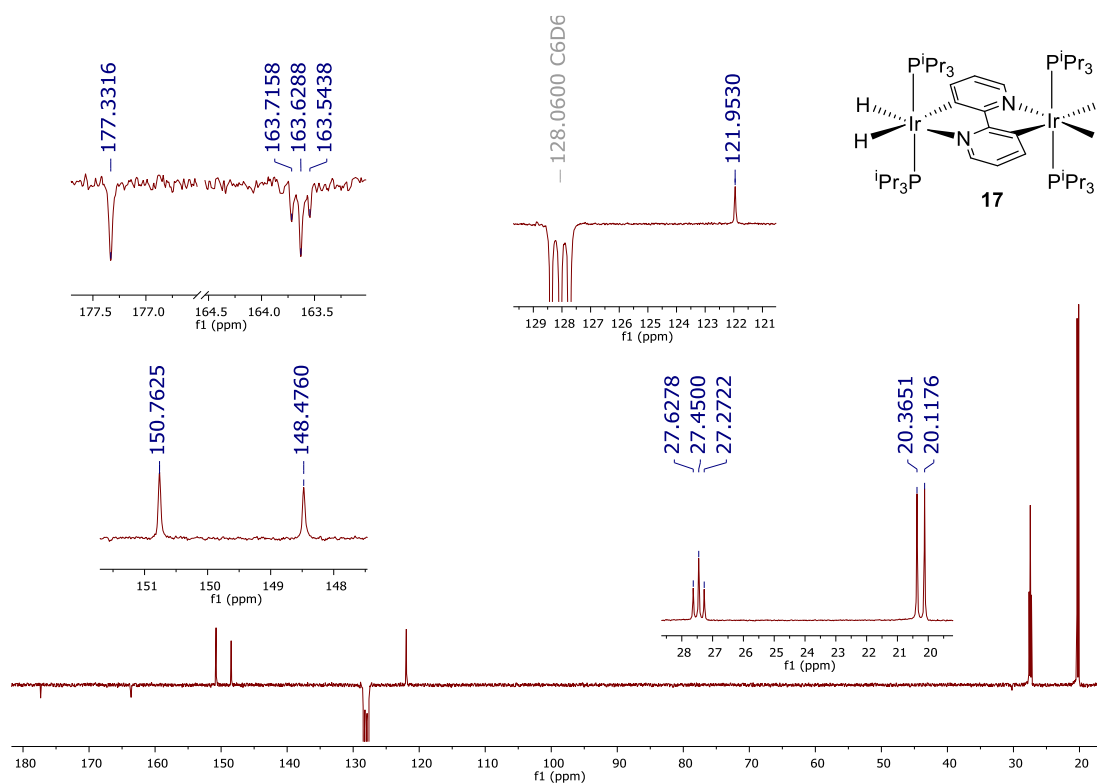


**Figura AII.16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **17**.



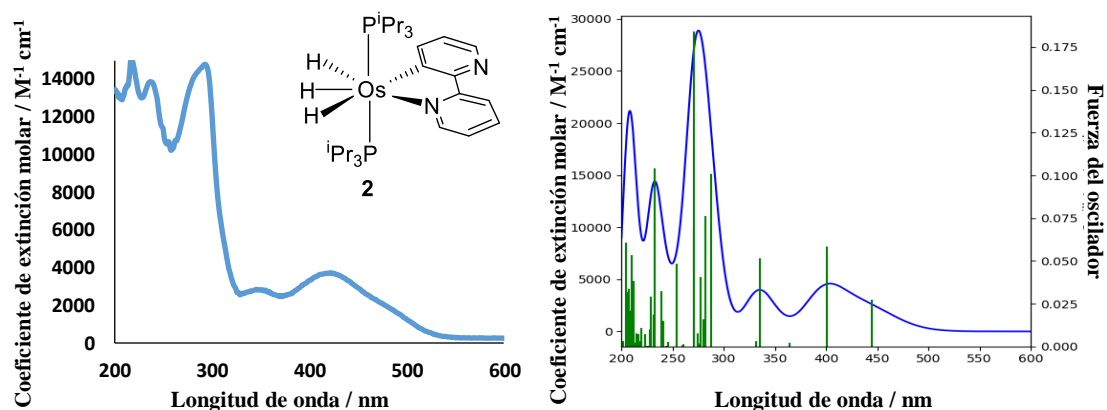


**Figura AII.17.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo 17.

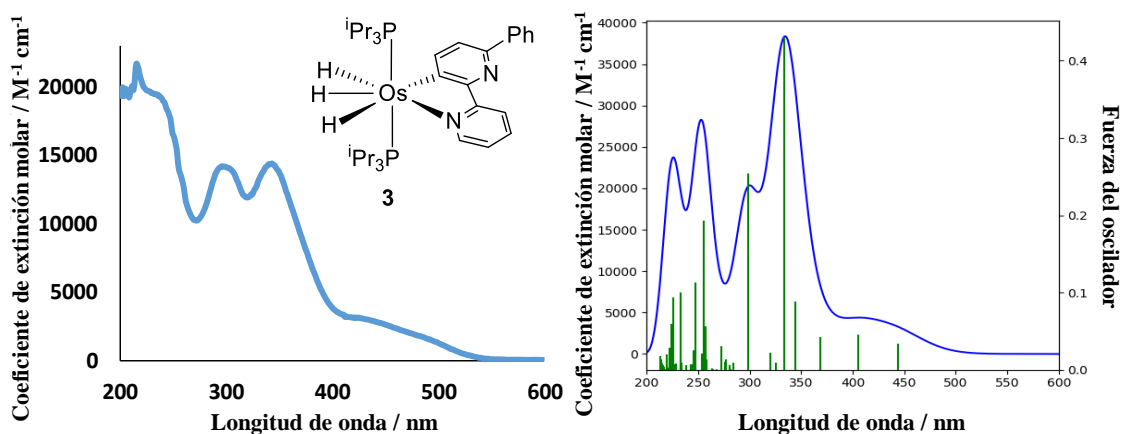


**Figura AII.18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo 17.

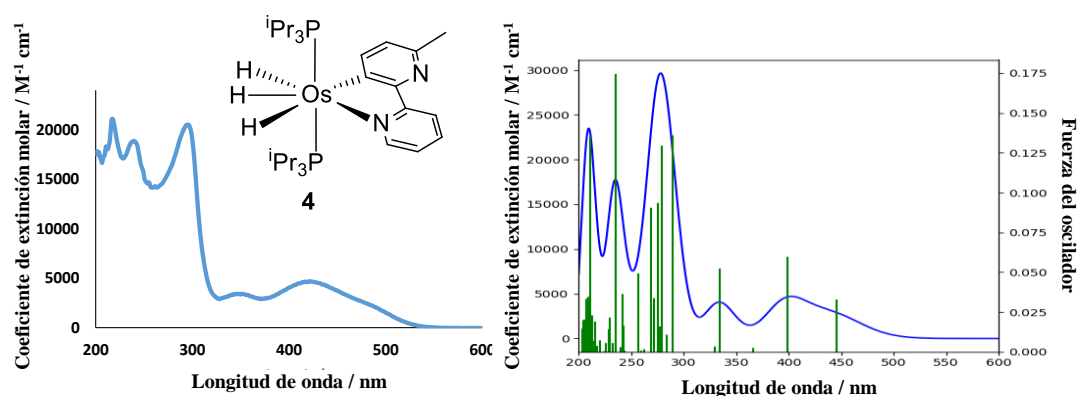
- Espectros de absorción UV-vis de los complejos 2-4, 9 y 13-17 (observados y calculados).



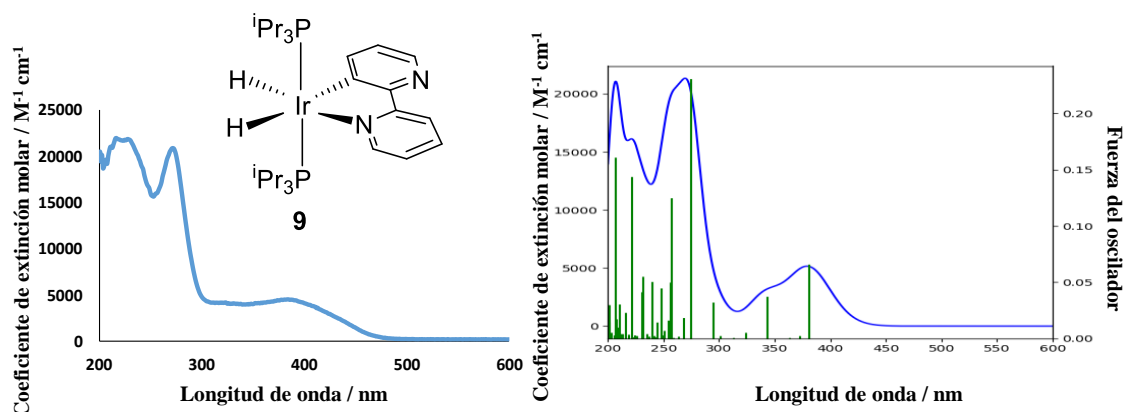
**Figura AII.19.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **2** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



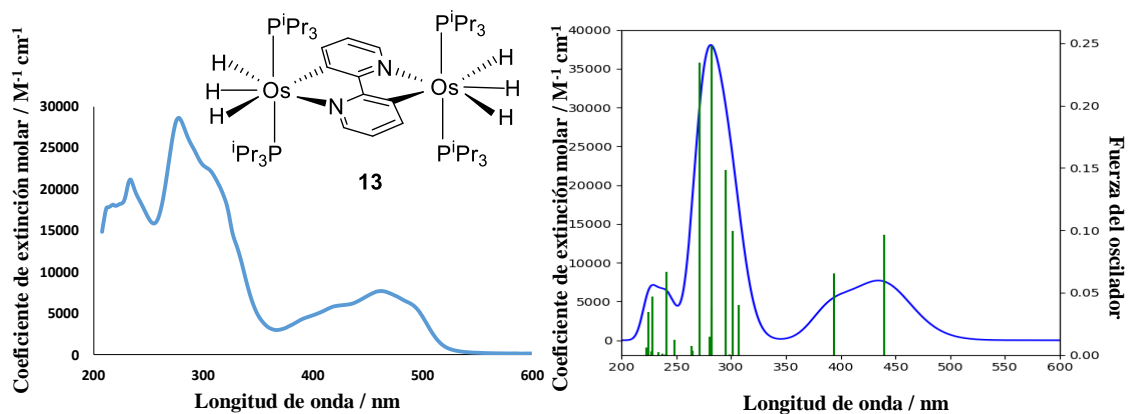
**Figura AII.20.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **3** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



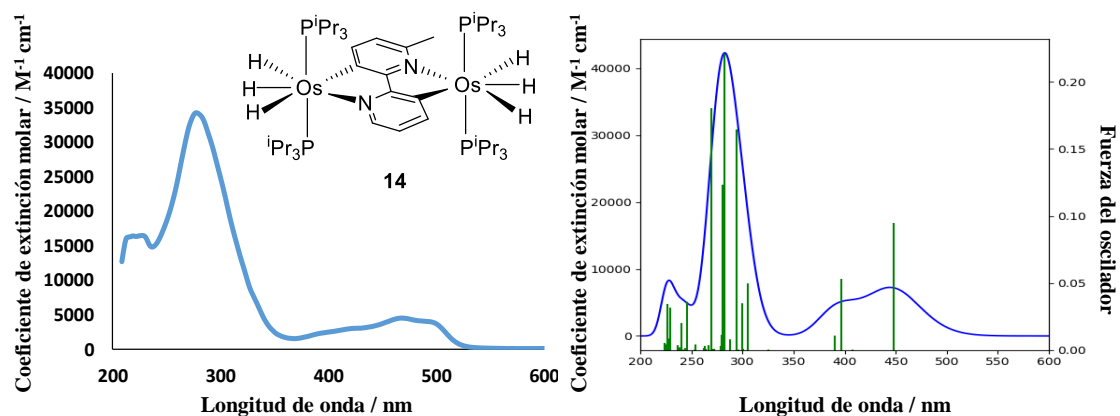
**Figura AII.21.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **4** en 2-MeTHF (1.0 x 10<sup>-4</sup> M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



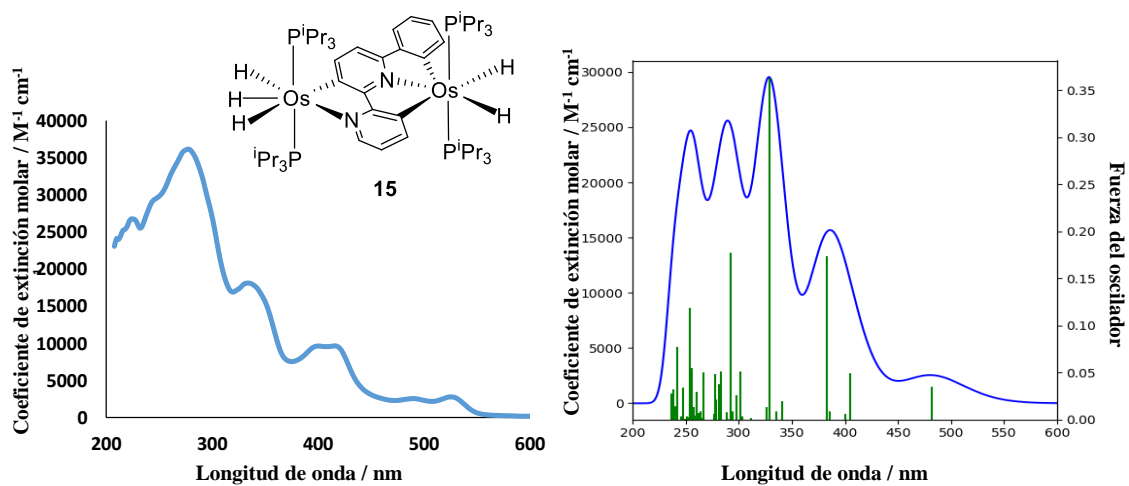
**Figura AII.22.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **9** en 2-MeTHF (1.0 x 10<sup>-4</sup> M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



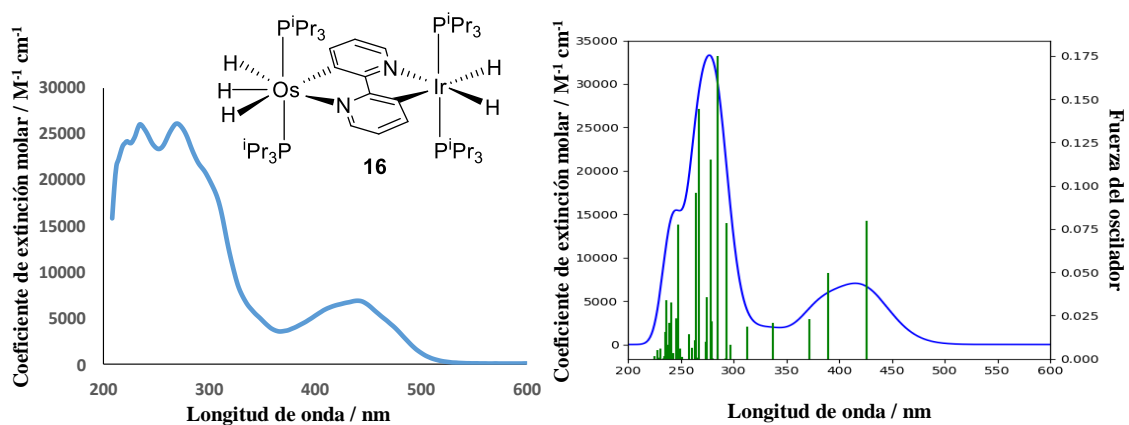
**Figura AII.23.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **13** en 2-MeTHF (1.0 x 10<sup>-4</sup> M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



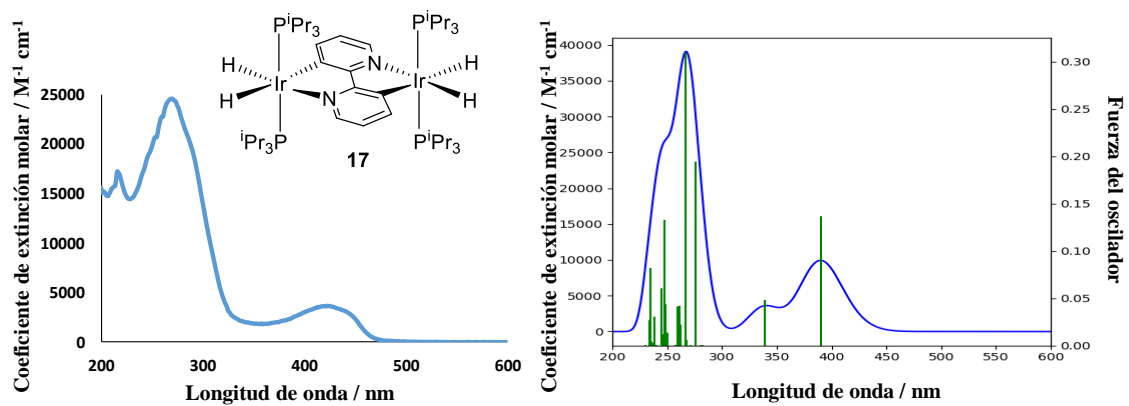
**Figura AII.24.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **14** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



**Figura AII.25.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **15** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



**Figura AII.26.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **16** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.



**Figura AII.27.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **17** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.

• **Composición de las principales transiciones de los espectros de UV/vis calculados para los complejos 2-4, 9 y 13-17.**

En las Tablas AII.1, AII.2, AII.3, AII.4, AII.5, AII.6, AII.7, AII.8 y AII.9 se muestran las principales transiciones para los espectros de UV calculados, las fuerzas del oscilador y las contribuciones de los orbitales moleculares a las transiciones.

**Tabla AII.1. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 2 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	498	0	Triplete	HOMO->LUMO (95%)	H-3->LUMO (3%)
3	444	0.0272	Singlete	HOMO->LUMO (91%)	H-1->LUMO (7%)
4	400	0.0582	Singlete	H-1->LUMO (91%)	HOMO->LUMO (7%)
10	335	0.0517	Singlete	H-1->L+1 (93%)	
50	232	0.1039	Singlete	H-7->LUMO (11%) H-6->LUMO (47%) HOMO->L+5 (11%)	H-4->L+1 (2%), H-3->LUMO (2%), H-3->L+1 (4%), H-3->L+3 (7%)

**Tabla AII.2. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 3 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	504	0	Triplete	HOMO->LUMO (95%)	
3	444	0.0344	Singlete	HOMO->LUMO (88%)	H-1->LUMO (9%)
5	405	0.0457	Singlete	H-1->LUMO (89%)	HOMO->LUMO (9%)
11	344	0.0884	Singlete	H-1->L+1 (63%), HOMO->L+2 (29%)	H-1->L+2 (4%)
21	298	0.2545	Singlete	H-3->LUMO (17%), H-2->LUMO (75%)	H-1->L+2 (3%)
49	255	0.1933	Singlete	H-7->LUMO (21%), H-5->LUMO (54%)	H-6->LUMO (6%), H-2->L+1 (9%), H-2->L+2 (3%)

**Tabla AII.3. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 4 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	507	0	Triplete	HOMO->LUMO (95%)	H-3->LUMO (3%)
3	446	0.0327	Singlete	HOMO->LUMO (91%)	H-1->LUMO (7%)
4	399	0.0599	Singlete	H-1->LUMO (91%)	HOMO->LUMO (7%)
10	334	0.0525	Singlete	H-1->L+1 (93%)	
48	235	0.1747	Singlete	H-6->LUMO (56%), HOMO->L+5 (15%)	H-4->L+1 (5%), H-3->LUMO (2%), H-3->L+1 (6%), H-3->L+3 (8%)

**Tabla AII.4. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 9 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	445	0	Triplete	HOMO->LUMO (82%)	H-4->LUMO (9%), H-3->LUMO (3%)
4	381	0.0657	Singlete	HOMO->LUMO (94%)	H-3->LUMO (2%)
10	343	0.0368	Singlete	H-3->LUMO (90%)	H-2->LUMO (6%)
22	274	0.2307	Singlete	H-4->LUMO (78%)	H-5->LUMO (4%), H-3->L+1 (8%), HOMO->L+3 (3%)

**Tabla AII.5. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 13 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	511	0	Triplete	HOMO->LUMO (96%)	H-4->LUMO (2%)
4	440	0.0966	Singlete	HOMO->LUMO (96%)	
7	394	0.0653	Singlete	H-2->LUMO (96%)	HOMO->LUMO (2%)
28	294	0.1481	Singlete	H-3->L+1 (85%)	H-2->L+3 (6%), H-1->L+1 (4%), HOMO->L+3 (4%)
37	282	0.2481	Singlete	H-4->LUMO (27%), H-2->L+3 (51%), HOMO->L+3 (15%)	
95	228	0.0471	Singlete	H-1->L+7 (96%)	

**Tabla AII.6. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 14 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	525	0	Triplete	HOMO->LUMO (96%)	H-4->LUMO (3%)
2	447	0.0949	Singlete	HOMO->LUMO (97%)	
7	396	0.0531	Singlete	H-2->LUMO (96%)	
28	294	0.1643	Singlete	H-3->L+1 (77%)	H-4->LUMO (3%), H-2->L+4 (4%), H-1->L+1 (3%), HOMO->L+4 (9%)
46	270	0.1805	Singlete	H-4->LUMO (22%), H-2->L+4 (65%)	H-3->L+1 (2%), H-3->L+4 (3%), HOMO->L+4 (3%)
97	226	0.0345	Singlete	H-1->L+7 (76%)	H-9->LUMO (8%), H-4->L+1 (6%), H-2->L+7 (2%)

**Tabla AII.7. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 15 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	551	0	Triplete	HOMO->LUMO (96%)	
2	481	0.0347	Singlete	HOMO->LUMO (95%)	
10	383	0.1737	Singlete	H-2->LUMO (50%), HOMO->L+1 (45%)	
19	329	0.3633	Singlete	H-2->L+1 (33%), H-1->L+1 (15%), HOMO->L+2 (42%)	H-3->L+1 (2%), HOMO->L+1 (2%)
48	278	0.0482	Singlete	HOMO->L+6 (59%)	H-4->L+1 (3%), H-3->L+2 (2%), H-2->L+3 (3%), H-2->L+4 (2%), H-1->L+3 (5%), H-1->L+4 (3%), HOMO->L+7 (4%)
94	241	0.077	Singlete	H-1->L+7 (71%)	H-10->LUMO (2%), H-5->L+1 (4%), H-5->L+2 (4%), H-4->L+2 (2%), H-3->L+6 (3%), H-2->L+6 (4%)



**Tabla AII.8. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 16 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	492	0	Triplete	HOMO->LUMO (94%)	H-7->LUMO (2%)
3	426	0.0798	Singlete	HOMO->LUMO (95%)	H-1->LUMO (3%)
6	390	0.0496	Singlete	H-1->LUMO (95%)	HOMO->LUMO (3%)
30	285	0.175	Singlete	H-2->L+1 (88%)	H-7->LUMO (5%)
71	247	0.0776	Singlete	H-4->L+3 (89%)	H-7->L+1 (2%)

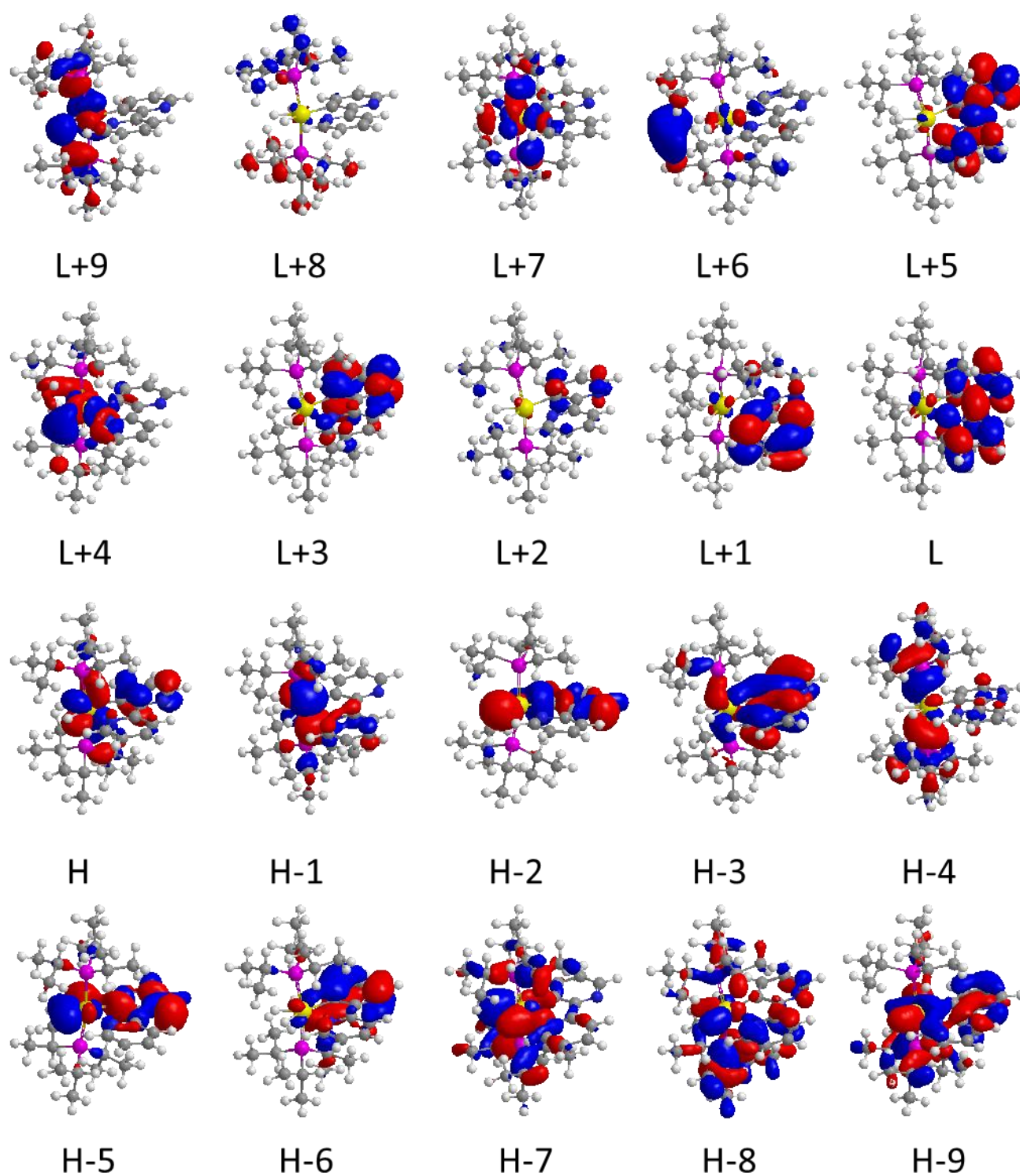
**Tabla AII.9. Principales transiciones del espectro UV-vis calculado para el complejo 17 en THF.**

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza de Osc.	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
1	461	0	Triplete	HOMO->LUMO (88%)	H-8->LUMO (3%), H-4->LUMO (7%)
3	390	0.1364	Singlete	HOMO->LUMO (98%)	
12	338	0.0484	Singlete	H-4->LUMO (97%)	
31	276	0.1947	Singlete	H-8->LUMO (27%), H-1->L+1 (63%)	HOMO->L+3 (6%)
42	266	0.31	Singlete	H-8->LUMO (40%), HOMO->L+3 (38%)	H-5->L+1 (9%), H-1->L+1 (5%)
72	247	0.1332	Singlete	H-4->L+3 (59%), H-3->L+2 (14%)	H-8->LUMO (4%), H-5->L+1 (6%), H-2->L+4 (6%), H-2->L+5 (3%)

• Análisis teórico de los orbitales moleculares de los complejos 2-4, 9 y 13-17.

**Tabla AII.10. Composición de los orbitales moleculares del complejo 2.**

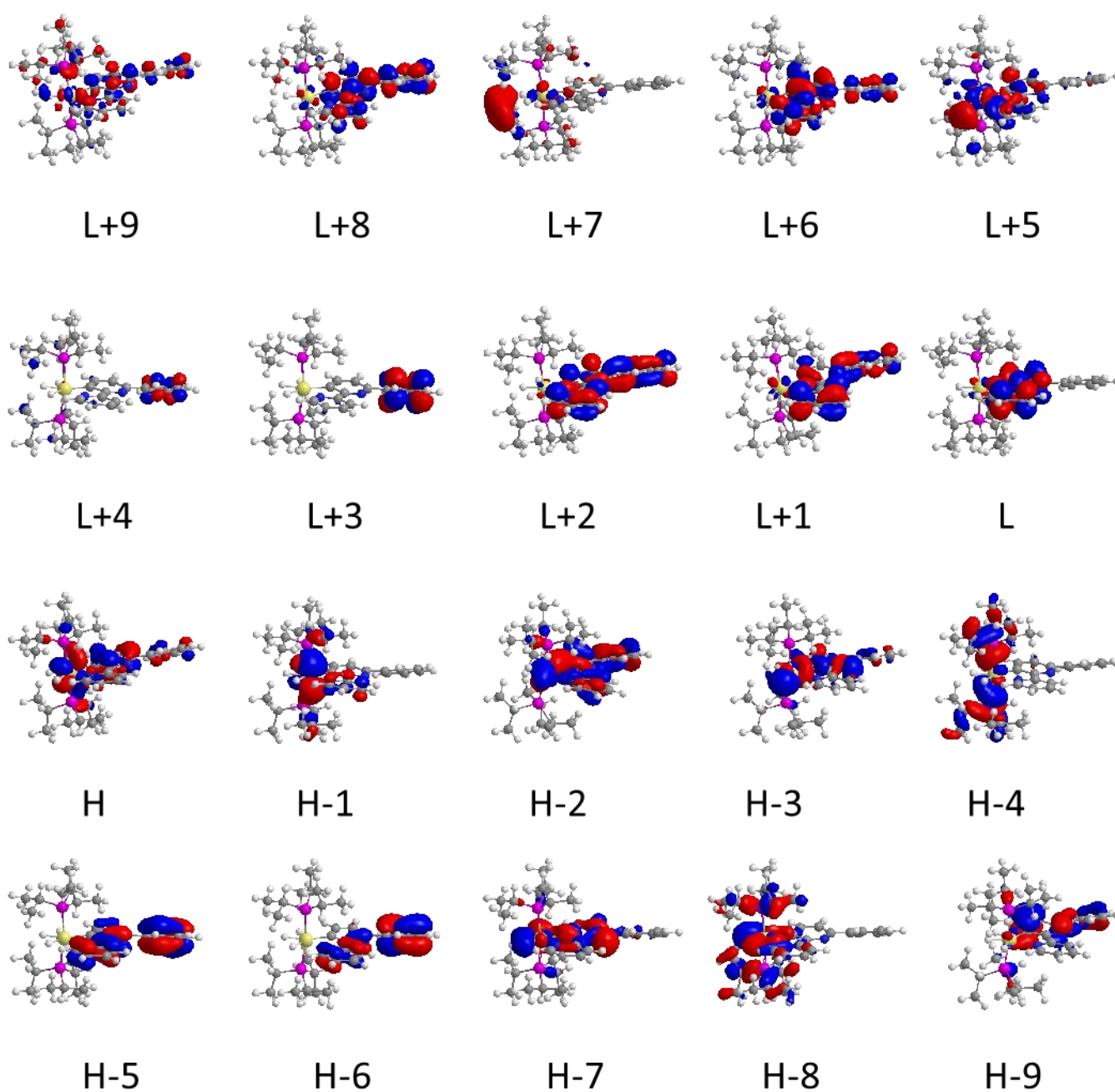
OM	eV	Osmio	Hidruros	Fosfina1	Fosfina2	Ligando
L+9	1.81	42	14	22	21	1
L+8	1.63	95	0	1	4	0
L+7	1.55	59	4	19	15	2
L+6	1.21	93	2	6	3	-3
L+5	1.05	4	0	1	1	95
L+4	0.73	79	5	4	4	9
L+3	0.25	14	0	3	1	83
L+2	0.19	82	0	3	4	11
L+1	-0.68	4	0	1	1	95
LUMO	-1.27	3	0	1	1	95
HOMO	-4.81	59	0	7	6	28
H-1	-5.09	74	0	8	8	10
H-2	-5.98	13	18	2	2	65
H-3	-6.22	14	0	5	6	75
H-4	-6.37	16	0	37	36	11
H-5	-6.97	13	19	3	4	60
H-6	-7.20	8	0	5	4	82
H-7	-7.41	22	18	23	21	16
H-8	-7.57	9	4	44	17	25
H-9	-7.61	24	12	20	6	37



**Figura AII.28.** Orbitales moleculares del complejo **2** (isovalor 0.03 au).

**Tabla AII.11. Composición de los orbitales moleculares del complejo 3.**

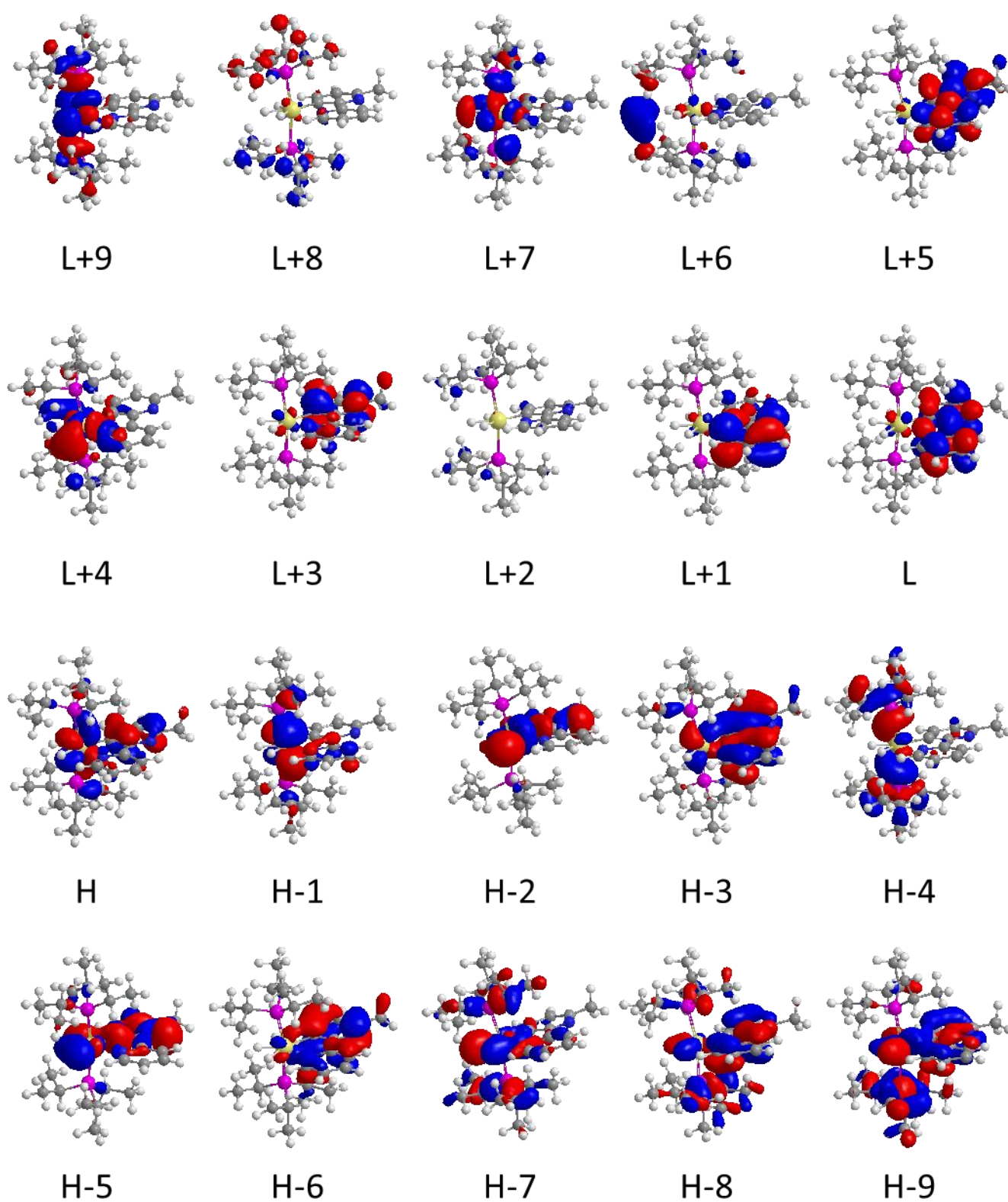
OM	eV	Osmio	Hidruros	Fosfina1	Fosfina2	Ligando
L+9	1.54	59	3	-2	11	30
L+8	1.40	30	0	0	3	67
L+7	1.17	90	3	5	5	-1
L+6	0.72	19	1	1	2	77
L+5	0.68	63	4	2	3	28
L+4	0.19	77	0	4	4	15
L+3	0.10	14	0	1	0	85
L+2	-0.56	2	0	1	0	97
L+1	-0.76	4	0	1	1	94
LUMO	-1.29	3	0	1	1	96
HOMO	-4.78	52	0	5	5	38
H-1	-5.07	73	0	9	8	9
H-2	-6.03	20	3	1	5	71
H-3	-6.09	14	14	3	1	69
H-4	-6.41	19	0	38	39	3
H-5	-6.64	1	0	0	0	98
H-6	-6.72	0	0	0	0	99
H-7	-7.01	12	19	4	4	61
H-8	-7.40	17	17	27	22	17
H-9	-7.43	4	0	7	4	85



**Figura A11.29.** Orbitales moleculares del complejo **3** (isovalor 0.03 au).

**Tabla AII.12. Composición de los orbitales moleculares del complejo 4.**

OM	eV	Osmio	Hidruros	Fosfina1	Fosfina2	Ligando
L+9	1.81	46	14	19	19	2
L+8	1.62	95	0	4	1	0
L+7	1.56	58	6	16	16	3
L+6	1.20	93	2	5	3	-2
L+5	1.04	3	0	1	1	95
L+4	0.72	79	5	3	4	10
L+3	0.34	5	0	2	1	92
L+2	0.19	91	0	4	4	2
L+1	-0.65	4	0	1	1	95
LUMO	-1.24	3	0	1	1	94
HOMO	-4.75	56	0	6	6	32
H-1	-5.06	74	0	8	8	10
H-2	-5.97	13	17	2	1	67
H-3	-6.13	16	0	3	5	76
H-4	-6.37	18	0	38	38	6
H-5	-6.92	12	19	3	4	62
H-6	-7.10	8	0	4	3	85
H-7	-7.40	20	18	23	21	18
H-8	-7.51	6	3	25	11	55
H-9	-7.59	16	7	35	6	35

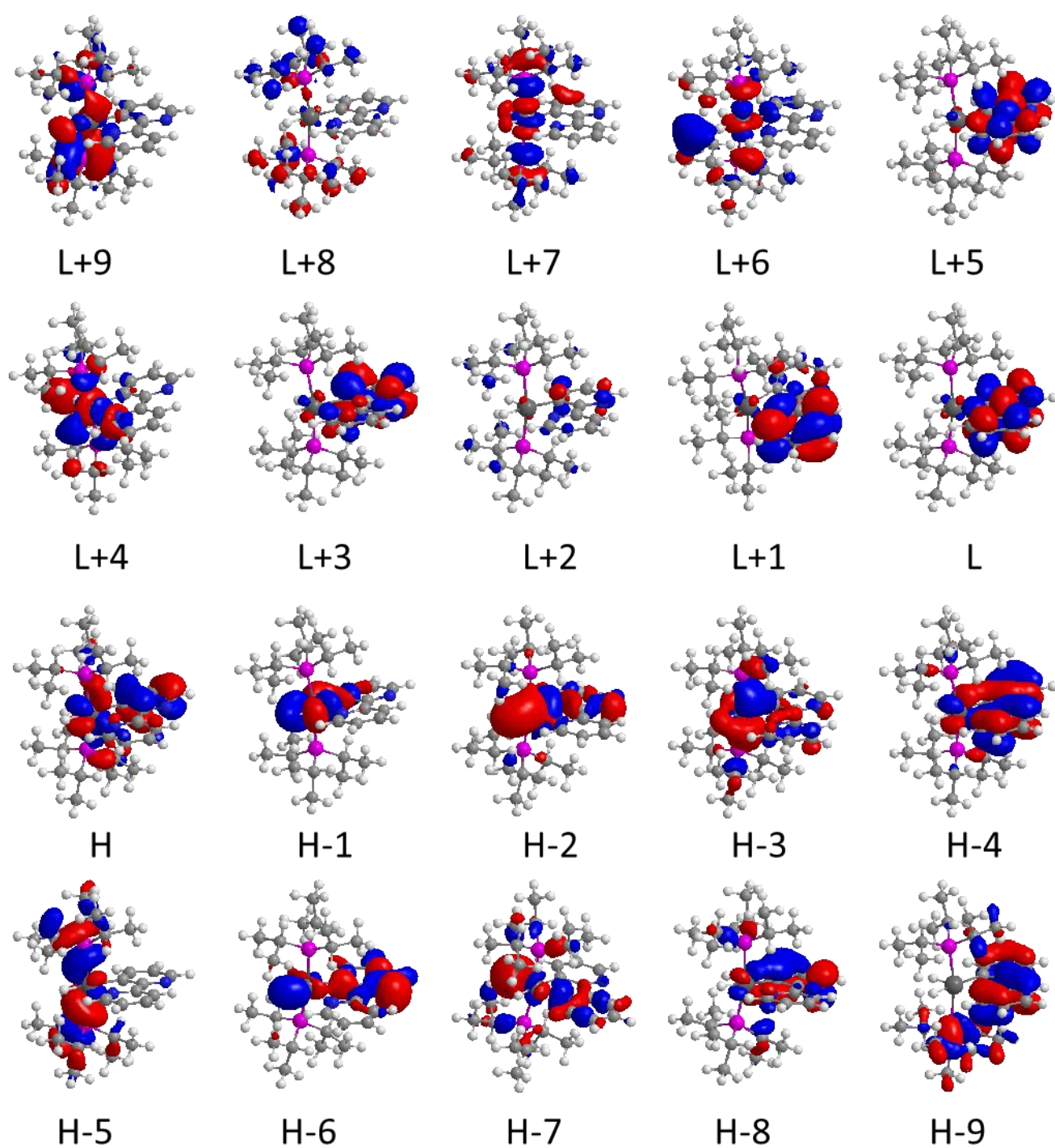


**Figura AII.30.** Orbitales moleculares del complejo **4** (isovalor 0.03 au).

**Tabla AII.13. Composición de los orbitales moleculares del complejo 9.**

OM	eV	Osmio	Hidruros	Fosfina1	Fosfina2	Ligando
L+9	1.83	36	3	36	22	2
L+8	1.69	90	0	5	5	0
L+7	1.45	71	4	15	16	-5
L+6	1.26	76	1	13	9	1
L+5	1.03	5	0	1	1	93
L+4	0.82	79	2	6	7	7
L+3	0.27	11	0	2	1	86
L+2	0.22	85	0	3	4	9
L+1	-0.68	4	0	0	0	95
LUMO	-1.25	2	0	1	1	96
HOMO	-5.20	44	0	7	7	42
H-1	-5.44	86	3	1	1	9
H-2	-5.58	25	20	3	4	48
H-3	-5.62	62	3	10	9	16
H-4	-6.33	18	0	3	4	74
H-5	-6.53	25	0	37	36	1
H-6	-6.97	10	9	2	2	77
H-7	-7.10	18	31	9	10	33
H-8	-7.22	11	0	4	7	77
H-9	-7.62	1	0	28	7	64

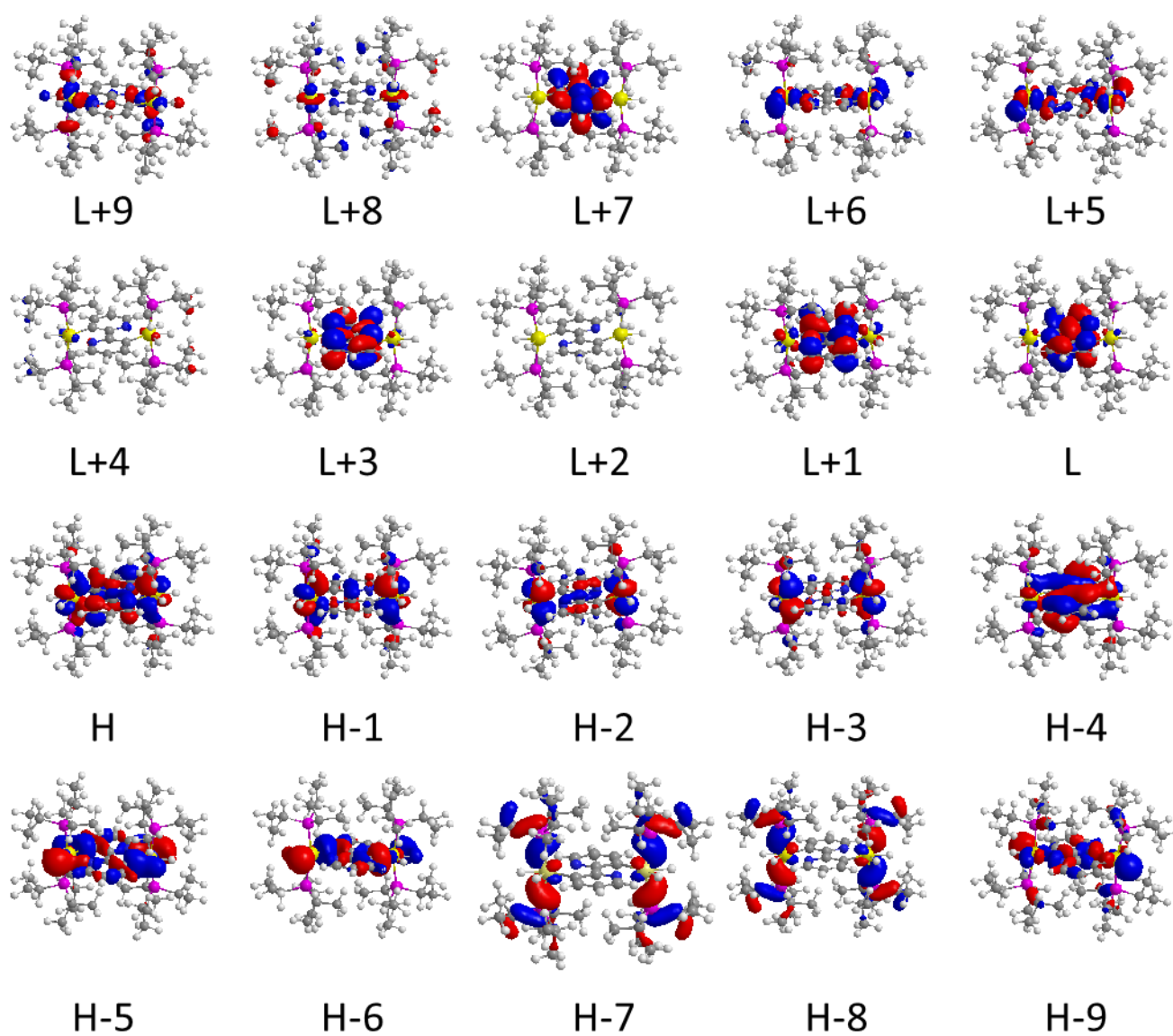




**Figura AII.31.** Orbitales moleculares del complejo **9** (isovalor 0.03 au).

**Tabla AII.14. Composición de los orbitales moleculares del complejo 13.**

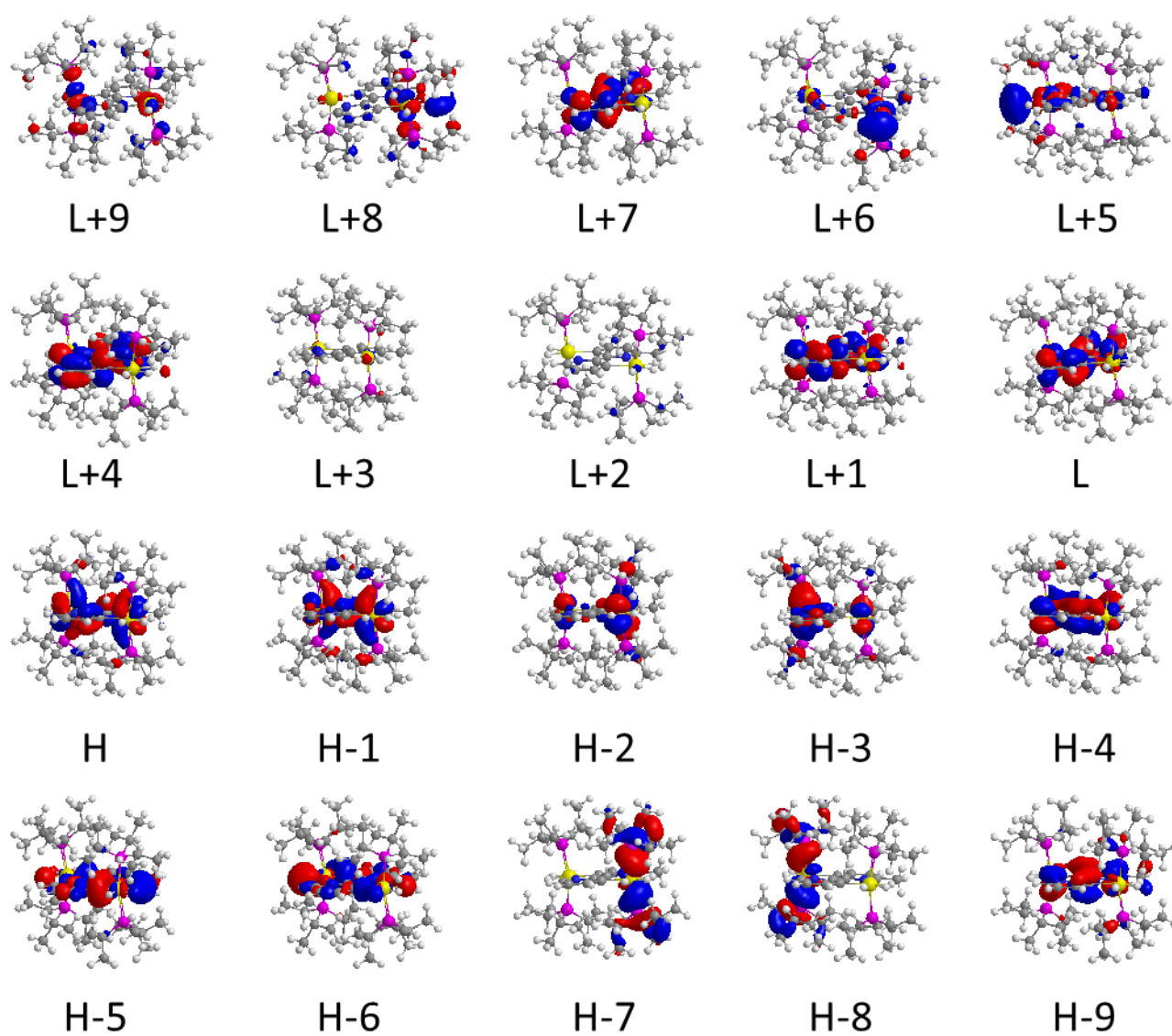
OM	eV	Osmio	Osmio	Ligando	Hidruros	Hidruros	Fosfina	Fosfina
		1	2		1	2	1	2
<b>L+9</b>	1.53	32	32	3	3	3	14	14
<b>L+8</b>	1.47	35	35	0	1	1	14	14
<b>L+7</b>	1.26	2	2	92	0	0	2	2
<b>L+6</b>	0.83	44	44	7	1	1	2	2
<b>L+5</b>	0.47	40	40	13	2	2	1	1
<b>L+4</b>	0.29	47	47	2	0	0	3	3
<b>L+3</b>	0.20	2	2	92	0	0	2	2
<b>L+2</b>	0.18	46	46	1	0	0	3	3
<b>L+1</b>	-0.09	5	5	86	0	0	2	2
<b>LUMO</b>	-1.11	2	2	93	0	0	1	1
<b>HOMO</b>	-4.58	25	25	34	0	0	8	8
<b>H-1</b>	-4.87	33	33	14	0	0	9	9
<b>H-2</b>	-5.00	37	37	13	0	0	7	7
<b>H-3</b>	-5.04	38	38	9	0	0	8	8
<b>H-4</b>	-6.10	9	9	71	0	0	5	5
<b>H-5</b>	-6.23	9	9	48	14	14	3	3
<b>H-6</b>	-6.25	9	9	53	12	12	3	3
<b>H-7</b>	-6.43	11	11	0	0	0	39	39
<b>H-8</b>	-6.44	12	12	2	0	0	37	37
<b>H-9</b>	-7.24	11	11	26	13	13	13	13



**Figura AII.32.** Orbitales moleculares del complejo **13** (isovalor 0.03 au).

**Tabla AII.15. Composición de los orbitales moleculares del complejo 14.**

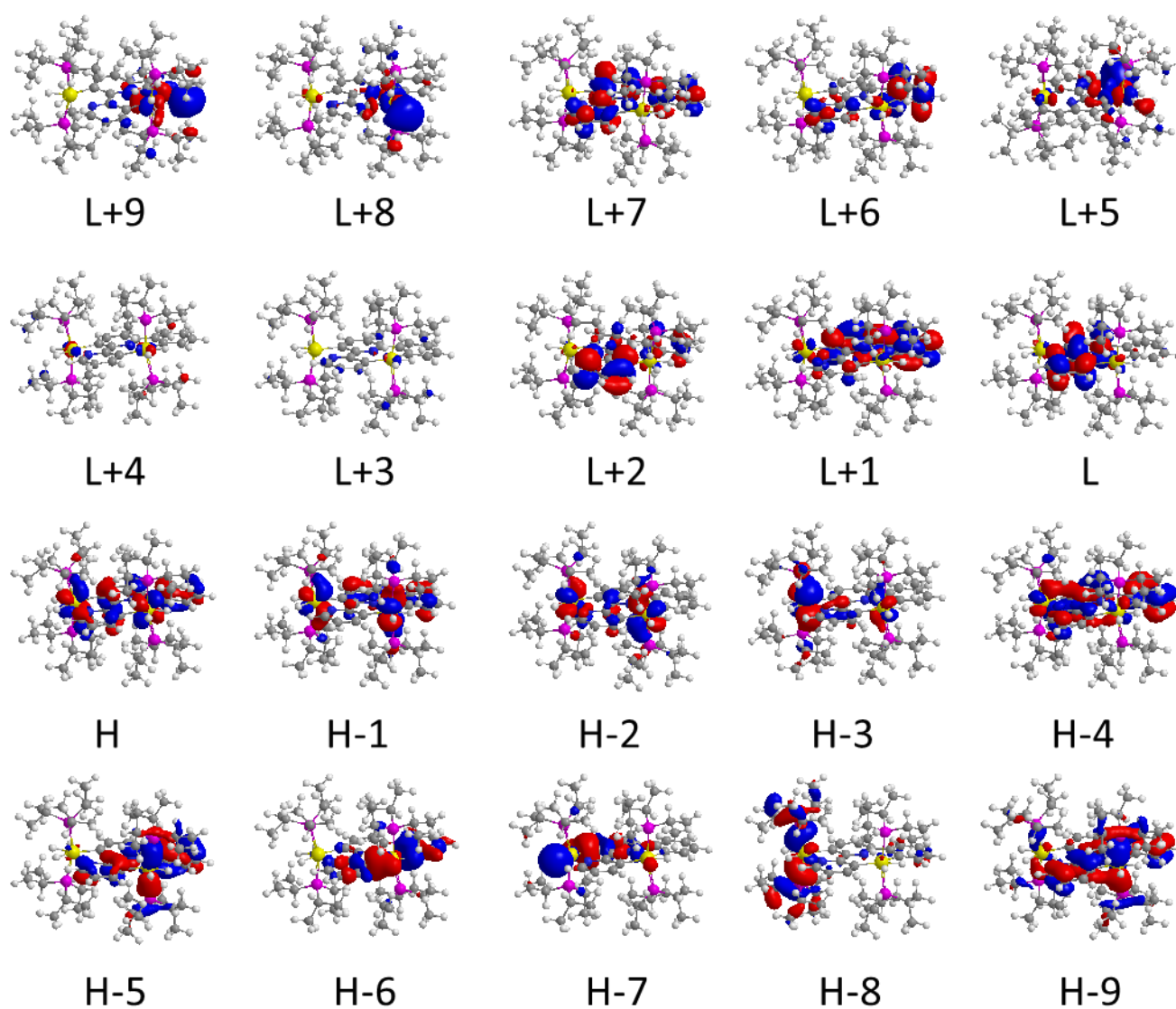
OM	eV	Osmio	Osmio	Ligando	Hidruros	Hidruros	Fosfina	Fosfina
		1	2		1	2	1	2
<b>L+9</b>	1.50	32	36	0	1	2	15	14
<b>L+8</b>	1.43	57	15	2	3	0	17	6
<b>L+7</b>	1.31	8	2	88	0	0	0	2
<b>L+6</b>	0.97	67	21	5	1	0	5	1
<b>L+5</b>	0.59	19	63	12	1	2	1	2
<b>L+4</b>	0.31	2	3	93	0	0	1	2
<b>L+3</b>	0.27	32	60	2	0	0	2	3
<b>L+2</b>	0.18	58	34	2	0	0	5	2
<b>L+1</b>	-0.05	4	4	87	0	0	2	3
<b>LUMO</b>	-1.08	2	2	93	0	0	2	1
<b>HOMO</b>	-4.50	23	25	36	0	0	7	9
<b>H-1</b>	-4.84	34	32	15	0	0	9	9
<b>H-2</b>	-4.95	61	13	12	0	0	12	3
<b>H-3</b>	-4.99	15	60	10	0	0	3	12
<b>H-4</b>	-6.04	10	11	70	0	0	3	5
<b>H-5</b>	-6.13	14	5	54	18	5	4	1
<b>H-6</b>	-6.20	4	14	48	7	21	1	4
<b>H-7</b>	-6.39	22	0	0	0	0	78	0
<b>H-8</b>	-6.42	0	23	1	0	0	0	76
<b>H-9</b>	-7.12	3	4	80	0	0	9	4



**Figura AII.33.** Orbitales moleculares del complejo **14** (isovalor 0.03 au).

Tabla AII.16. Composición de los orbitales moleculares del complejo 15.

OM	eV	Osmio	Osmio	Ligando	Hidruros	Hidruros	Fosfina	Fosfina
		1	2		1	2	1	2
L+9	1.36	62	5	13	7	0	10	3
L+8	1.12	68	11	7	3	0	9	2
L+7	0.90	2	3	92	0	0	2	2
L+6	0.67	5	0	91	0	0	3	0
L+5	0.57	12	69	12	1	3	1	3
L+4	0.28	39	52	4	0	0	2	3
L+3	0.20	48	44	3	0	0	3	3
L+2	-0.04	4	2	90	0	0	2	1
L+1	-0.59	2	4	91	0	0	2	2
LUMO	-1.09	3	2	92	0	0	2	1
HOMO	-4.35	22	22	47	0	0	3	7
H-1	-4.88	38	19	26	0	0	9	7
H-2	-4.98	41	27	13	0	0	14	5
H-3	-5.03	12	61	10	0	0	4	13
H-4	-5.89	6	13	74	0	0	3	4
H-5	-6.05	10	2	67	0	0	21	1
H-6	-6.13	13	1	72	7	1	5	0
H-7	-6.26	1	17	50	2	24	0	5
H-8	-6.43	2	20	8	0	0	2	68
H-9	-6.50	12	3	54	0	0	21	9

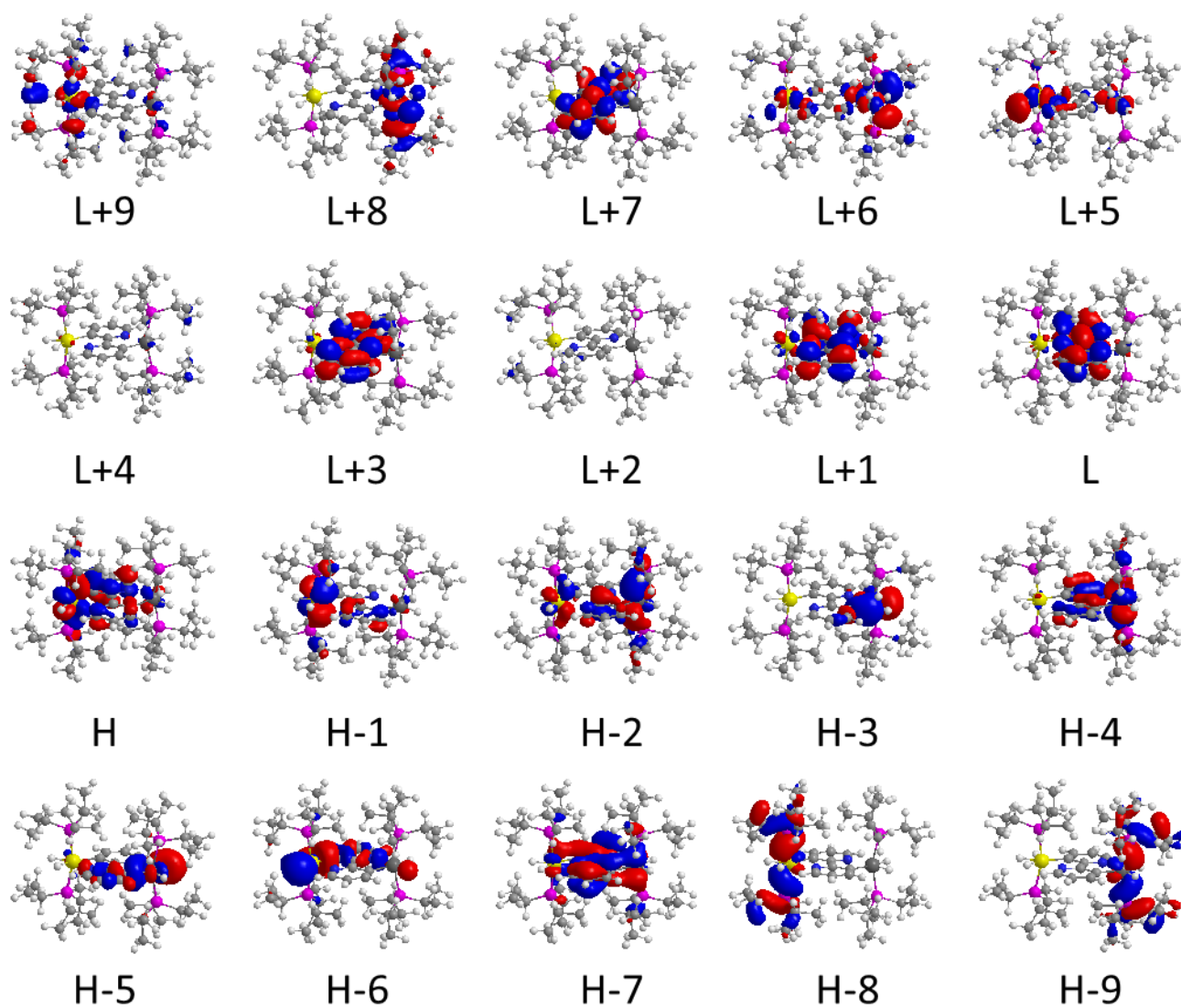


**Figura AII.34.** Orbitales moleculares del complejo **15** (isovalor 0.03 au).

Tabla AII.17. Composición de los orbitales moleculares del complejo 16.

OM	eV	Osmio	Iridio	Ligando	Hidruros		Fosfina	
					Os	Ir	Os	Ir
L+9	1.53	51	14	0	3	1	20	11
L+8	1.36	4	43	2	0	8	2	39
L+7	1.27	2	2	92	0	0	2	2
L+6	0.88	34	54	6	1	0	2	4
L+5	0.53	50	32	12	2	0	1	2
L+4	0.31	33	59	1	0	0	2	4
L+3	0.24	2	2	92	0	0	2	2
L+2	0.20	59	33	1	0	0	4	3
L+1	-0.05	5	4	86	0	0	3	2
LUMO	-1.07	2	2	94	0	0	2	1
HOMO	-4.65	45	5	33	0	0	14	3
H-1	-5.00	72	2	12	0	0	13	2
H-2	-5.10	16	38	18	0	0	6	22
H-3	-5.34	0	77	13	0	6	0	4
H-4	-5.49	1	59	25	0	0	1	14
H-5	-5.92	1	30	42	1	21	0	5
H-6	-6.18	16	2	50	23	4	4	1
H-7	-6.18	8	21	56	0	0	5	9
H-8	-6.41	23	0	1	0	0	75	0
H-9	-6.73	0	27	2	0	0	0	70

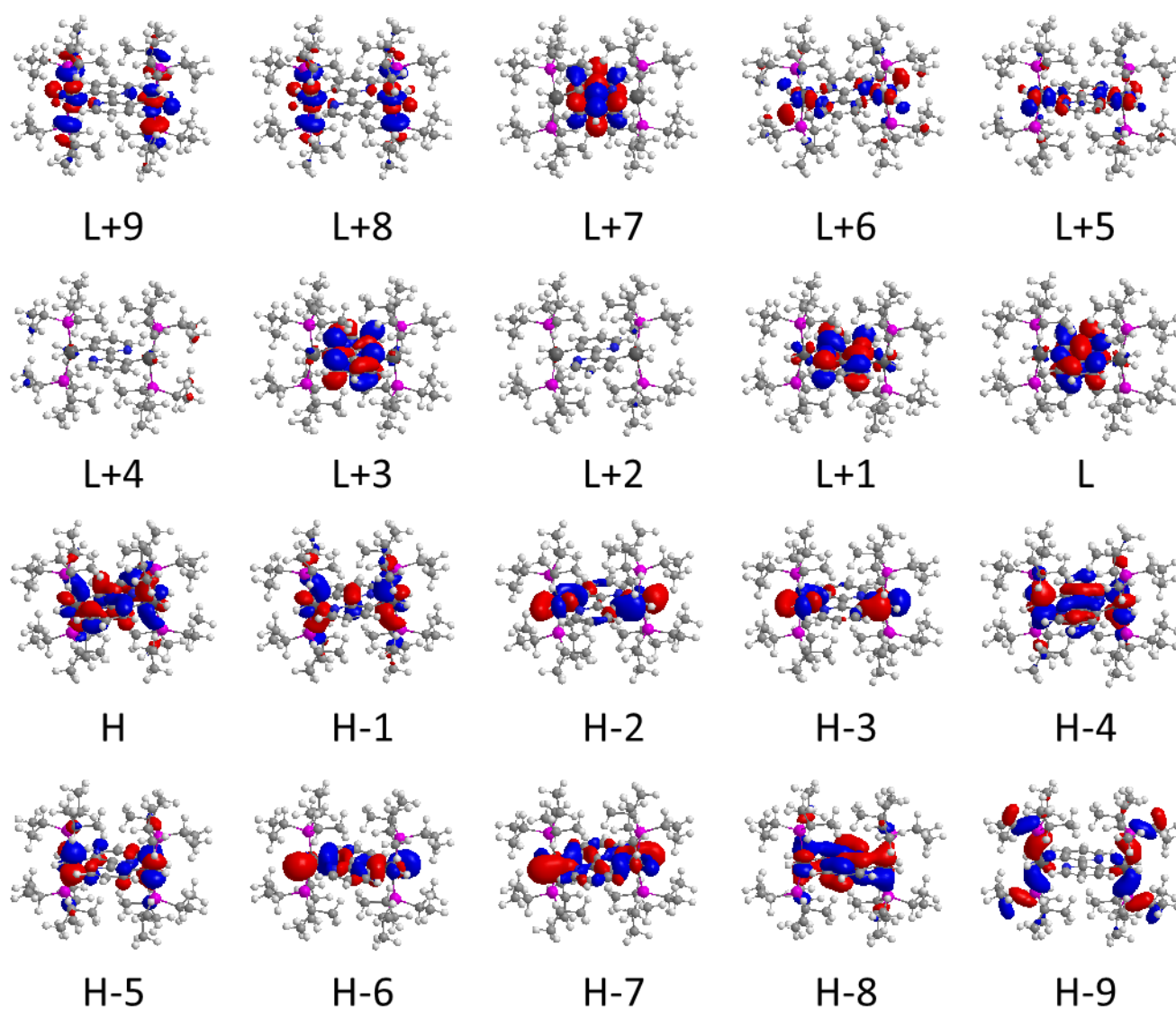




**Figura AII.35.** Orbitales moleculares del complejo **16** (isovalor 0.03 au).

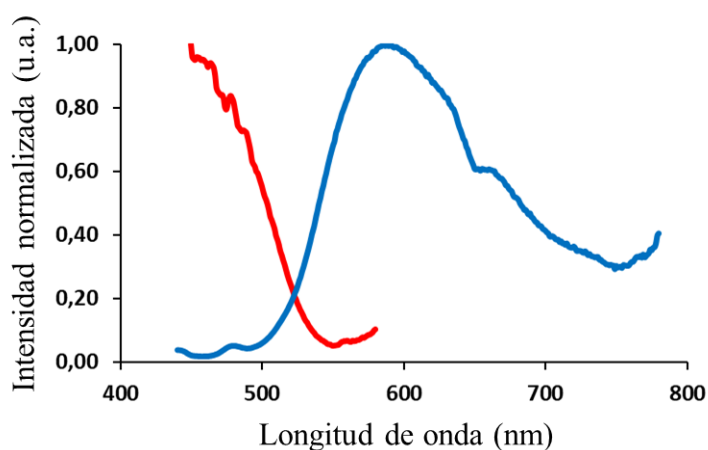
Tabla AII.18. Composición de los orbitales moleculares del complejo 17.

OM	eV	Iridio	Iridio	Ligando	Hidruros	Hidruros	Fosfina	Fosfina
		1	2		1	2	1	2
L+9	1.40	23	23	2	5	5	22	22
L+8	1.35	24	24	3	4	4	21	21
L+7	1.28	2	2	92	0	0	2	2
L+6	0.92	44	44	6	0	0	3	3
L+5	0.60	42	42	11	0	0	2	2
L+4	0.33	46	46	1	0	0	3	3
L+3	0.28	2	2	92	0	0	2	2
L+2	0.21	46	46	2	0	0	4	4
L+1	-0.02	4	4	87	0	0	2	2
LUMO	-1.03	2	2	94	0	0	1	1
HOMO	-4.85	19	19	42	0	0	10	10
H-1	-5.21	27	27	14	0	0	16	16
H-2	-5.27	36	36	15	4	4	2	2
H-3	-5.36	41	41	9	2	2	2	2
H-4	-5.43	27	27	29	0	0	8	8
H-5	-5.54	35	35	16	0	0	7	7
H-6	-5.84	14	14	43	12	12	3	3
H-7	-5.88	16	16	43	10	10	2	2
H-8	-6.25	18	18	46	0	0	9	9
H-9	-6.69	14	14	1	0	0	36	36

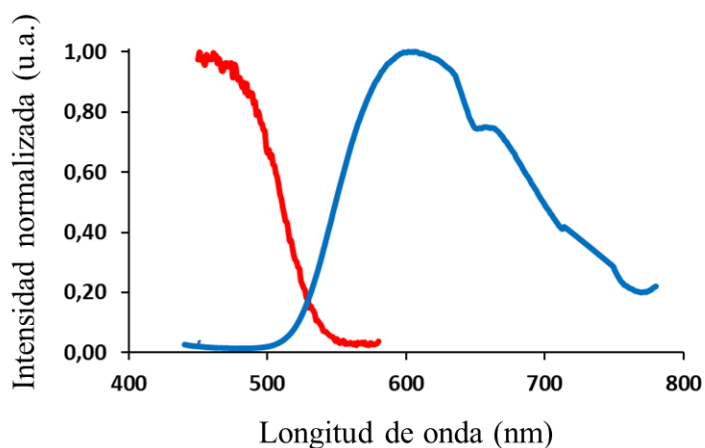


**Figura AII.36.** Orbitales moleculares del complejo **17** (isovalor 0.03 au).

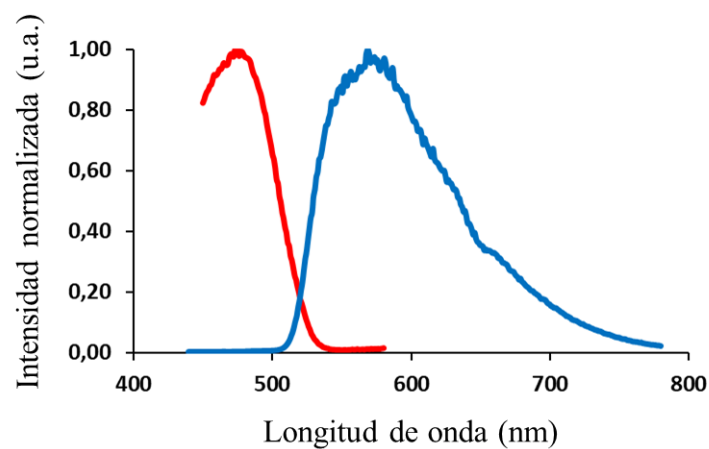
• Espectros de emisión y de excitación normalizados de los complejos 2-4 y 13-15.



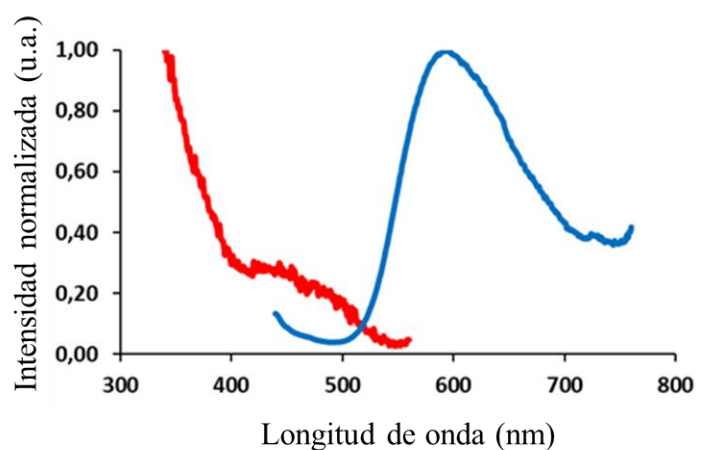
**Figura AII.37.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **2** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.



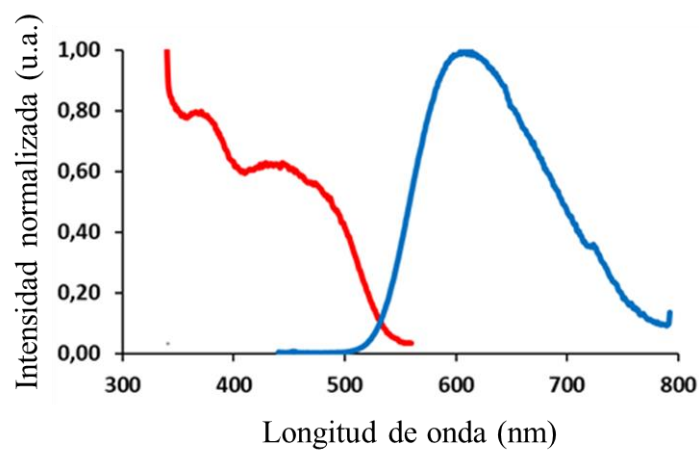
**Figura AII.38.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **2** en disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 298 K.



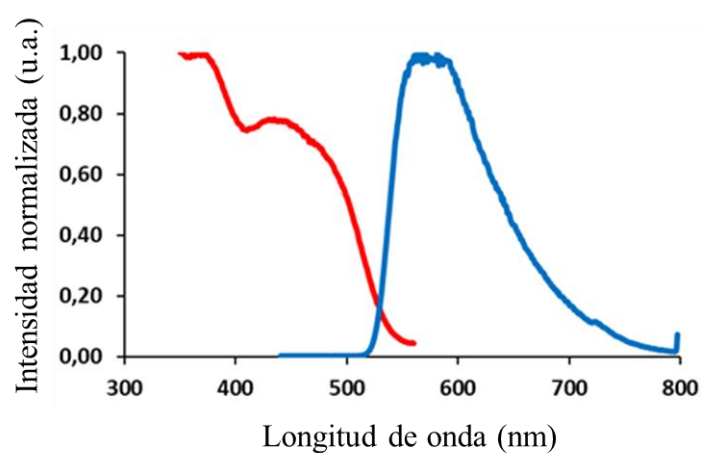
**Figura AII.39.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **2** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 77 K.



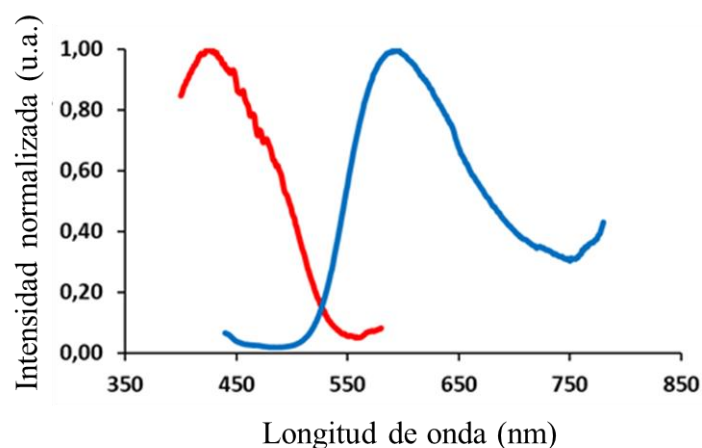
**Figura AII.40.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **3** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.



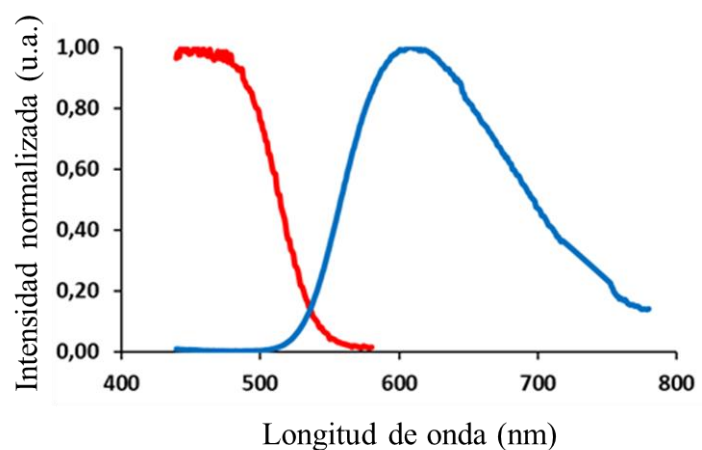
**Figura AII.41.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **3** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 298 K.



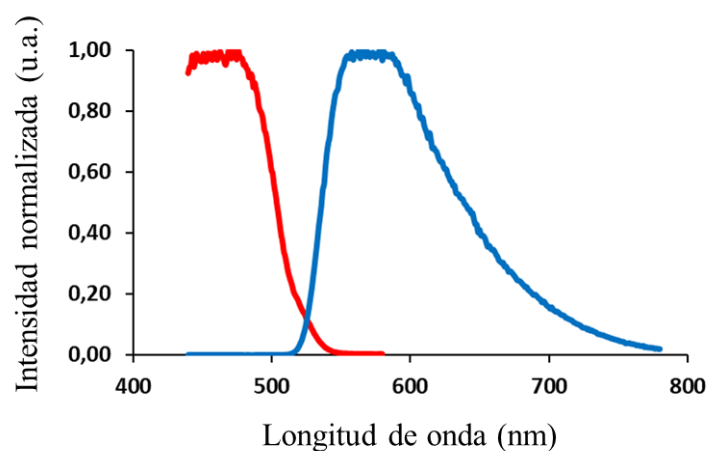
**Figura AII.42.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **3** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 77 K.



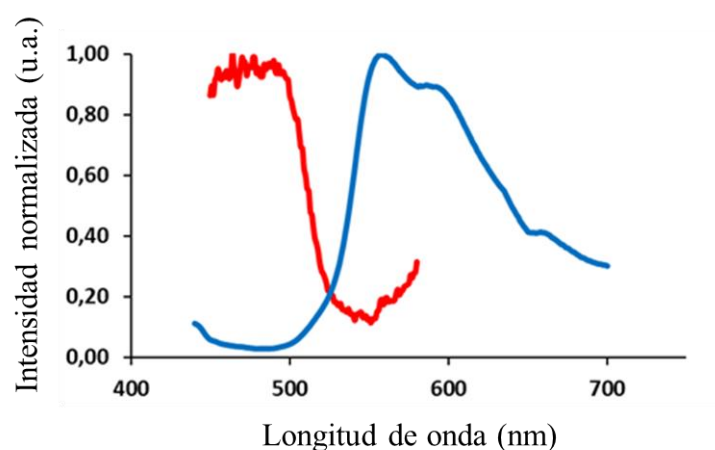
**Figura AII.43.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **4** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.



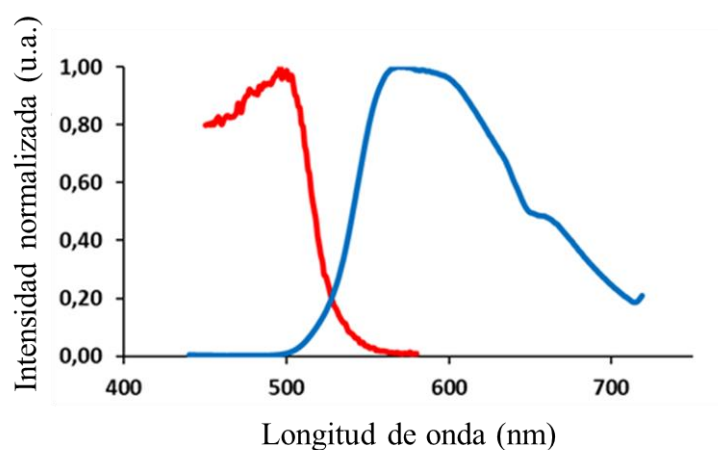
**Figura AII.44** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **4** en una disolución 1 x 10<sup>-5</sup> M en 2-MeTHF a 298 K.



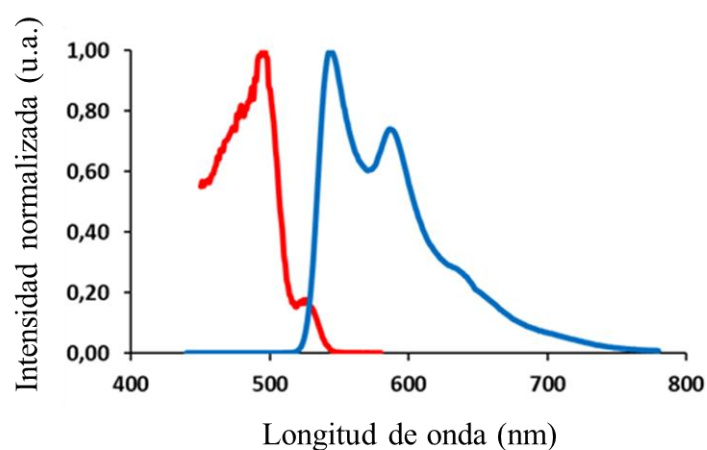
**Figura AII.45** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **4** en una disolución 1 x 10<sup>-5</sup> M en 2-MeTHF a 77 K.



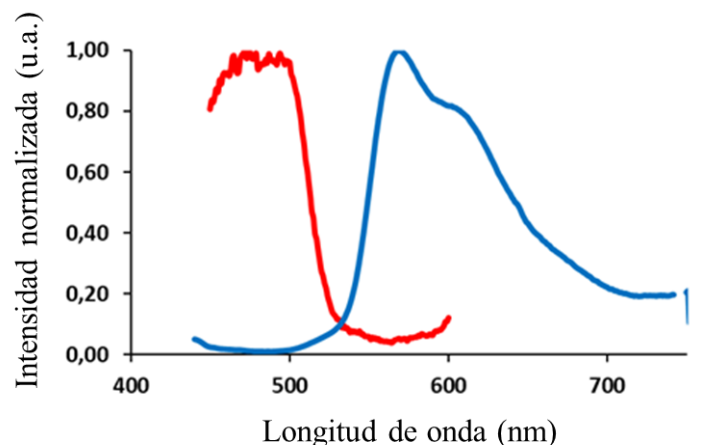
**Figura AII.46** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **13** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.



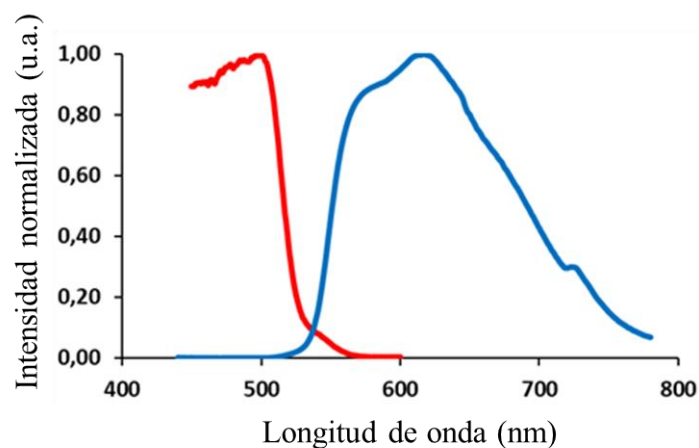
**Figura AII.47** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **13** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 298 K.



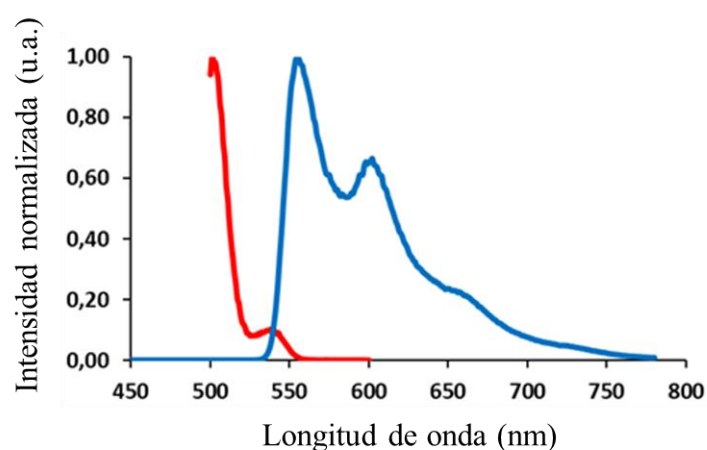
**Figura AII.48** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **13** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 77 K.



**Figura AII.49.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **14** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.

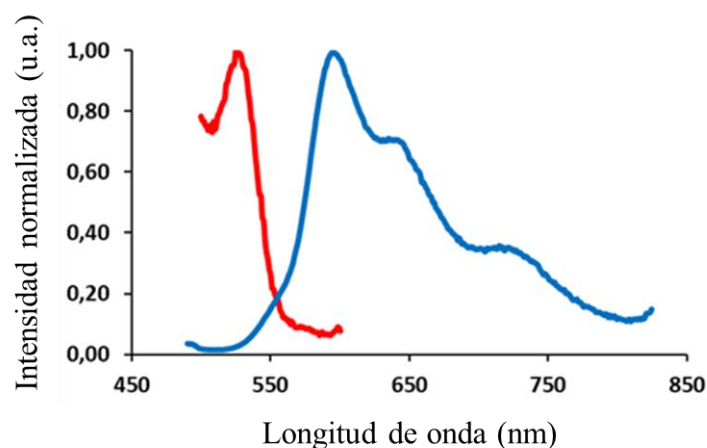


**Figura AII.50.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **14** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 298 K.

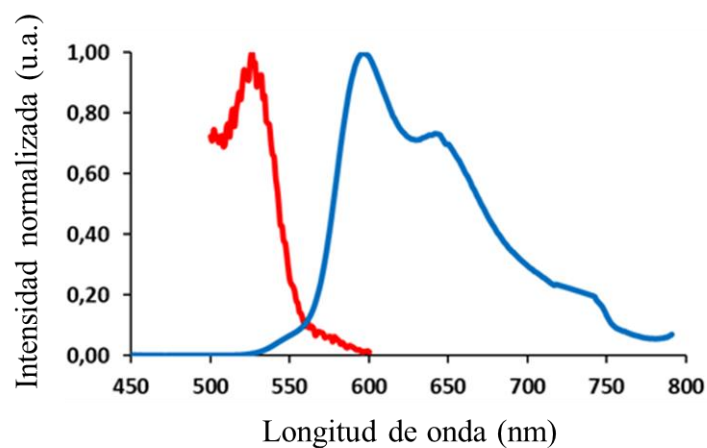


**Figura AII.51** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **14** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 77 K.

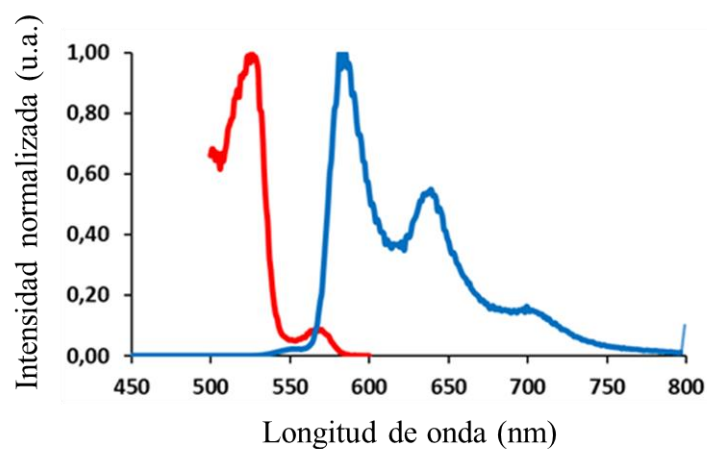




**Figura AII.52.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **15** en film de PMMA dopado con un 5% en peso a 298 K.

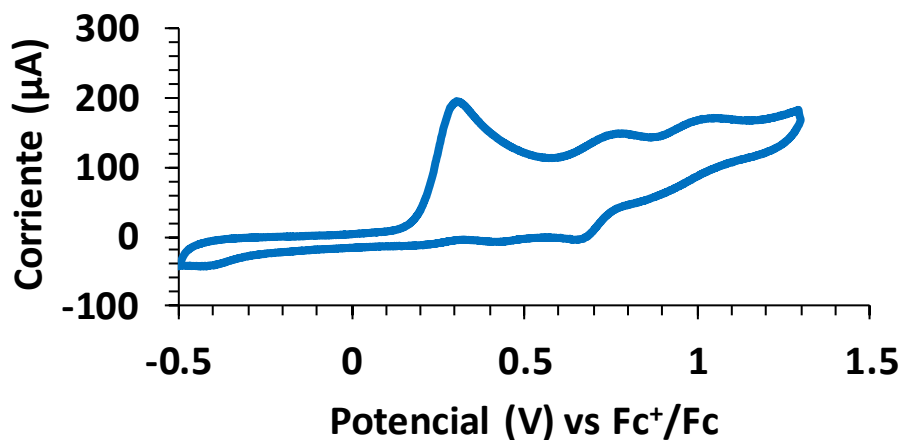


**Figura AII.53.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **15** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 298 K.

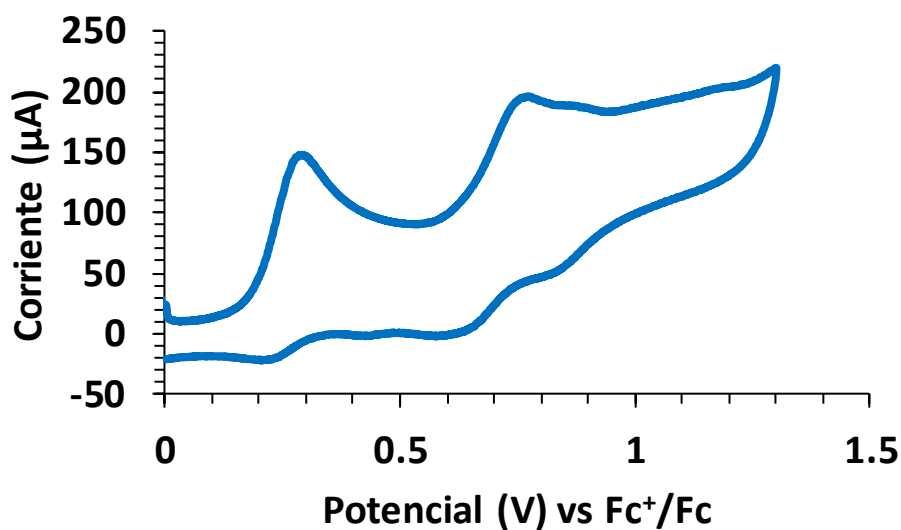


**Figura AII.54.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y de emisión (línea azul) del complejo **15** en una disolución  $1 \times 10^{-5}$  M en 2-MeTHF a 77 K.

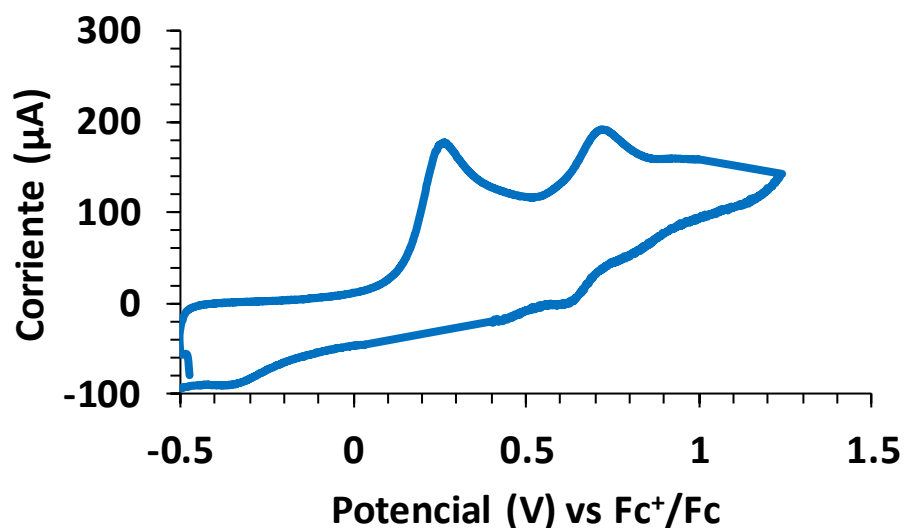
## • Voltamogramas cíclicos



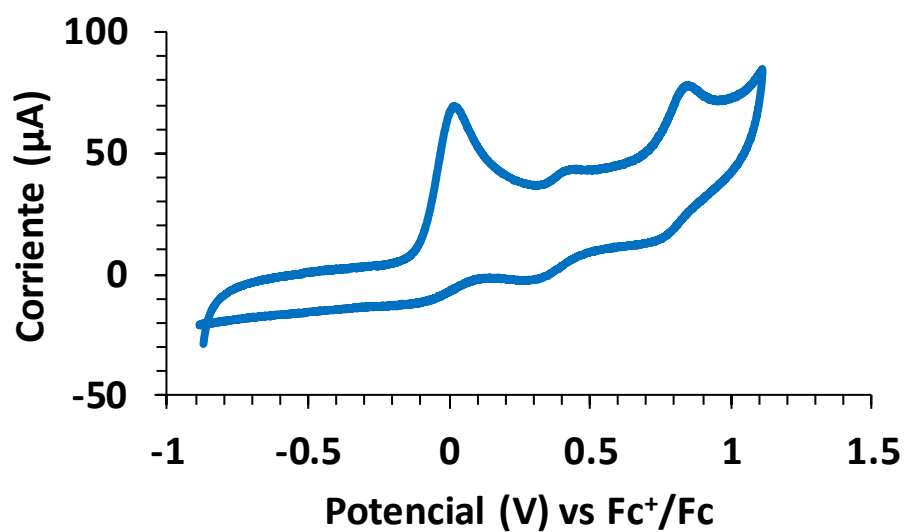
**Figura AII.55.** Voltamograma cíclico del complejo **2** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



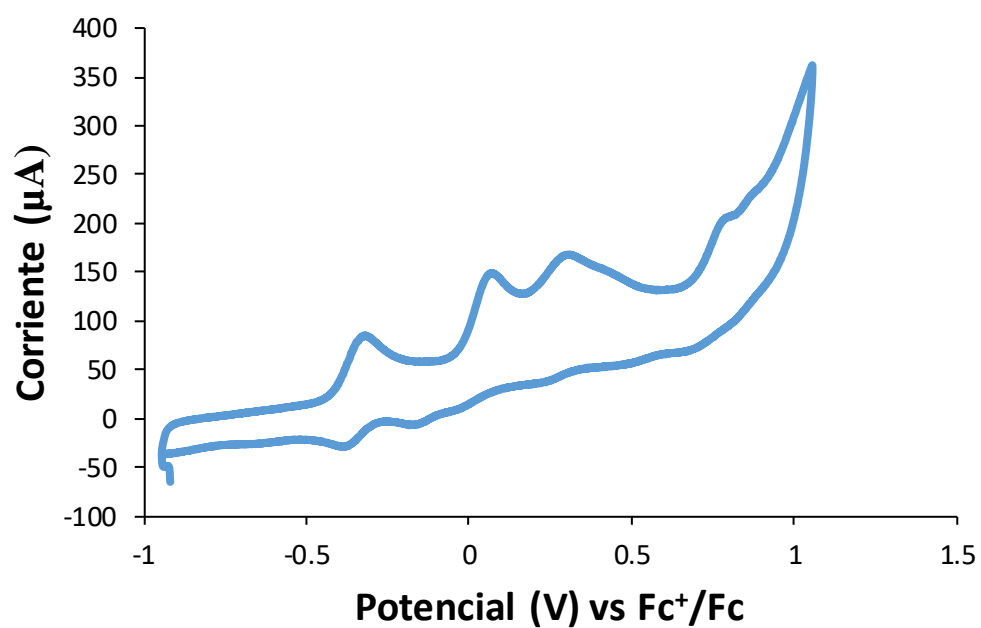
**Figura AII.56.** Voltamograma cíclico del complejo **3** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



**Figura AII.57.** Voltamograma cíclico del complejo **4** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

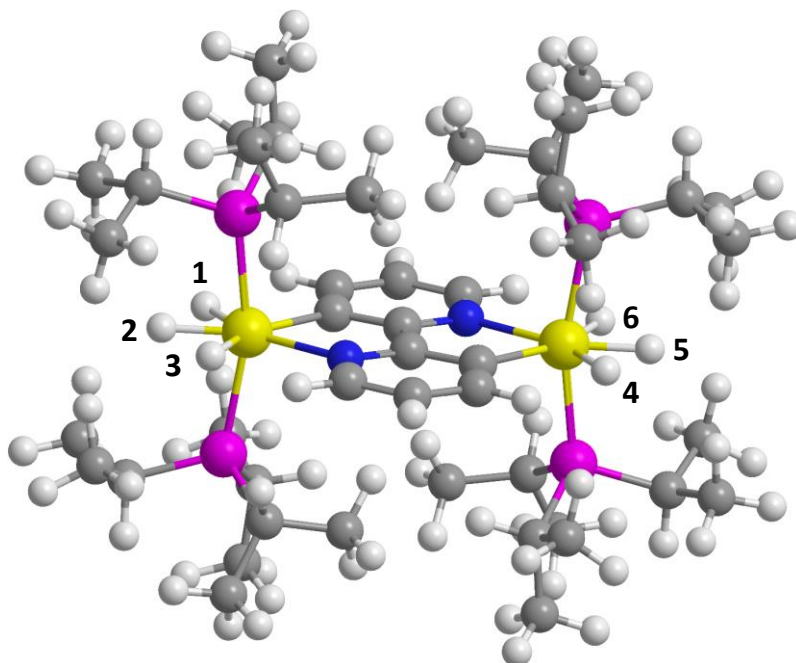


**Figura AII.58.** Voltamograma cíclico del complejo **9** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

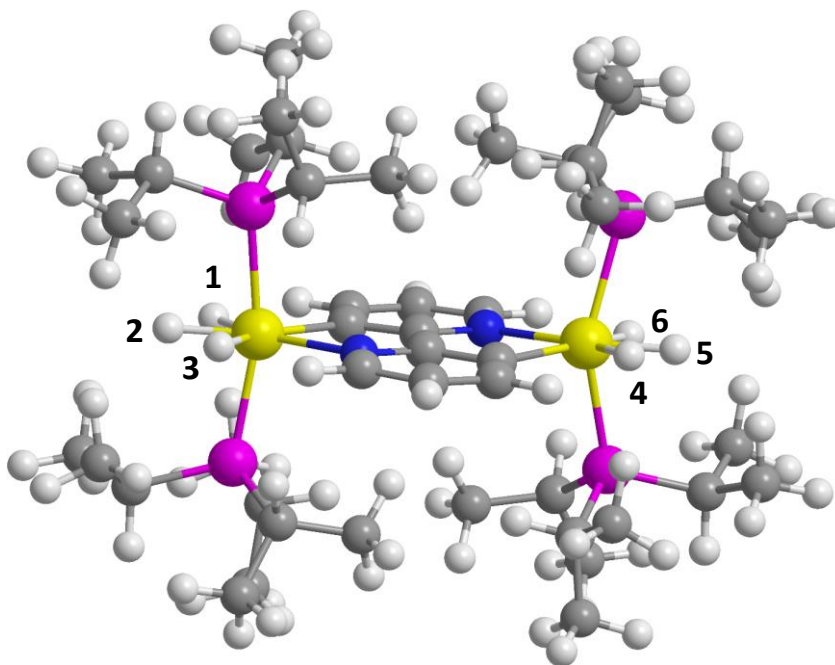


**Figura AII.59.** Voltamograma cíclico del complejo **16** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

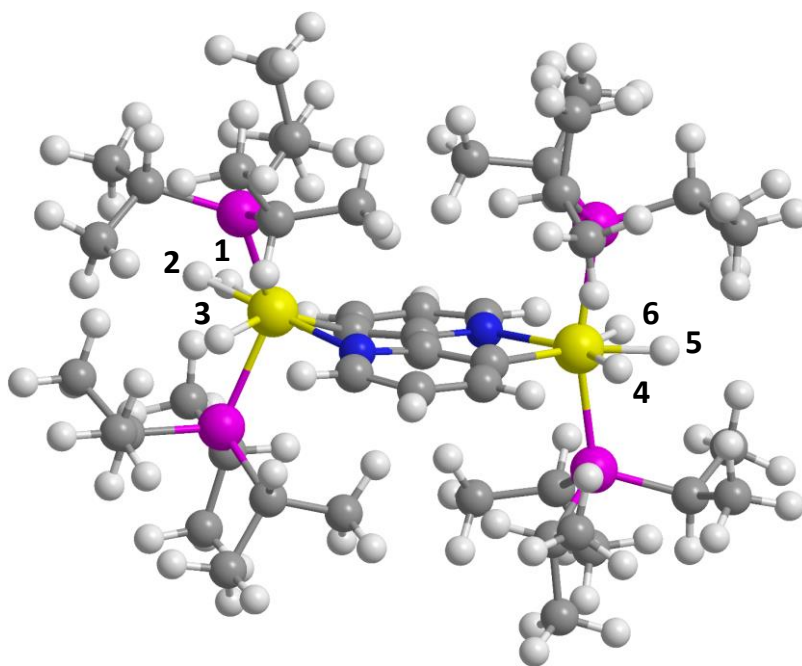
- Estructuras optimizadas de los complejos 13,  $[13]^+$ ,  $[13]^{2+}$ ,  $[13]^{3+}$ , 14,  $[14]^+$ ,  $[14]^{2+}$ ,  $[14]^{3+}$ , 15,  $[15]^+$ ,  $[15]^{2+}$ ,  $[15]^{3+}$ , 16,  $[16]^+$ ,  $[16]^{2+}$ ,  $[16]^{3+}$ , 17,  $[17]^+$ ,  $[17]^{2+}$ , y  $[17]^{3+}$ .



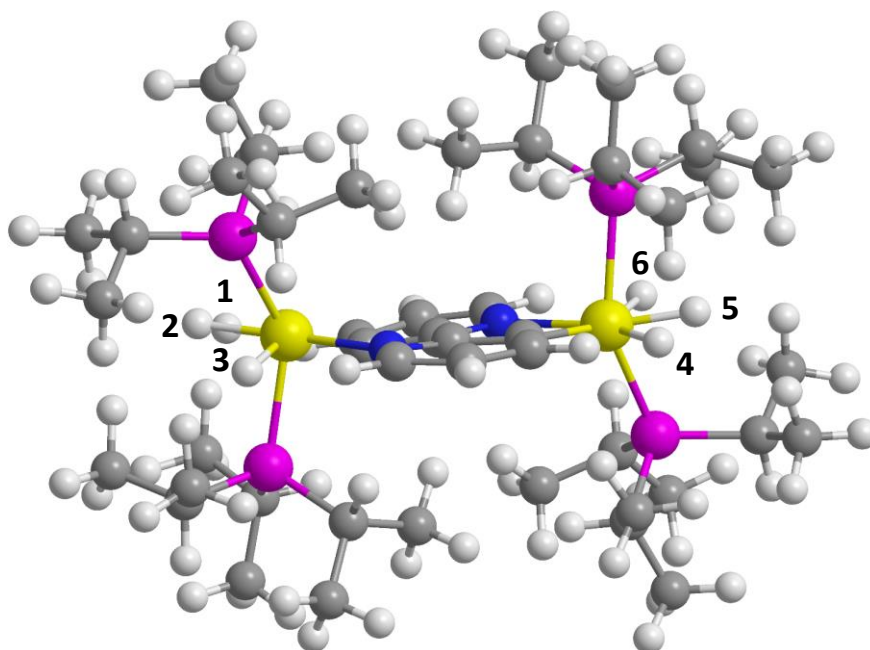
**Figura AII.60.** Estructura optimizada del complejo 13.



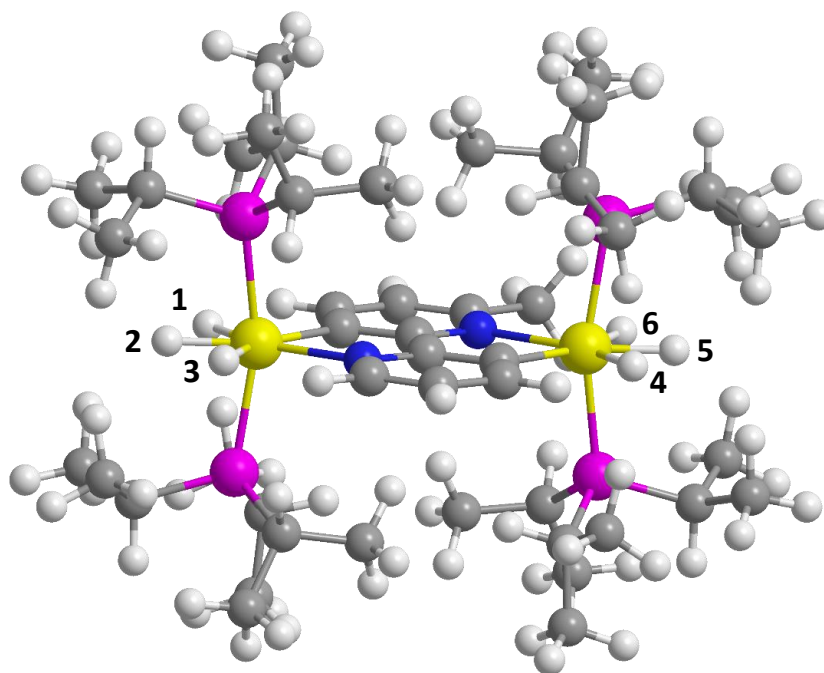
**Figura AII.61.** Estructura optimizada del complejo  $[13]^+$ .



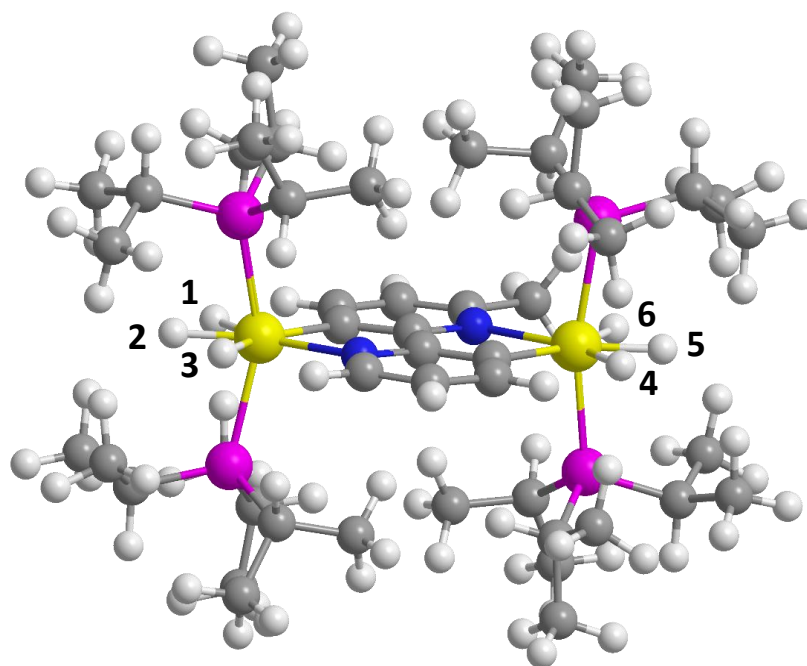
**Figura AII.62.** Estructura optimizada del complejo  $[13]^{2+}$ .



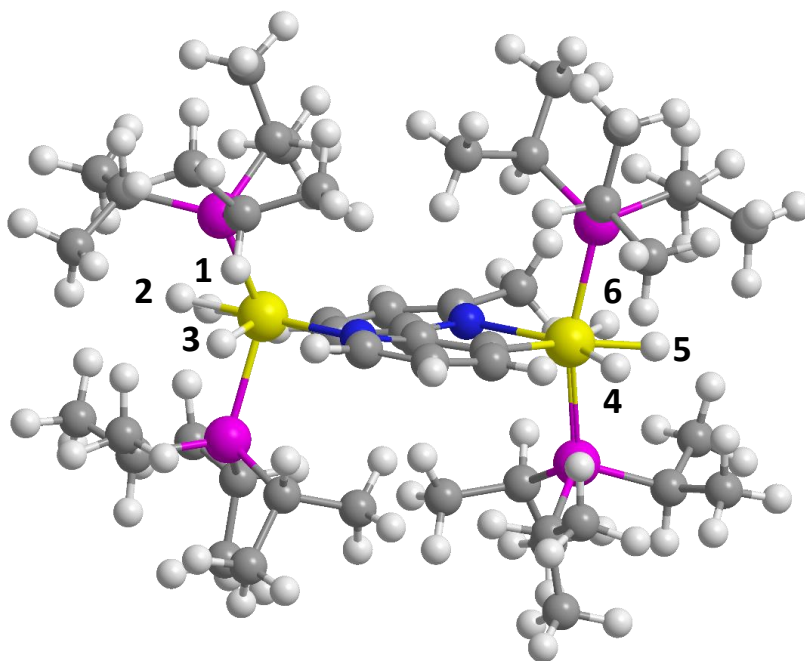
**Figura AII.63** Estructura optimizada del complejo  $[13]^{3+}$ .



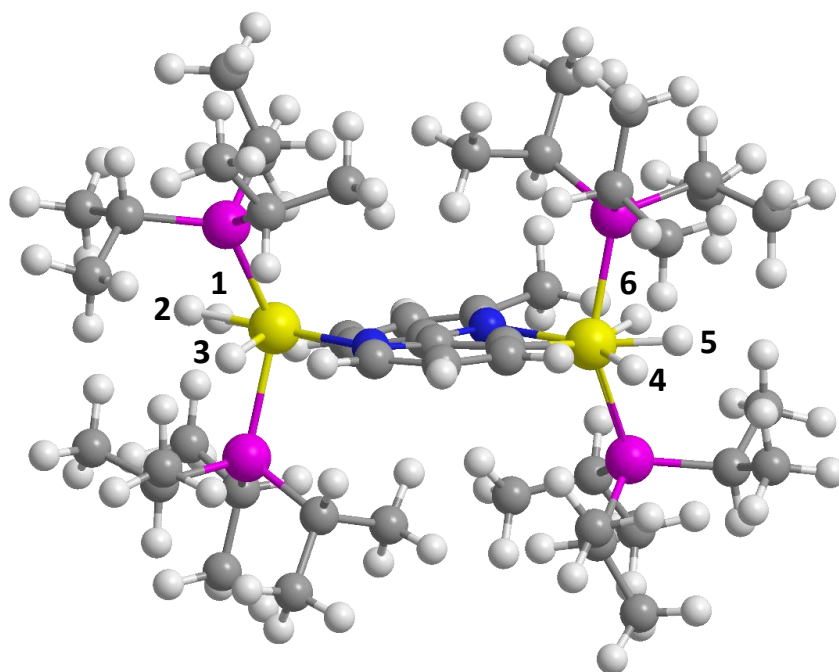
**Figura AII.64.** Estructura optimizada del complejo **14**.



**Figura AII.65.** Estructura optimizada del complejo **[14]<sup>+</sup>**.

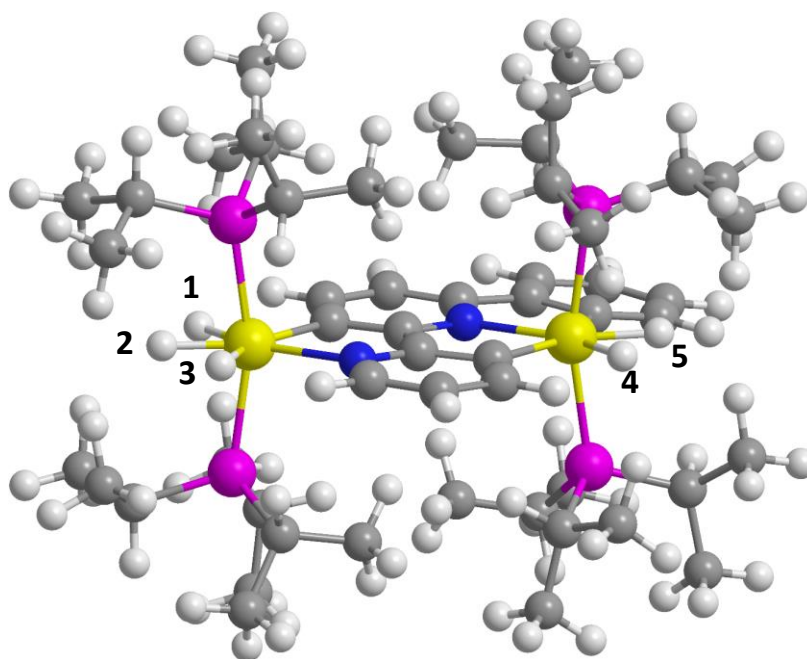


**Figura AII.66.** Estructura optimizada del complejo  $[14]^{2+}$ .

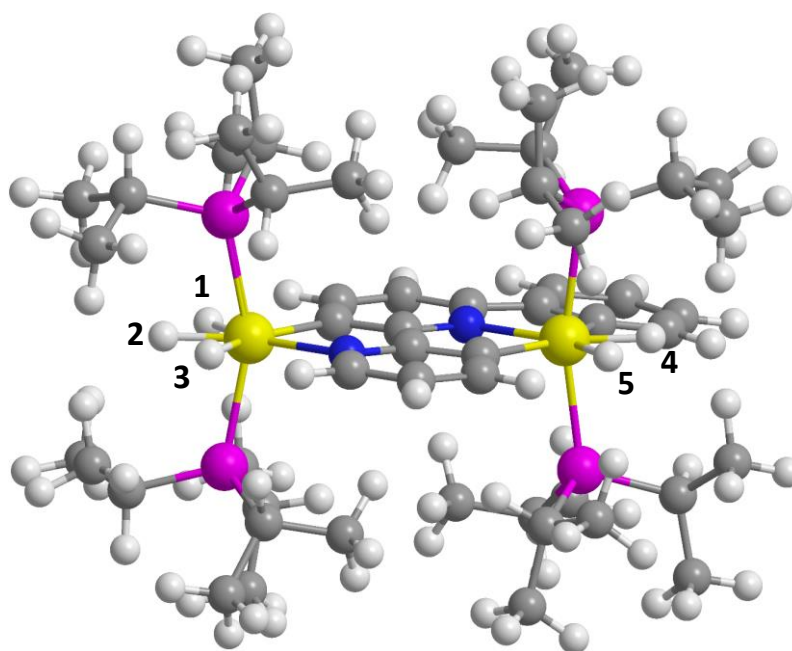


**Figura AII.67.** Estructura optimizada del complejo  $[14]^{3+}$ .

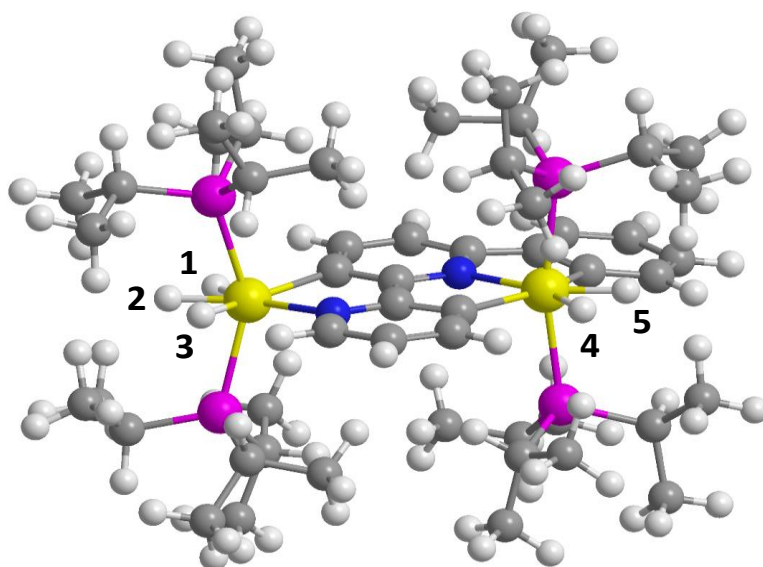




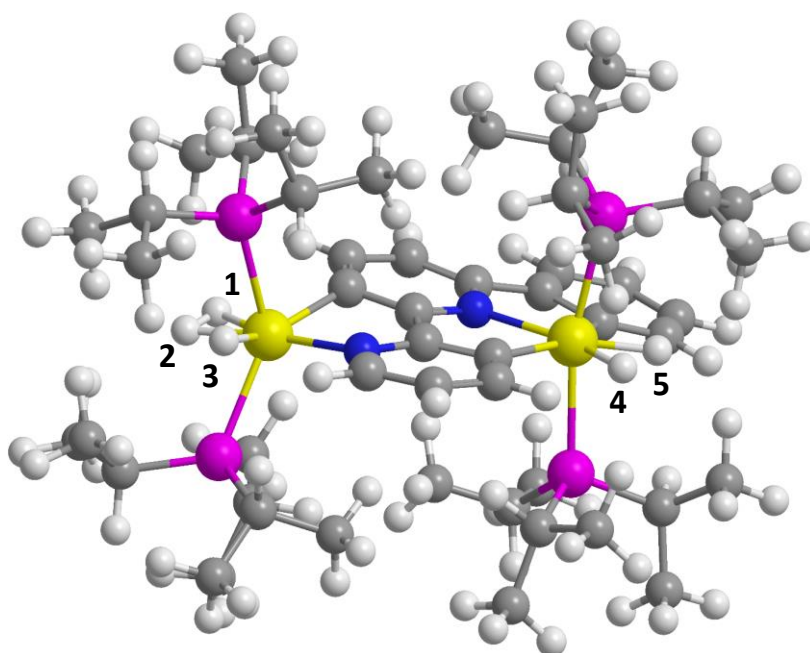
**Figura AII.68.** Estructura optimizada del complejo **15**.



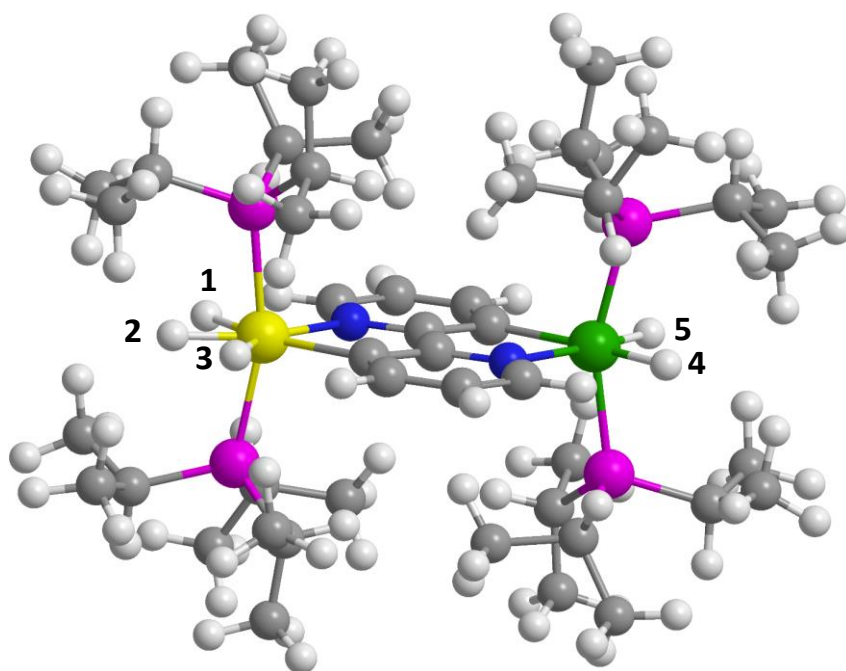
**Figura AII.69.** Estructura optimizada del complejo **[15]<sup>+</sup>**.



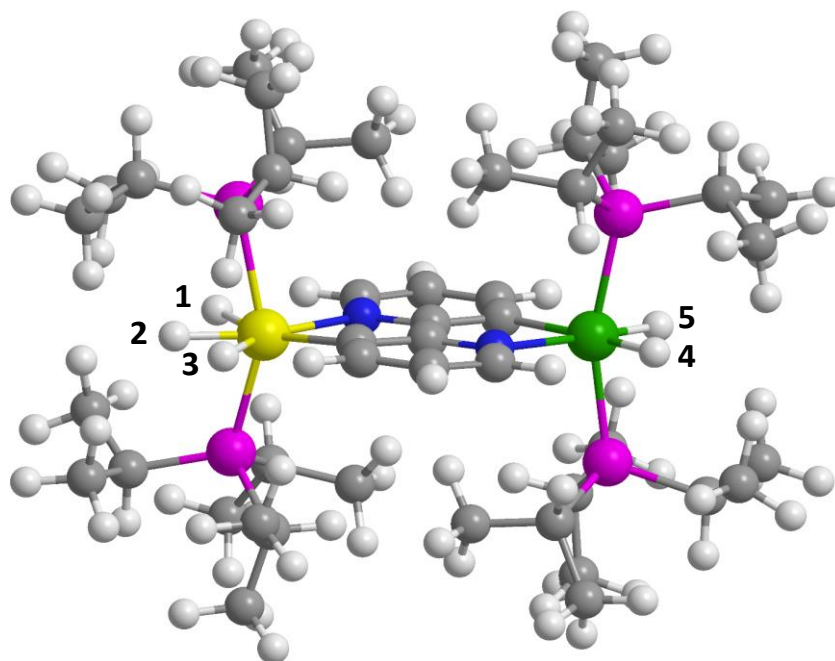
**Figura AII.70.** Estructura optimizada del complejo [15]<sup>2+</sup>.



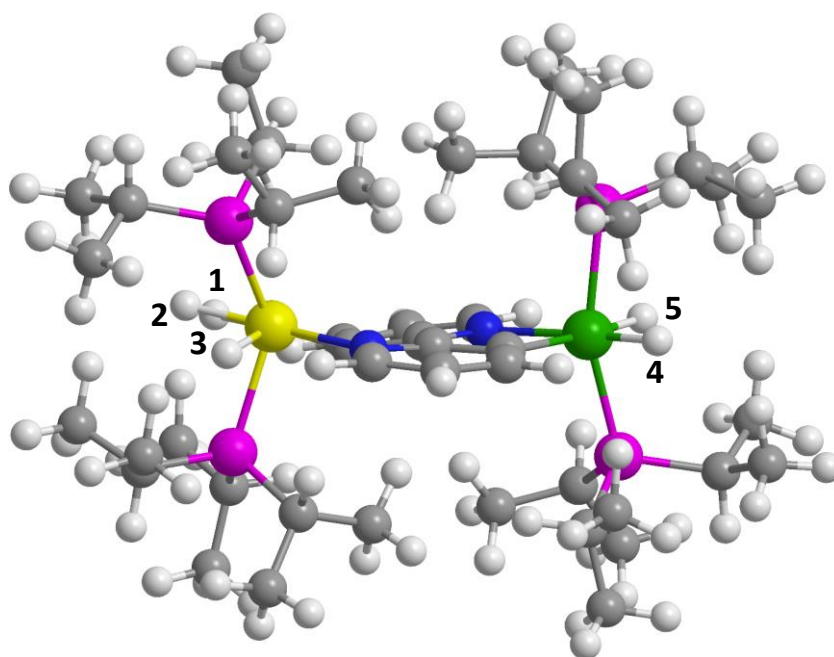
**Figura AII.71.** Estructura optimizada del complejo [15]<sup>3+</sup>.



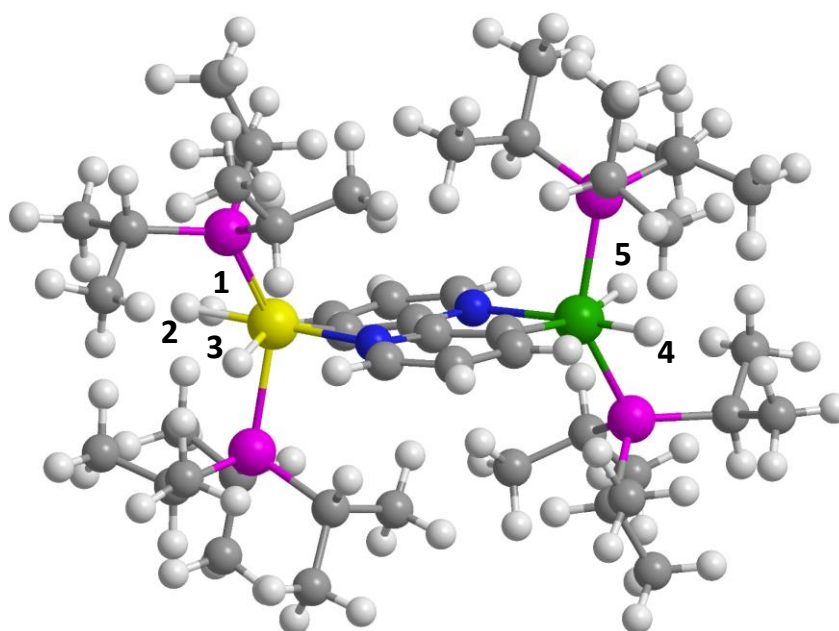
**Figura AII.72.** Estructura optimizada del complejo 16.



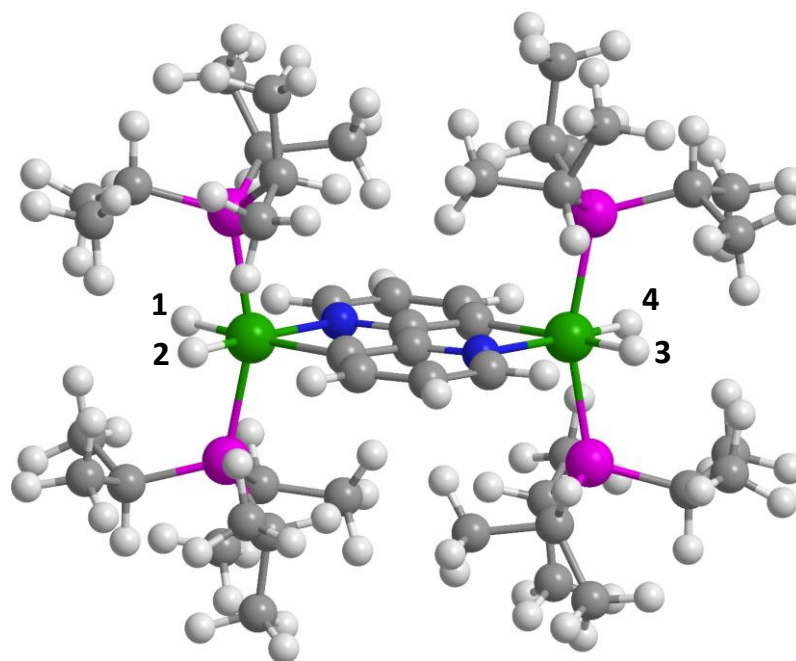
**Figura AII.73.** Estructura optimizada del complejo [16]<sup>+</sup>.



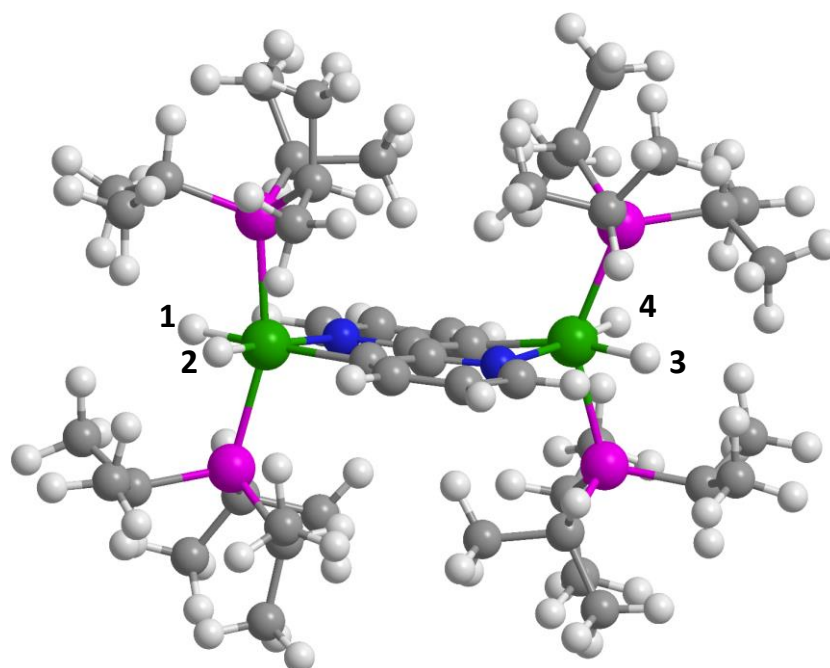
**Figura AII.74.** Estructura optimizada del complejo [16]<sup>2+</sup>.



**Figura AII.75.** Estructura optimizada del complejo [16]<sup>3+</sup>.

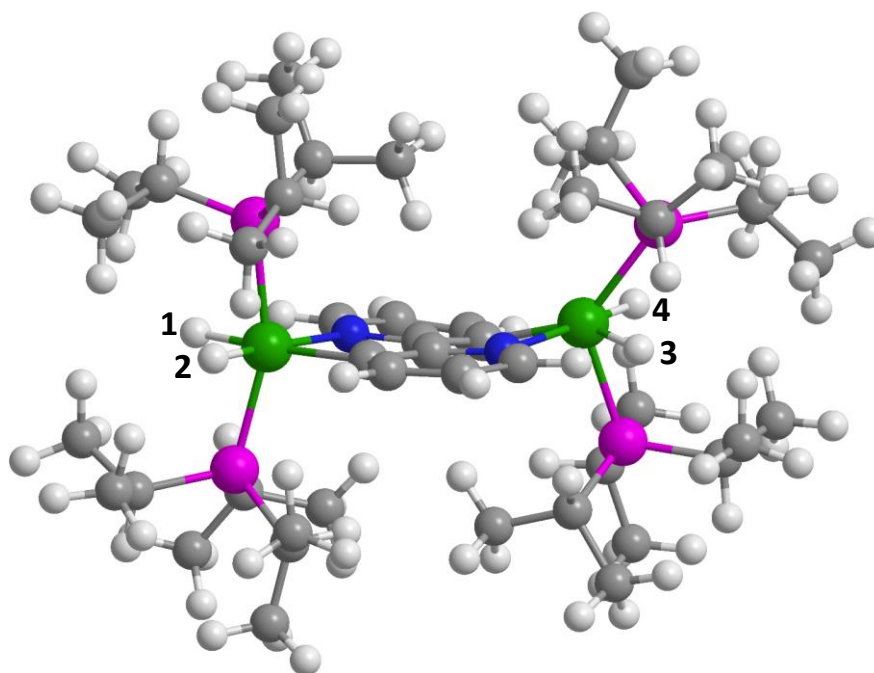


**Figura AII.76.** Estructura optimizada del complejo 17.

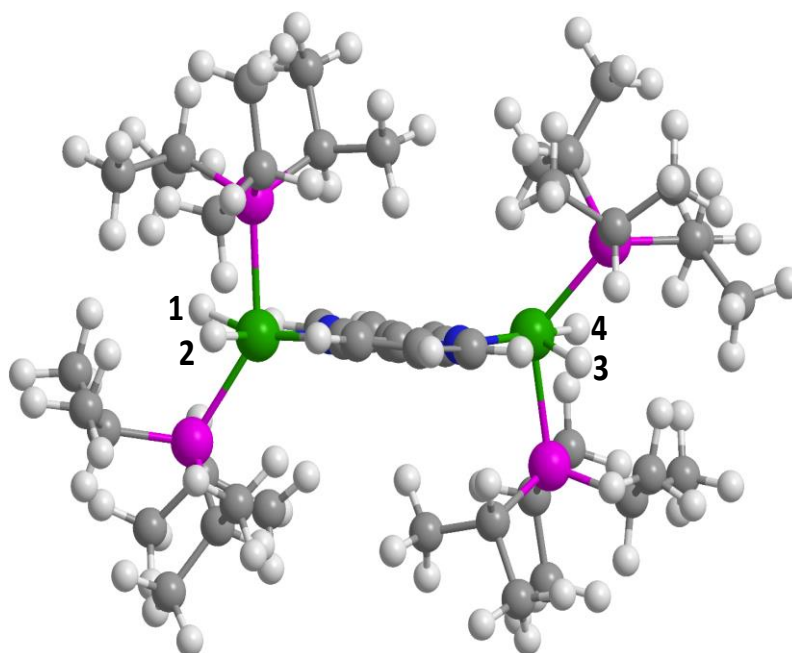


**Figura AII.77.** Estructura optimizada del complejo [17]<sup>+</sup>.



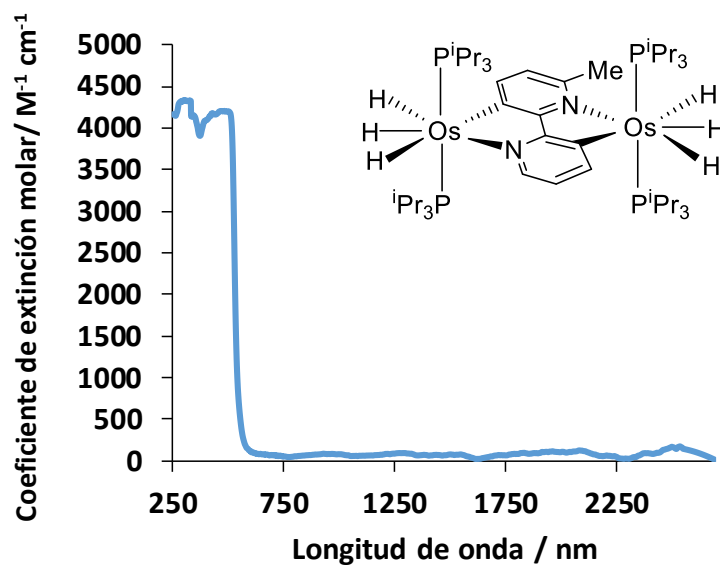


**Figura AII.78.** Estructura optimizada del complejo [17]<sup>2+</sup>.

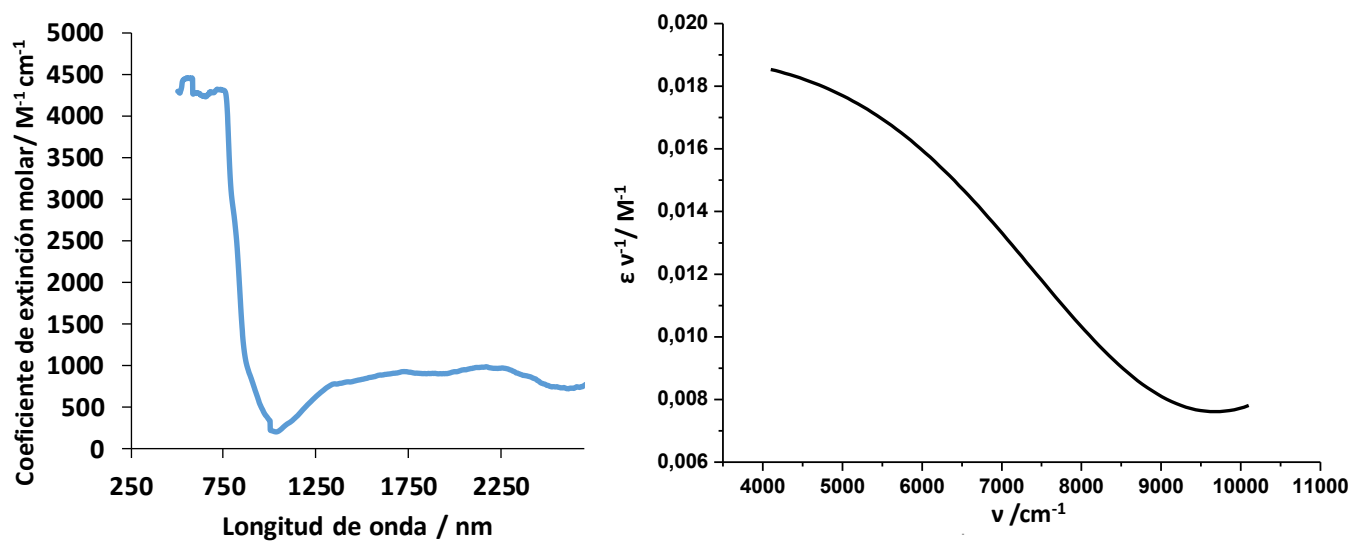


**Figura AII.79.** Estructura optimizada del complejo [17]<sup>3+</sup>.

• Espectros UV-vis-NIR de los complejos 14, 15 y 17.



**Figura AII.80.** Espectro UV-vis-NIR del complejo 14.



**Figura AII.81.** Espectro UV-vis-NIR del complejo [14]<sup>+</sup> (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon v^{-1}$  ( $M^{-1}$ ) frente  $v$  ( $cm^{-1}$ ) (derecha).

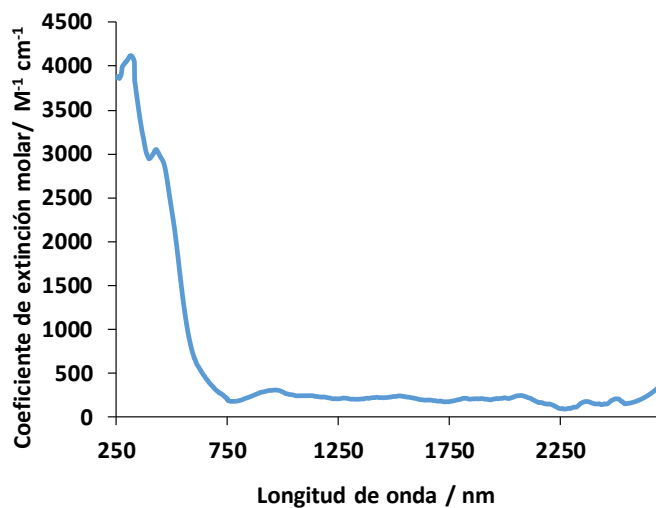


Figura AII.82. Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[14]^{2+}$ .

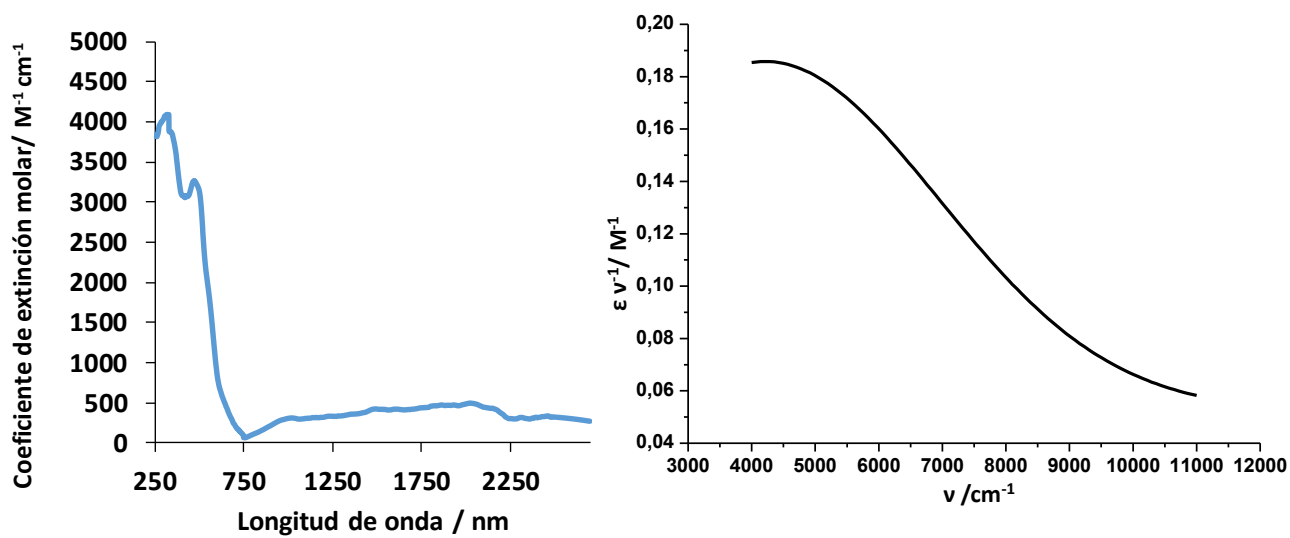
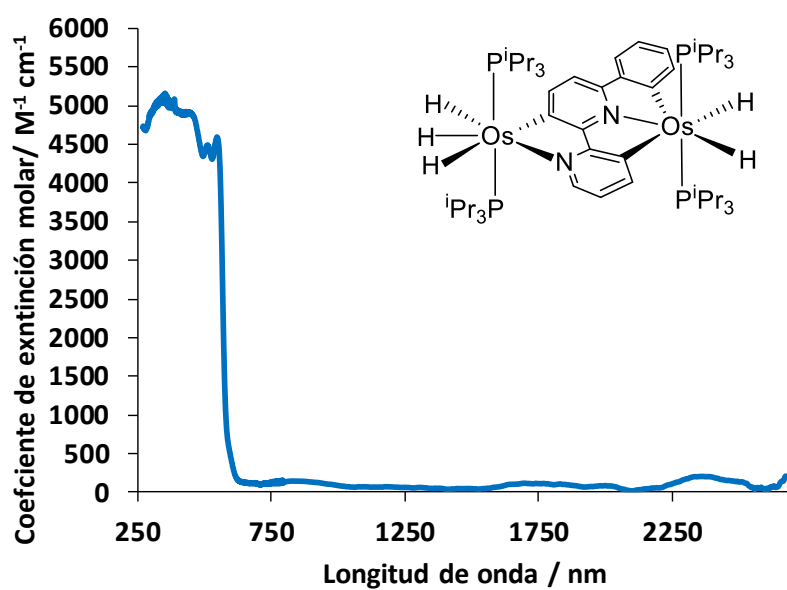
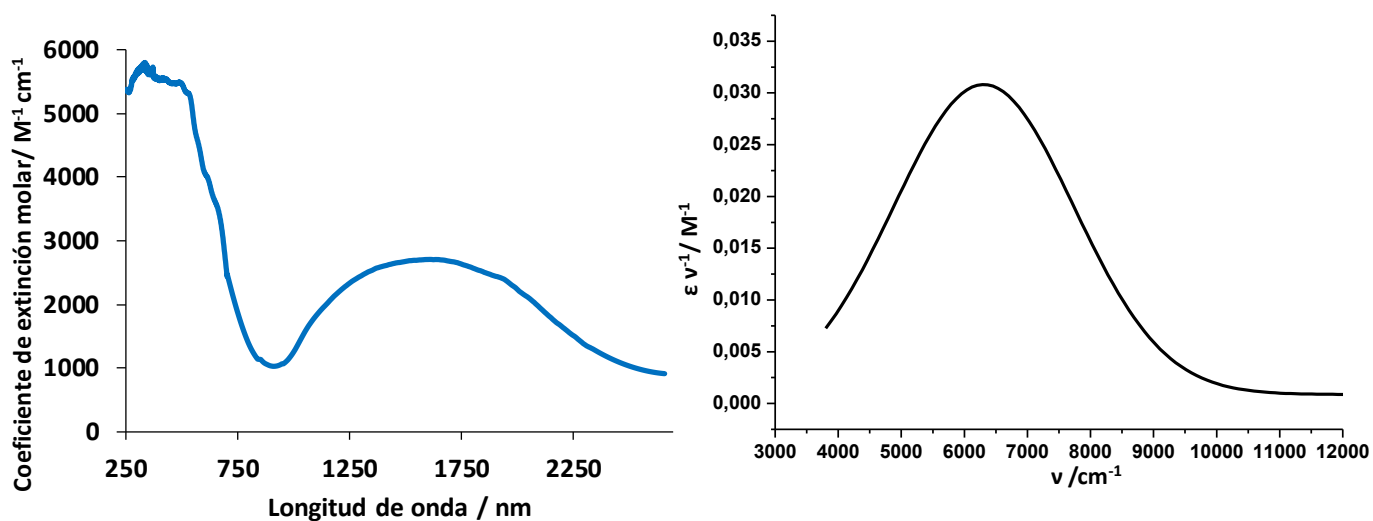


Figura AII.83. Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[14]^{3+}$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \nu^{-1} (M^{-1})$  frente  $\nu (cm^{-1})$  (derecha).

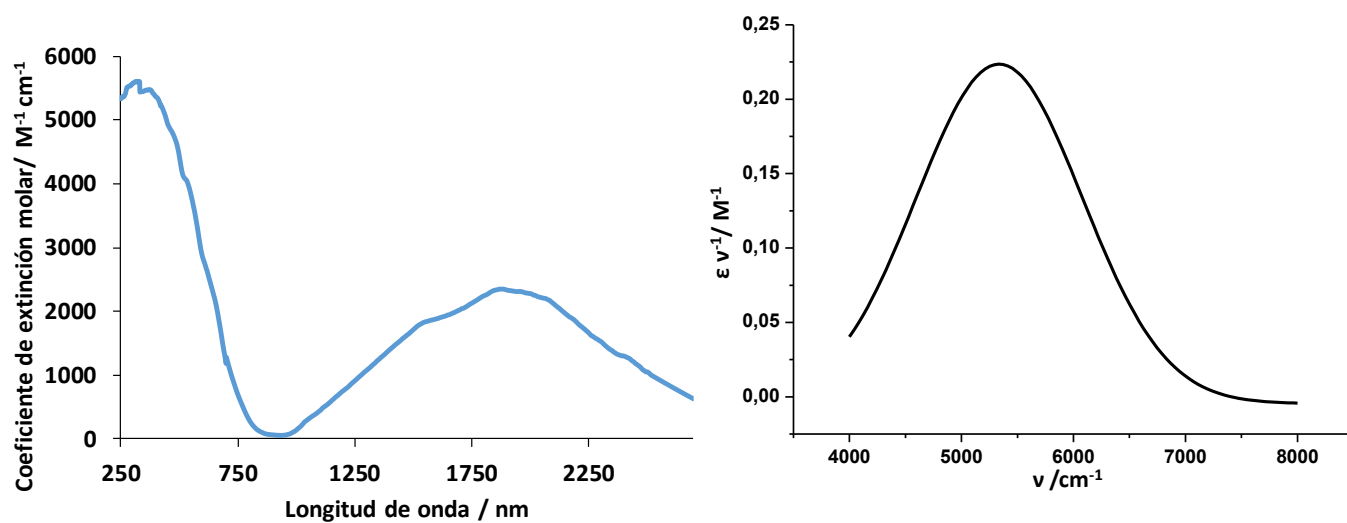




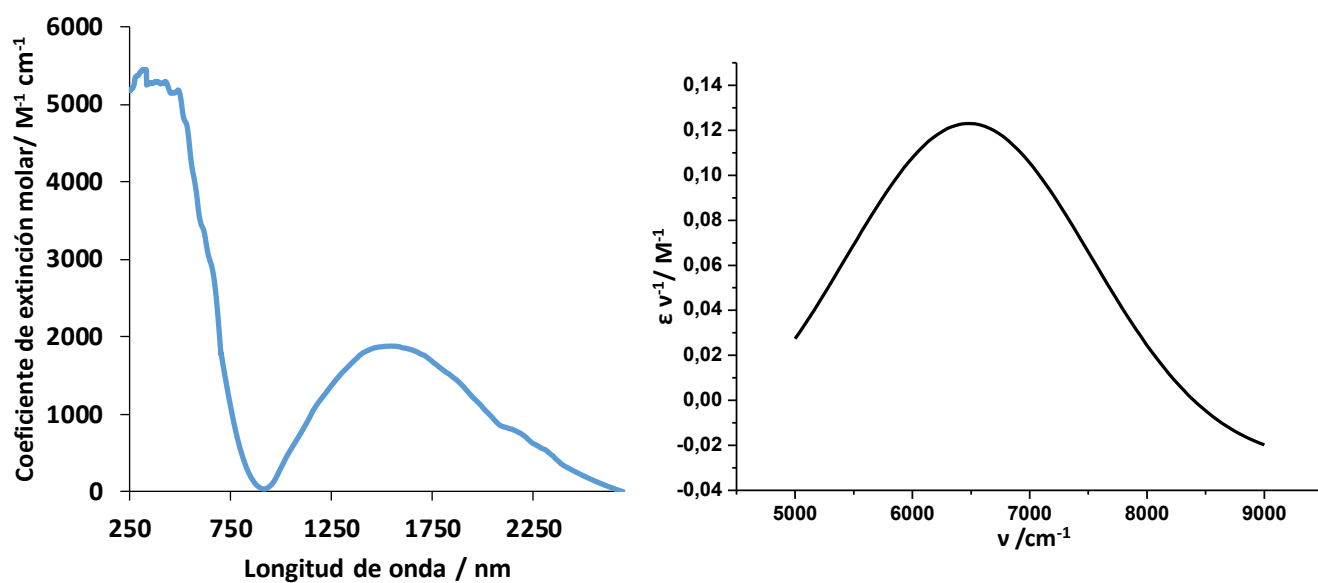
**Figura AII.84.** Espectro UV-vis-NIR del complejo **15**.



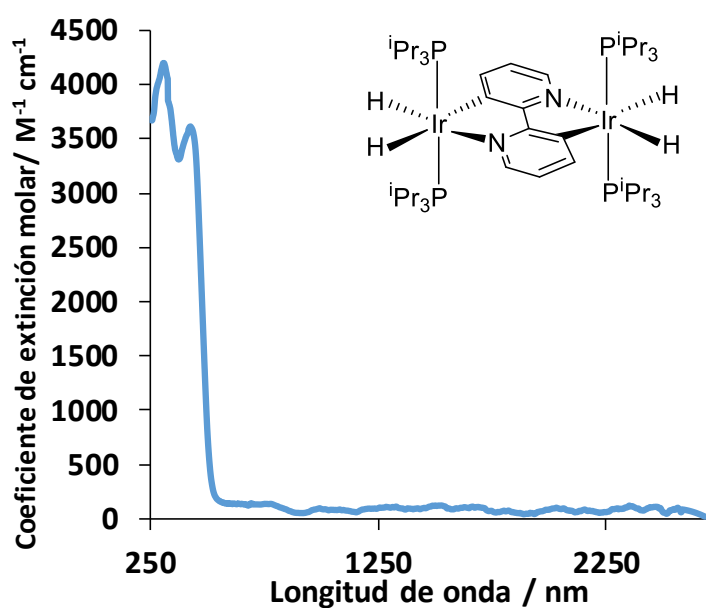
**Figura AII.85.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[15]^+$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon v^{-1} (M^{-1})$  frente  $v (cm^{-1})$  (derecha).



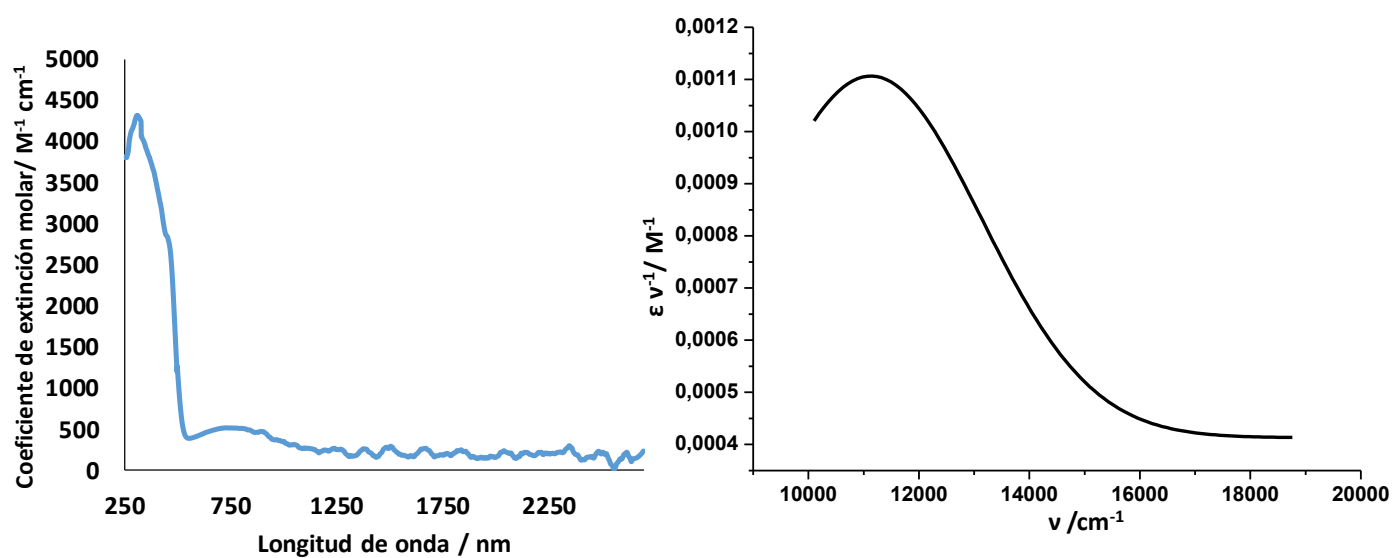
**Figura AII.86.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[15]^{2+}$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \nu^{-1}$  ( $\text{M}^{-1}$ ) frente  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (derecha).



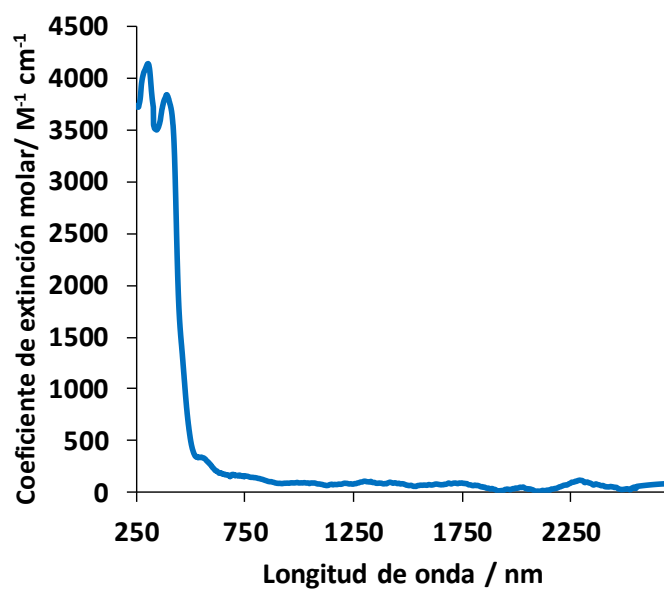
**Figura AII.87.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[15]^{3+}$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \nu^{-1}$  ( $\text{M}^{-1}$ ) frente  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (derecha).



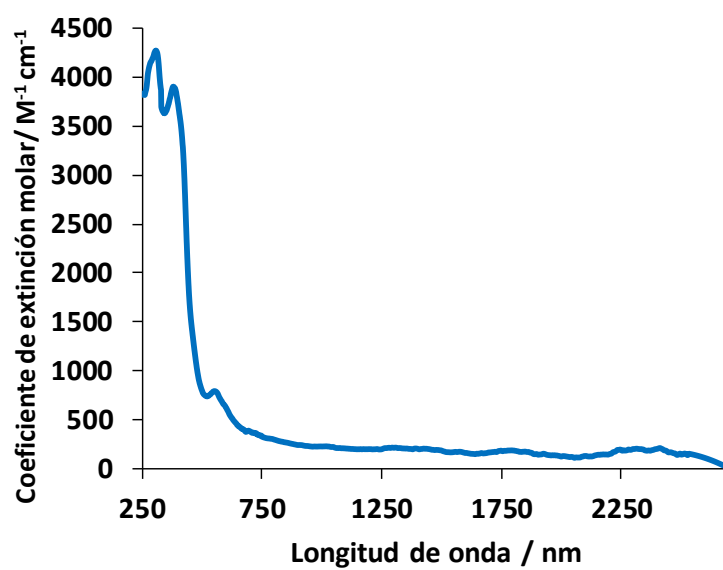
**Figura AII.88.** Espectro UV-vis-NIR del complejo **17**.



**Figura AII.89.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[\mathbf{17}]^+$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \nu^{-1} (\text{M}^{-1})$  frente  $\nu (\text{cm}^{-1})$  (derecha).

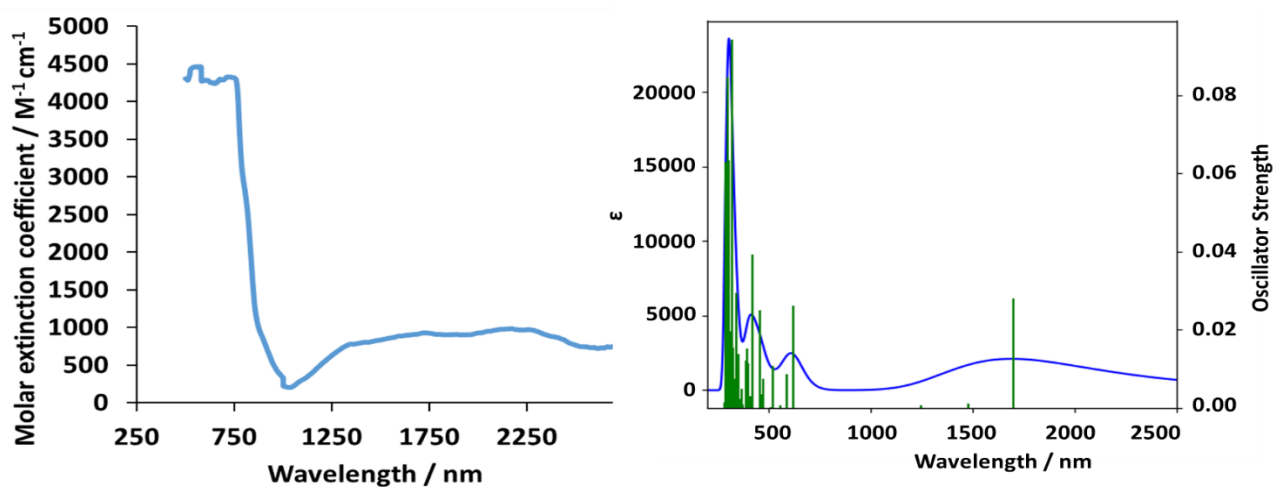


**Figura AII.90.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[17]^{2+}$ .

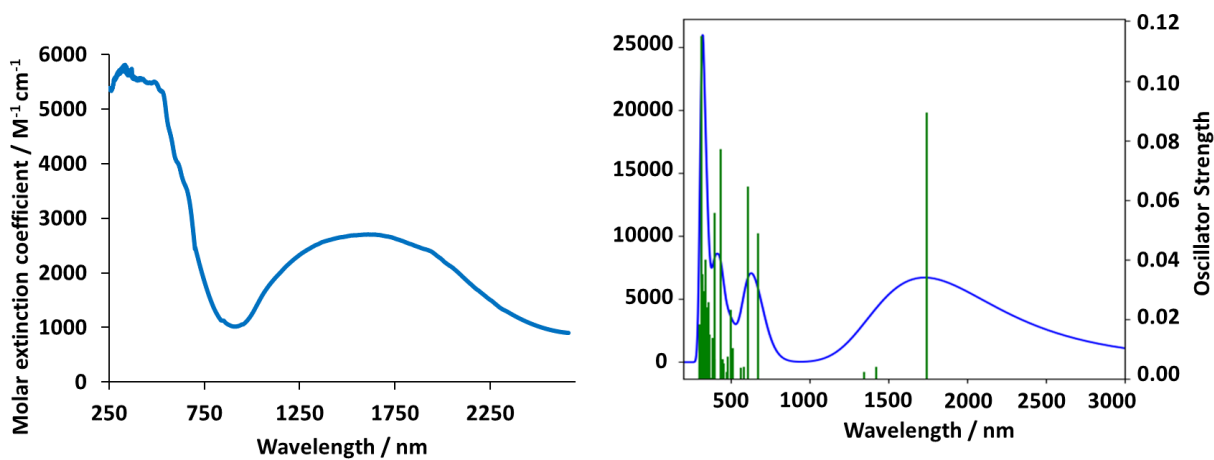


**Figura AII.91.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[17]^{3+}$ .

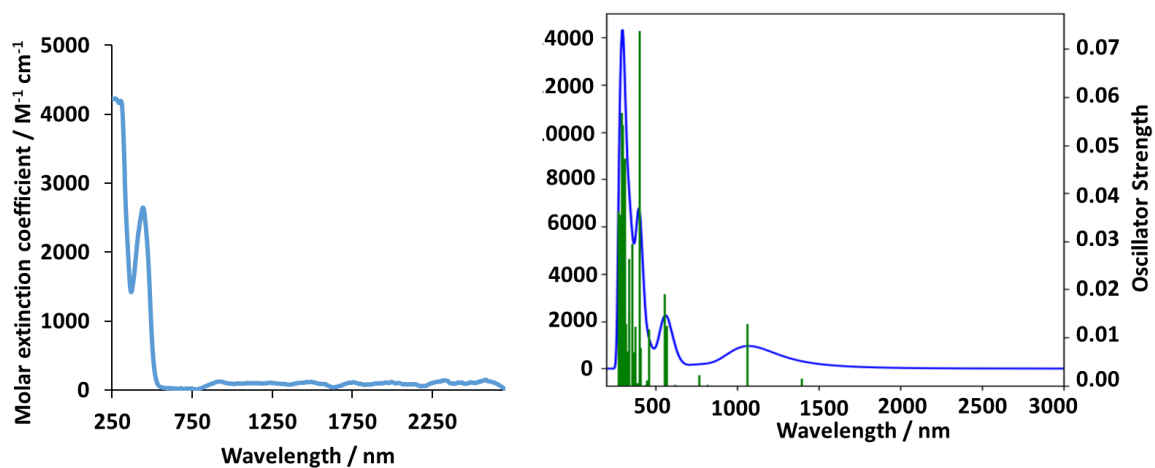
- Espectros UV-vis-NIR de los complejos  $[14]^+$ ,  $[15]^+$ ,  $[16]^+$  y  $[17]^+$  (observados y calculados)



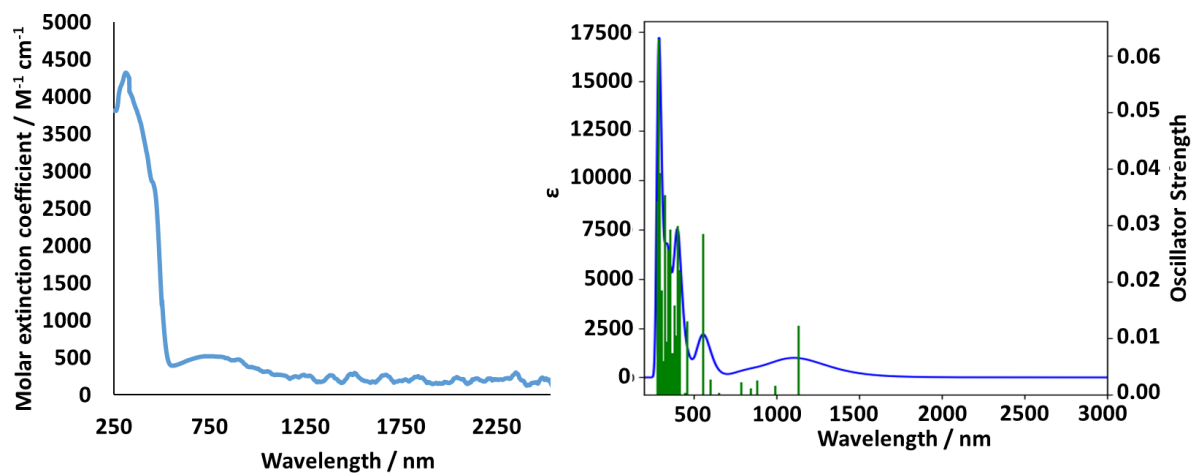
**Figura AII.92.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[14]^+$  en  $CH_2Cl_2$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en  $CH_2Cl_2$ .



**Figura AII.93.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[15]^+$  en  $CH_2Cl_2$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en  $CH_2Cl_2$ .

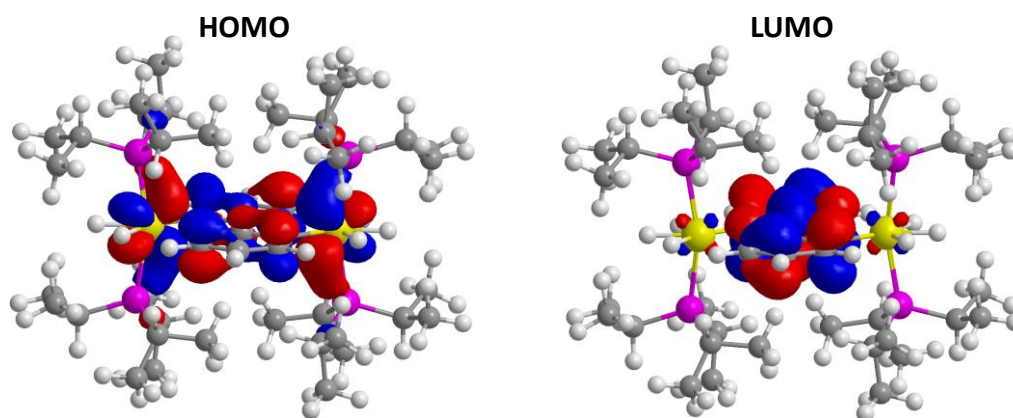


**Figura AII.94.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[16]^+$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

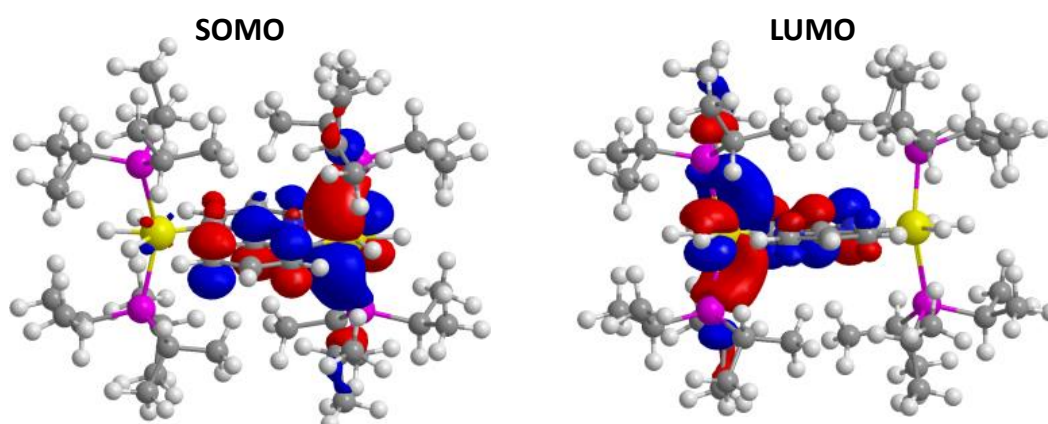


**Figura AII.95.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[17]^+$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

- **HOMO, SOMO y LUMO** calculados para los complejos **13**,  $[13]^+$ ,  $[13]^{2+}$ ,  $[13]^{3+}$ , **14**,  $[14]^+$ ,  $[14]^{2+}$ ,  $[14]^{3+}$ , **15**,  $[15]^+$ ,  $[15]^{2+}$ ,  $[15]^{3+}$ , **16**,  $[16]^+$ ,  $[16]^{2+}$ ,  $[16]^{3+}$ , **17**,  $[17]^+$ ,  $[17]^{2+}$  y  $[17]^{3+}$ .



**Figura AII.96.** HOMO y LUMO del complejo **13**.



**Figura AII.97.** SOMO y LUMO del complejo  $[13]^+$ .

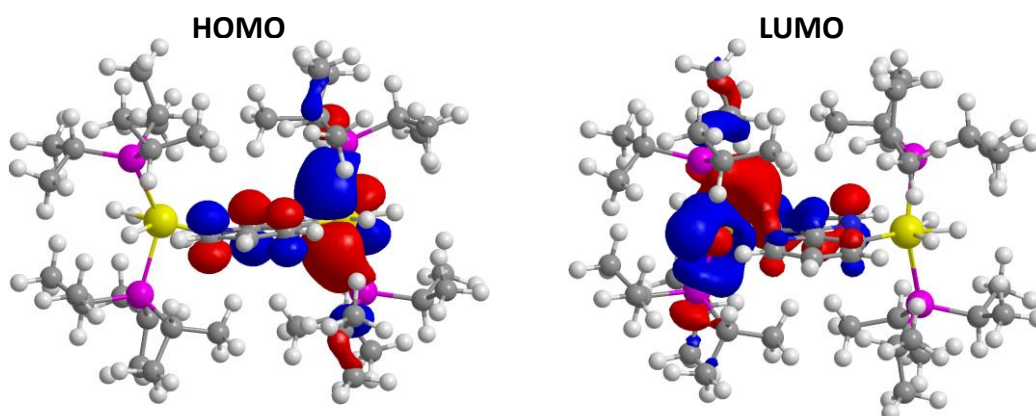


Figura AII.98. HOMO y LUMO del complejo  $[13]^{2+}$ .

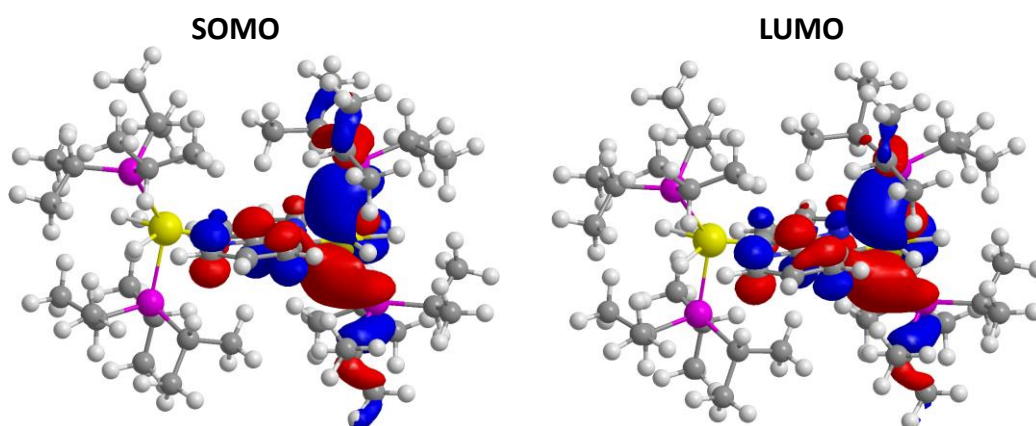


Figura AII.99. SOMO y LUMO del complejo  $[13]^{3+}$ .

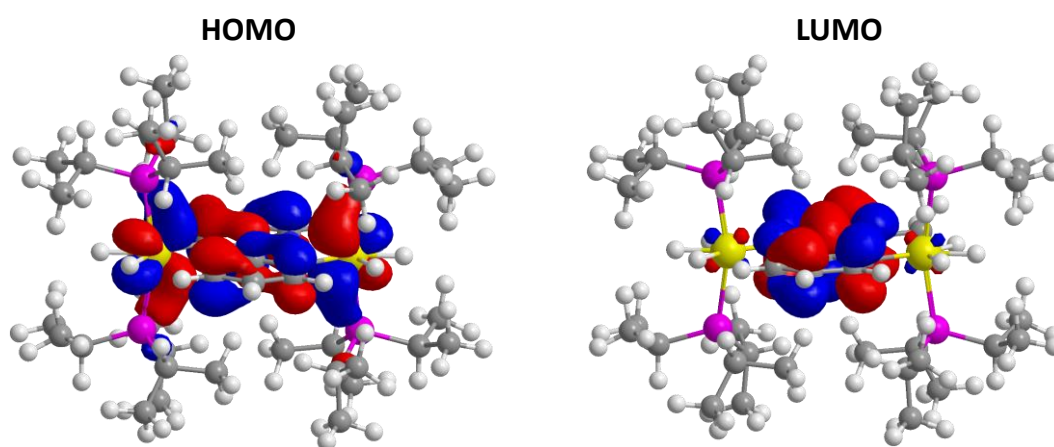
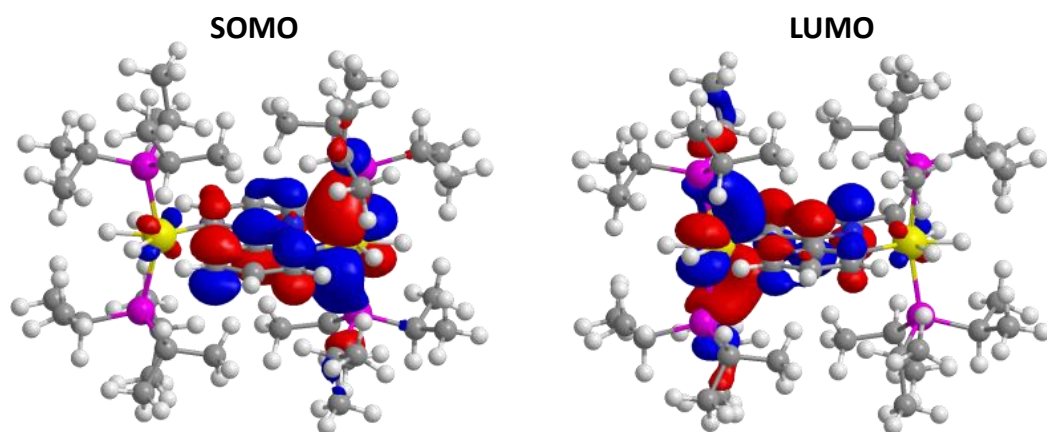
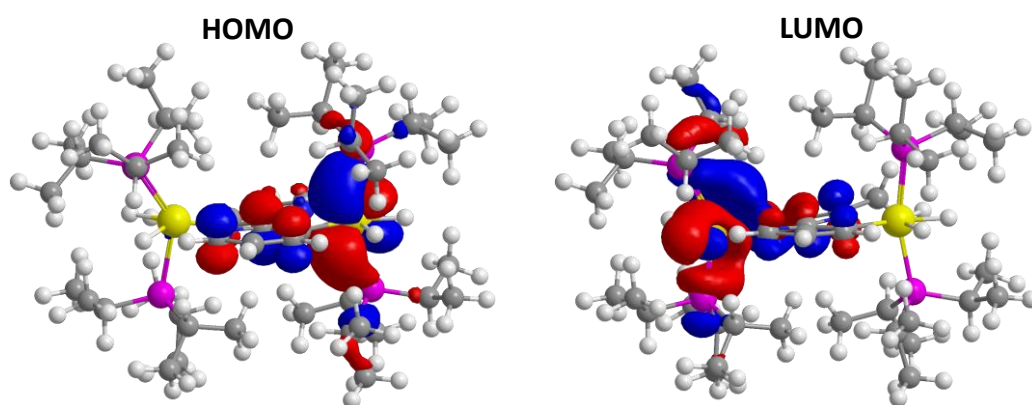


Figura AII.100. HOMO y LUMO del complejo 14.

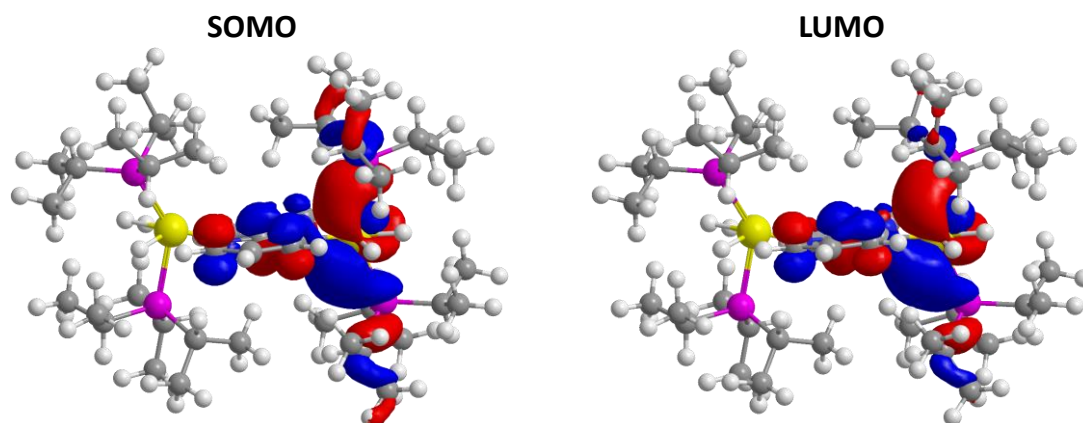




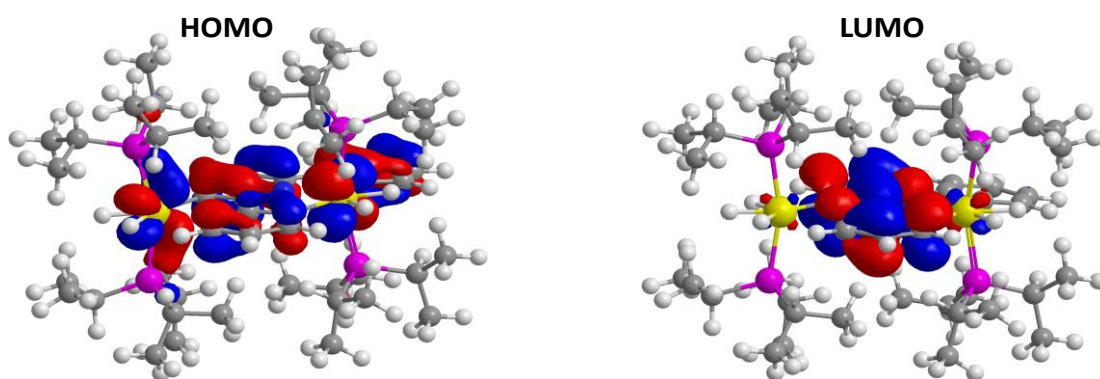
**Figura AII.101.** SOMO y LUMO del complejo  $[14]^+$ .



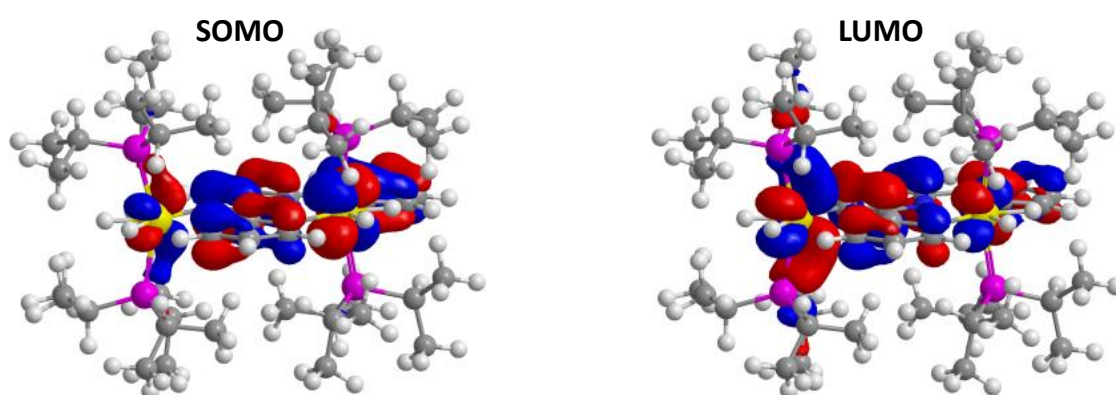
**Figura AII.102.** HOMO y LUMO del complejo  $[14]^{2+}$ .



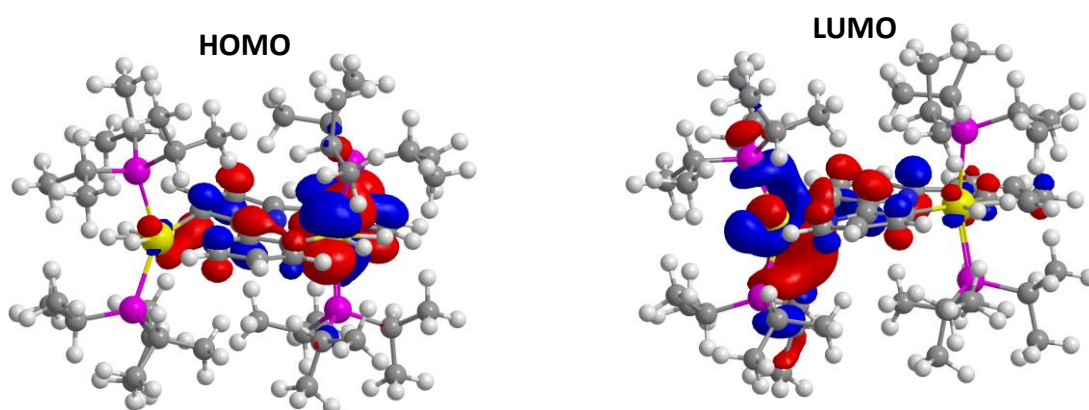
**Figura AII.103.** SOMO y LUMO del complejo  $[14]^{3+}$ .



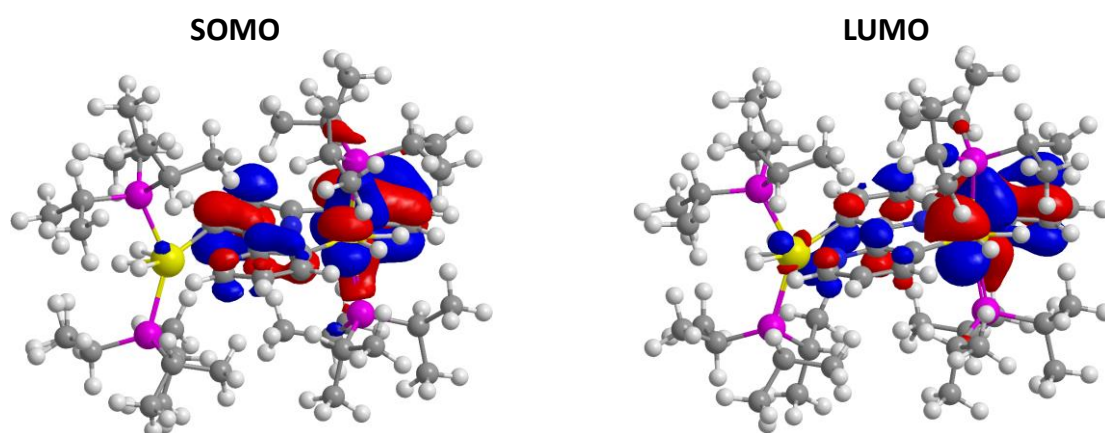
**Figura AII.104.** HOMO y LUMO del complejo **15**.



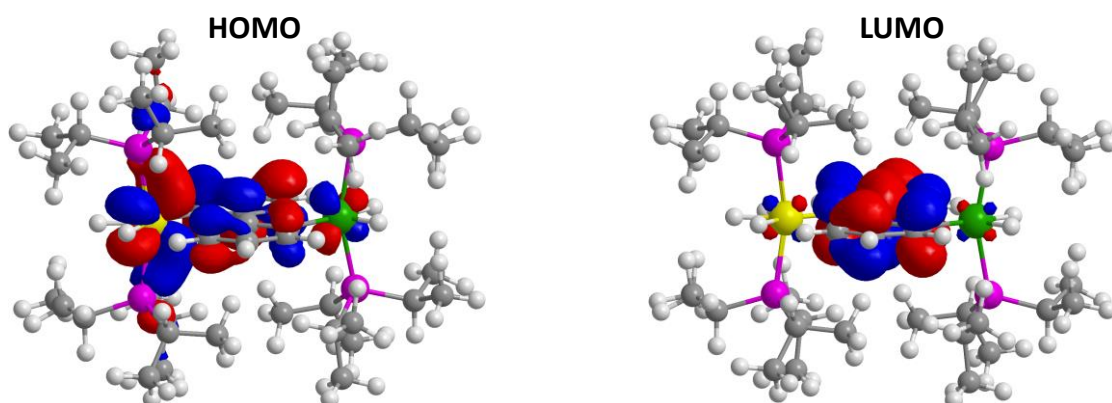
**Figura AII.105.** SOMO y LUMO del complejo  $[15]^+$ .



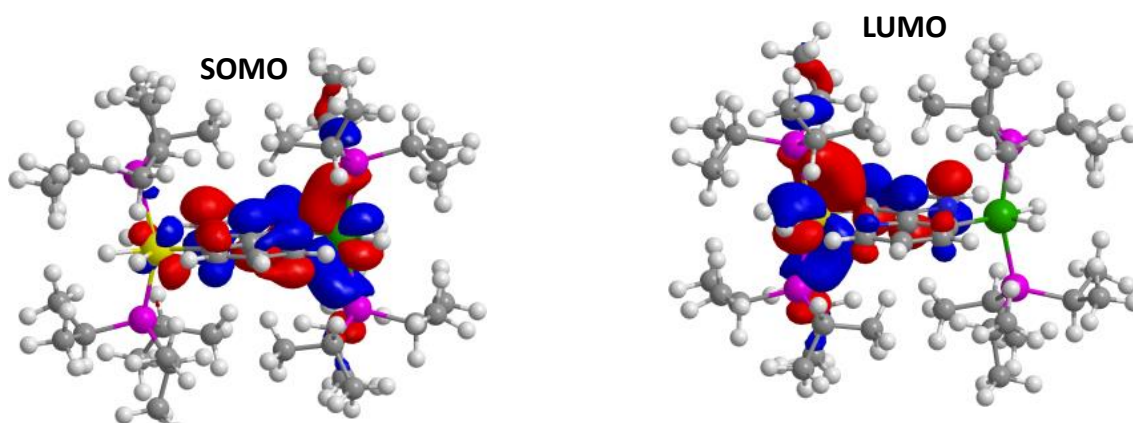
**Figura AII.106.** HOMO y LUMO del complejo  $[15]^{2+}$ .



**Figura AII.107.** SOMO y LUMO del complejo  $[15]^{3+}$ .

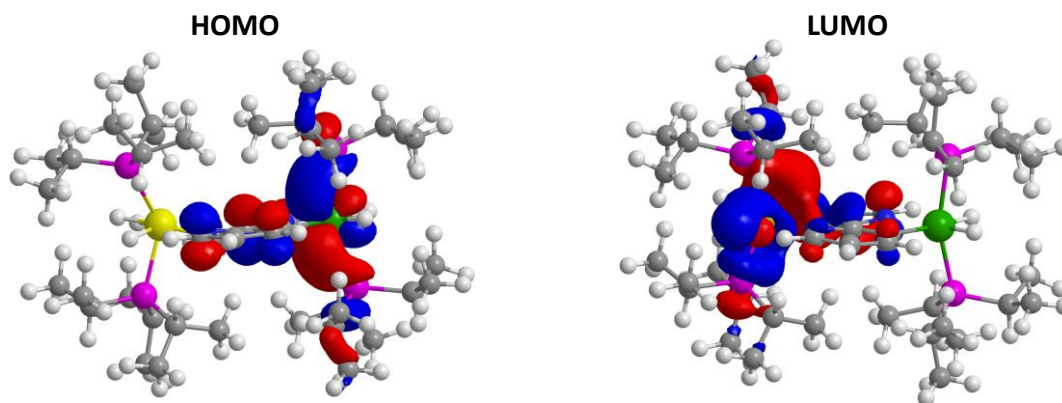


**Figura AII.108.** HOMO y LUMO del complejo **16**.

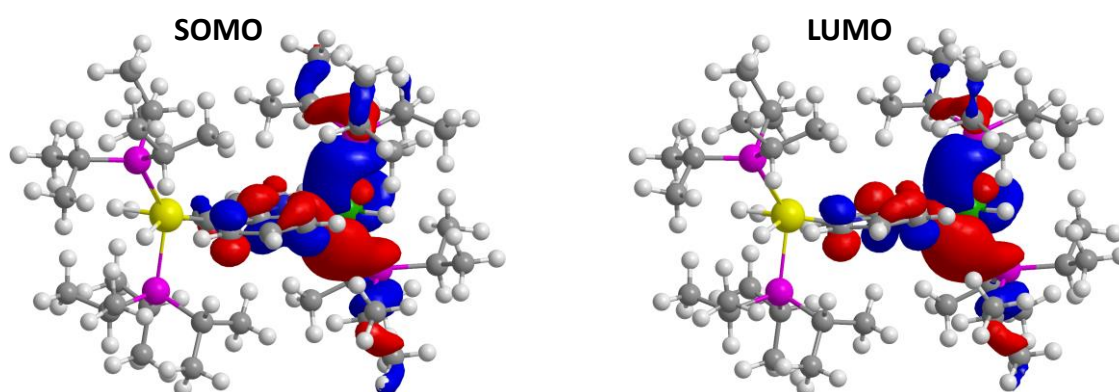


**Figura AII.109.** SOMO y LUMO del complejo  $[16]^+$ .

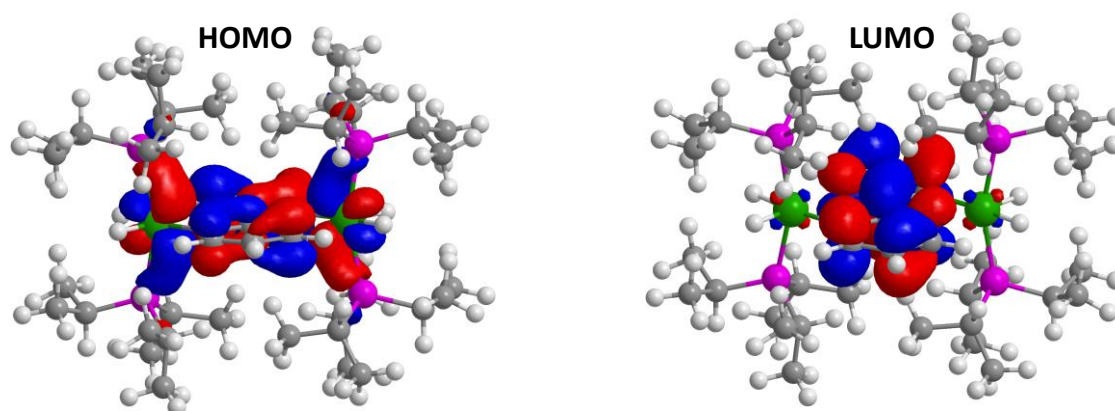




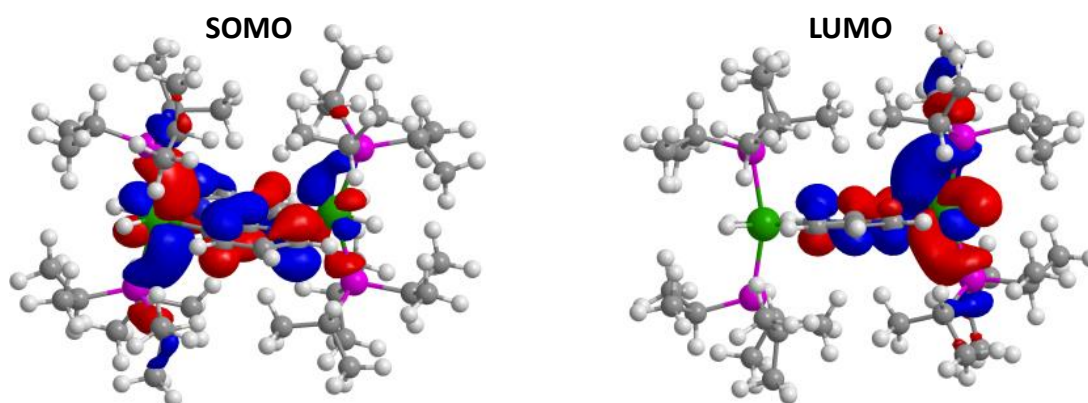
**Figura AII.110.** HOMO y LUMO del complejo  $[16]^{2+}$ .



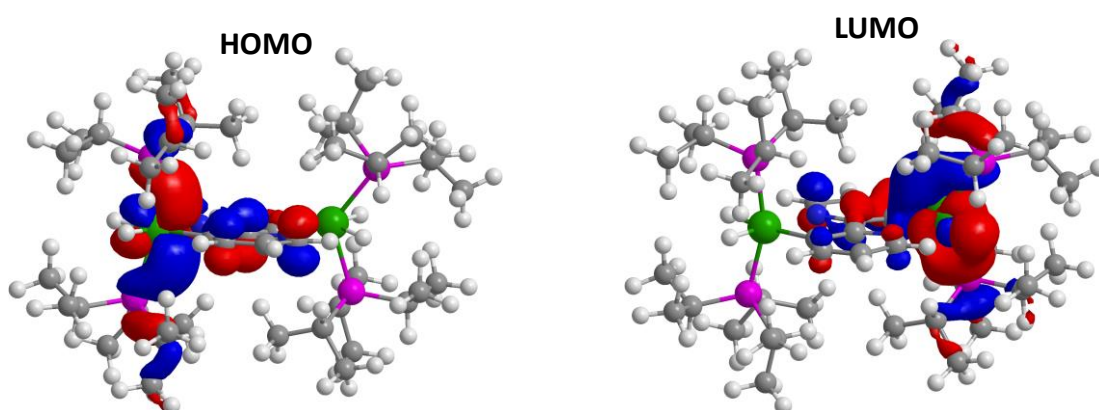
**Figura AII.111.** SOMO y LUMO del complejo  $[16]^{3+}$ .



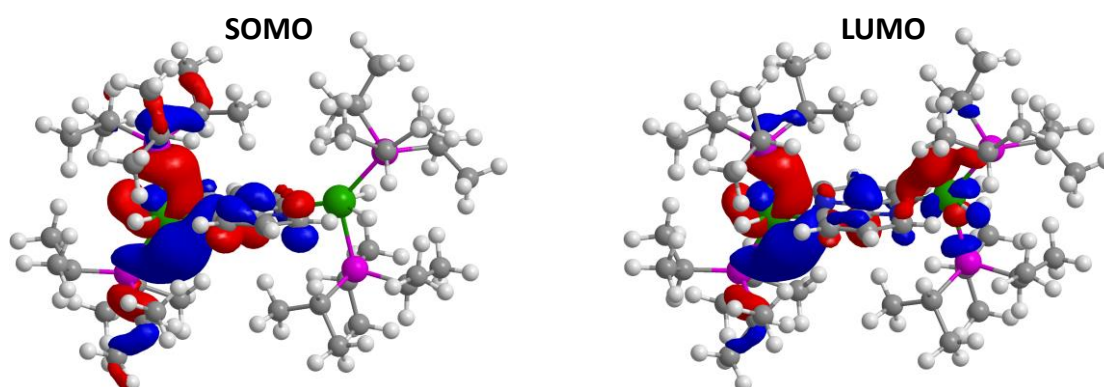
**Figura AII.112.** HOMO y LUMO del complejo **17**.



**Figura AII.113.** SOMO y LUMO del complejo  $[17]^+$ .

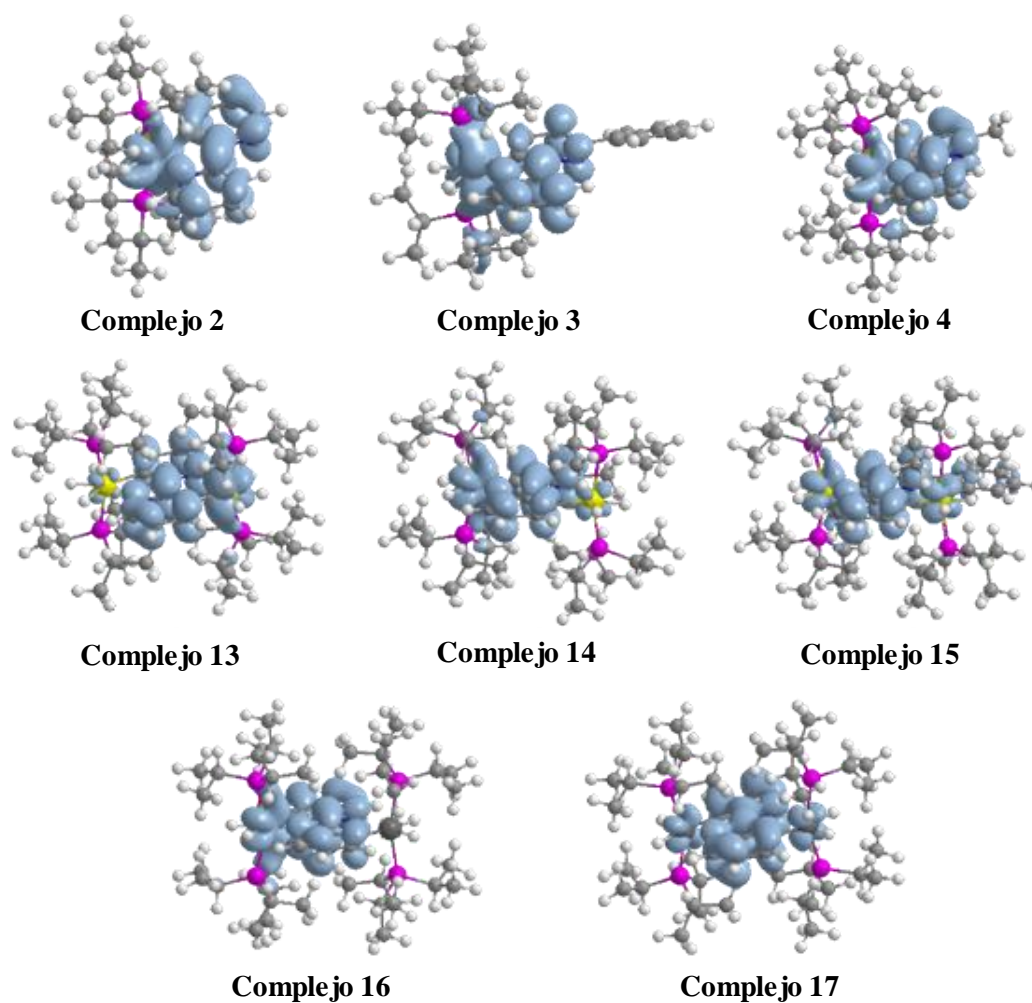


**Figura AII.114.** HOMO y LUMO del complejo  $[17]^{2+}$ .



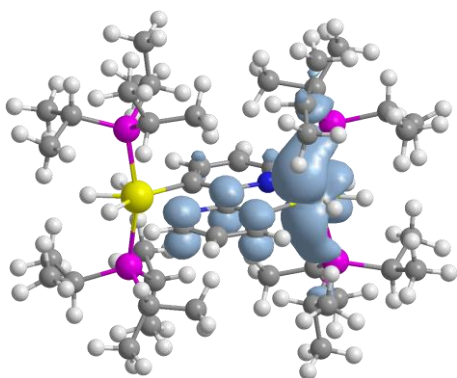
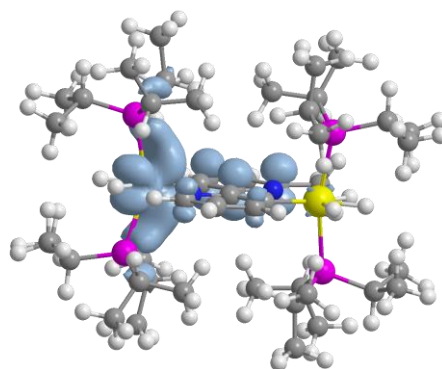
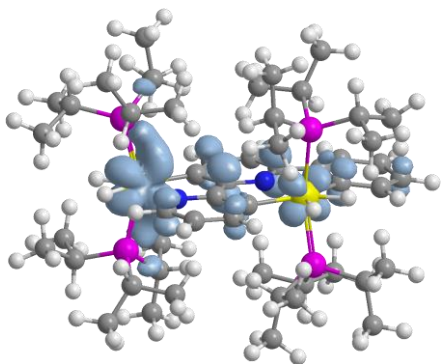
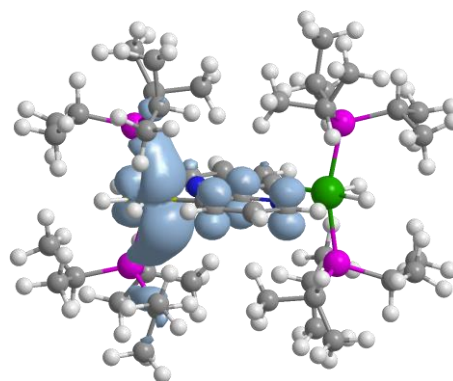
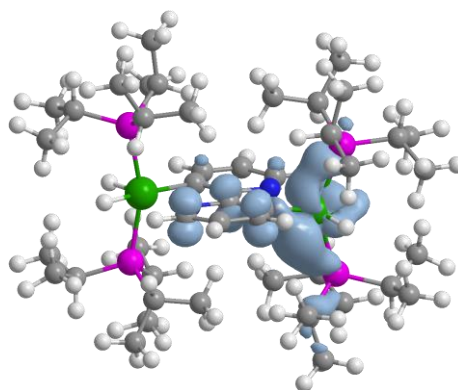
**Figura AII.115.** HOMO y LUMO del complejo  $[17]^{3+}$ .

- Densidad de distribución de espín de los tripletes  $T_1$  optimizados de los complejos 2-4 y 13-17.



**Figura AII.116.** Densidad de distribución de espín de los tripletes  $T_1$  optimizados de los complejos 2-4 y 13-17.

- Distribuciones de densidad de espín para las estructuras optimizadas de los complejos [13]<sup>+</sup>, [14]<sup>+</sup>, [15]<sup>+</sup>, [16]<sup>+</sup> y [17]<sup>+</sup>.

**Complejo [13]<sup>+</sup>****Complejo [14]<sup>+</sup>****Complejo [15]<sup>+</sup>****Complejo [16]<sup>+</sup>****Complejo [17]<sup>+</sup>**

**Figura AII.117.** Distribuciones de densidad de espín para las estructuras optimizadas de los complejos [13]<sup>+</sup>, [14]<sup>+</sup>, [15]<sup>+</sup>, [16]<sup>+</sup> y [17]<sup>+</sup> (isovalor 0.0004).

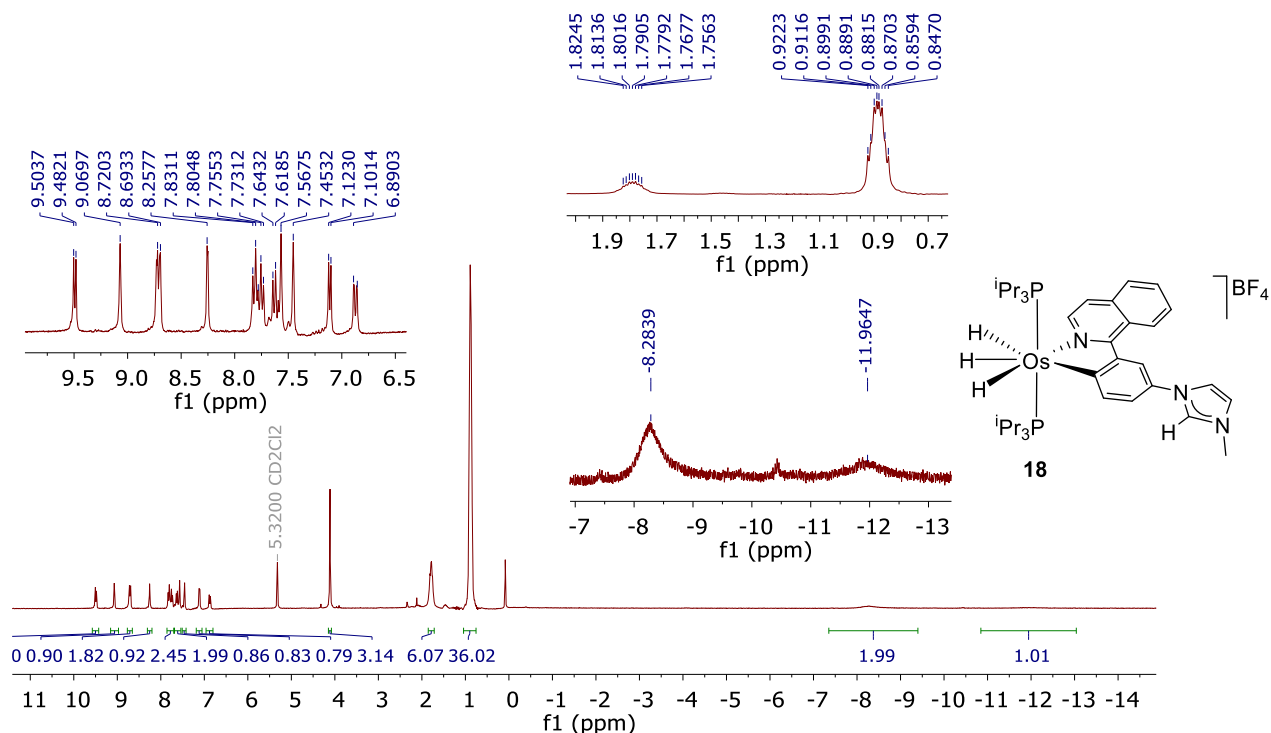




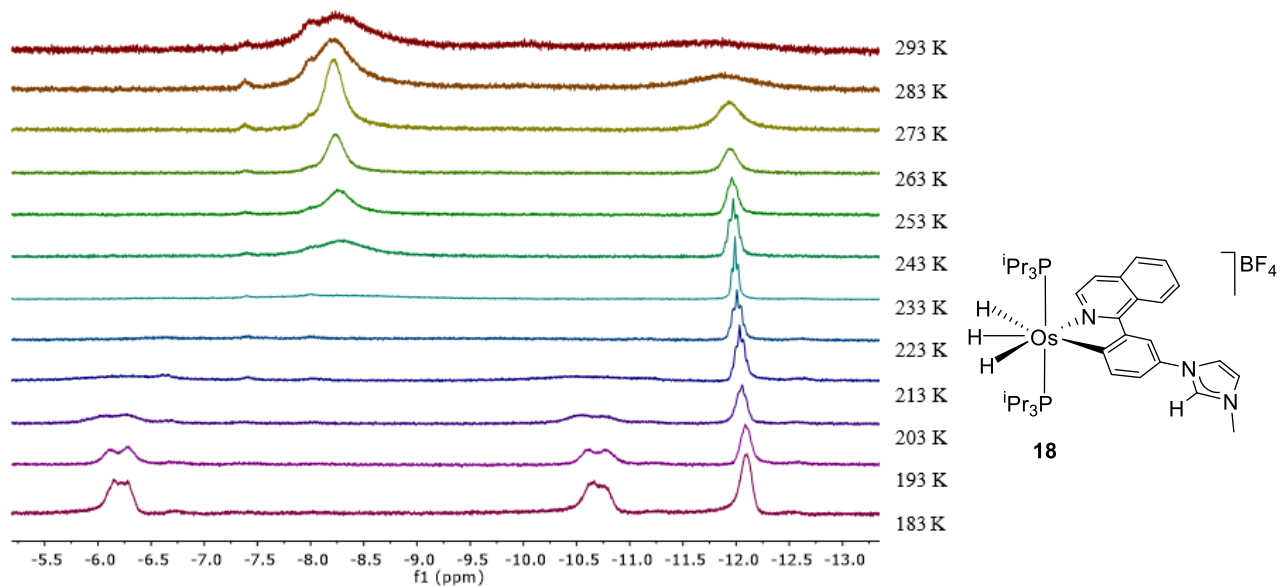
## **ANEXO III**



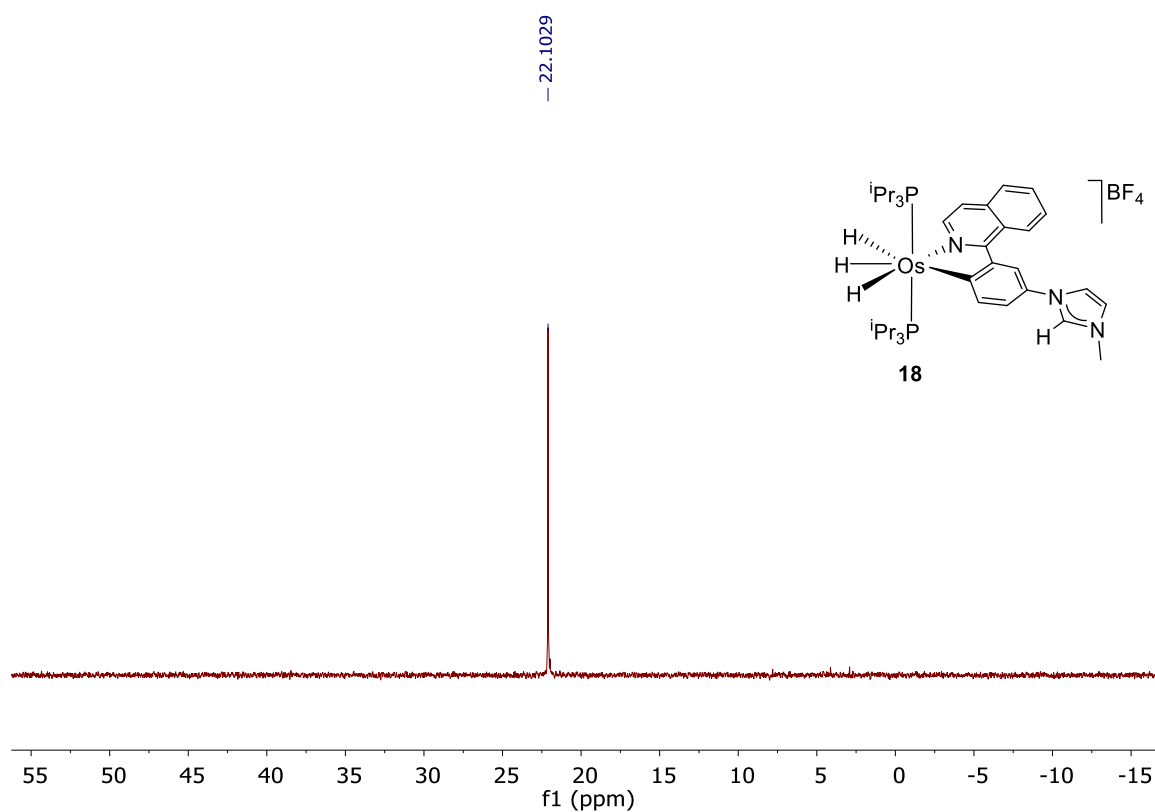
• Espectros de RMN



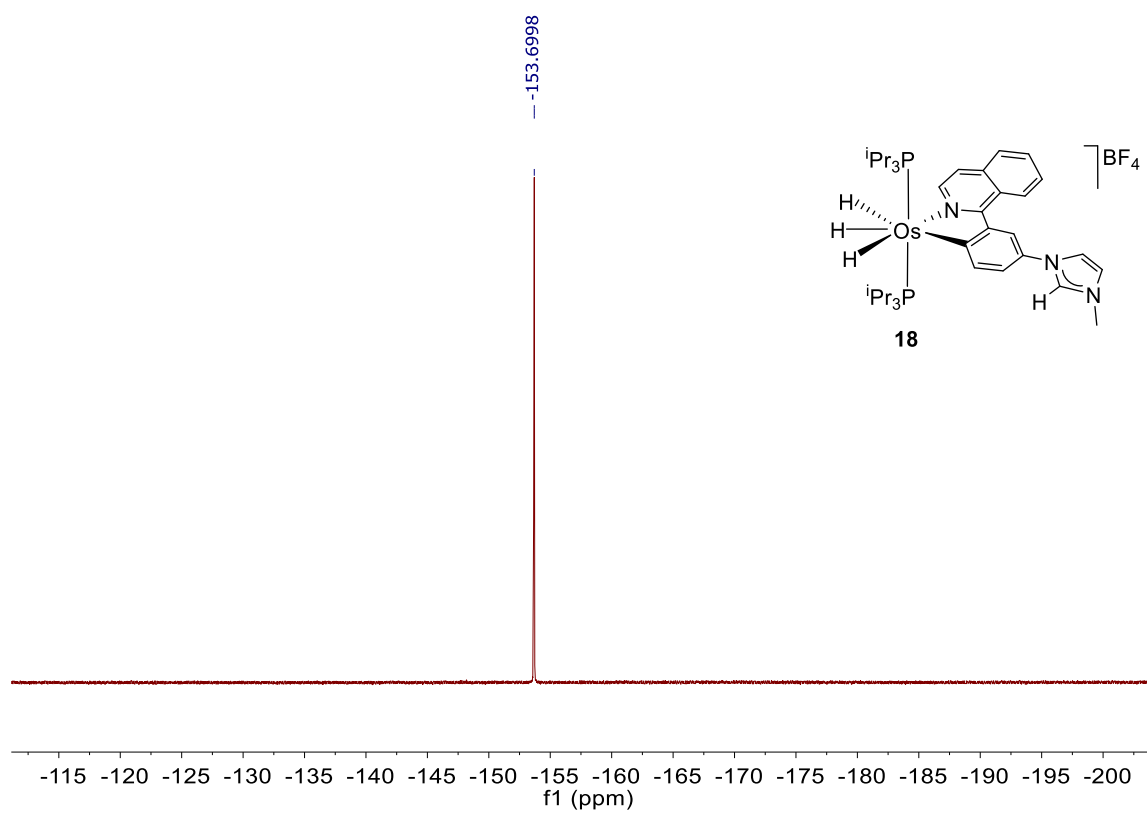
**Figura AIII.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **18**.



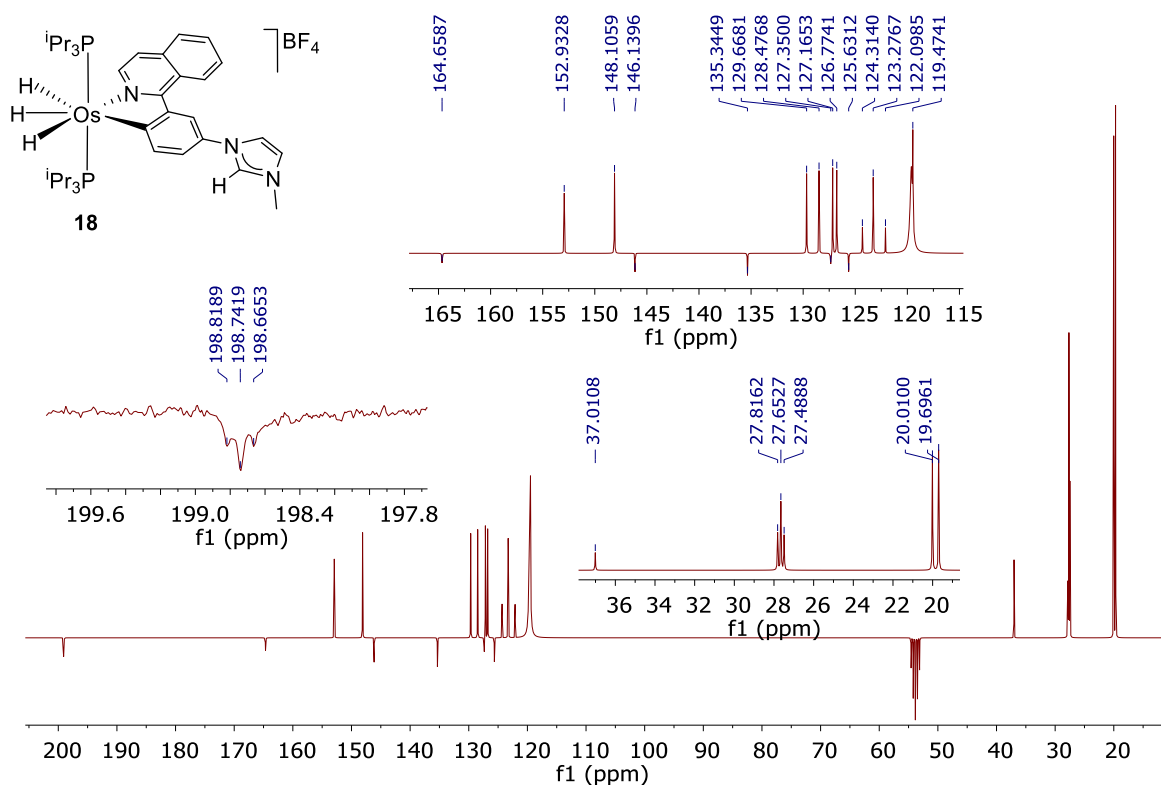
**Figura AIII.2.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **18**.



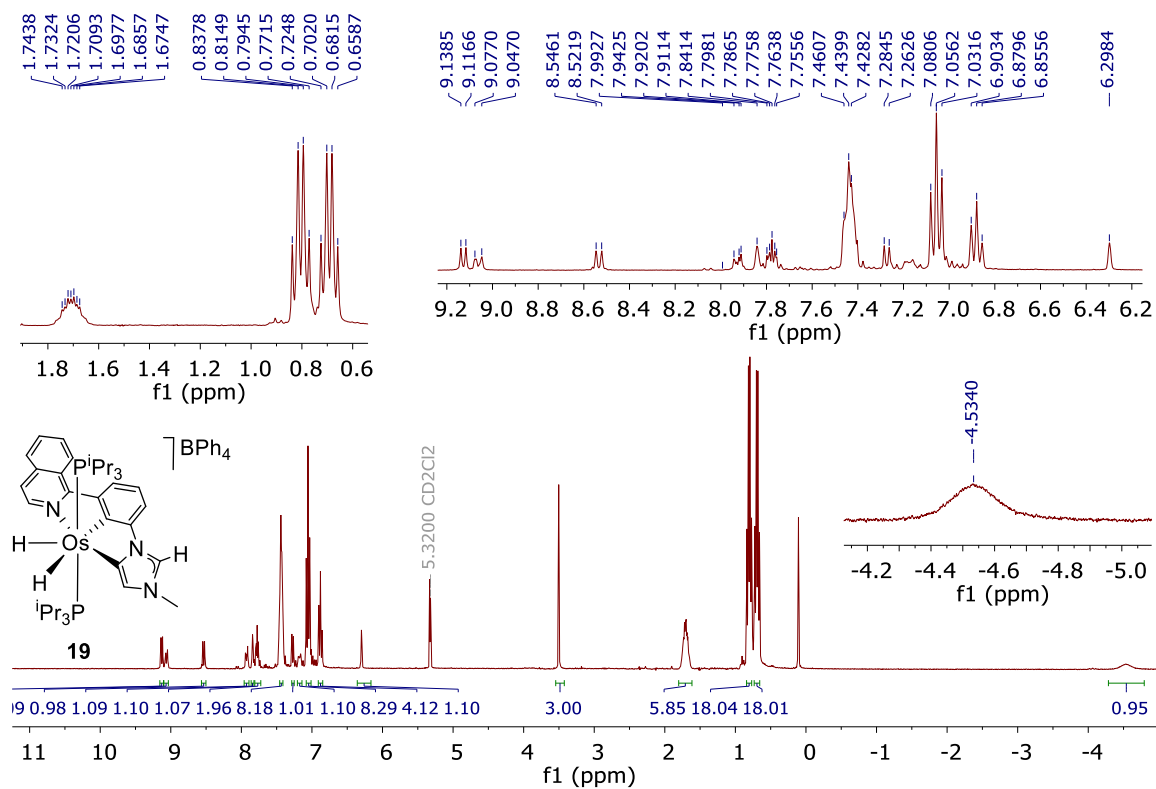
**Figura AIII.3.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **18**.



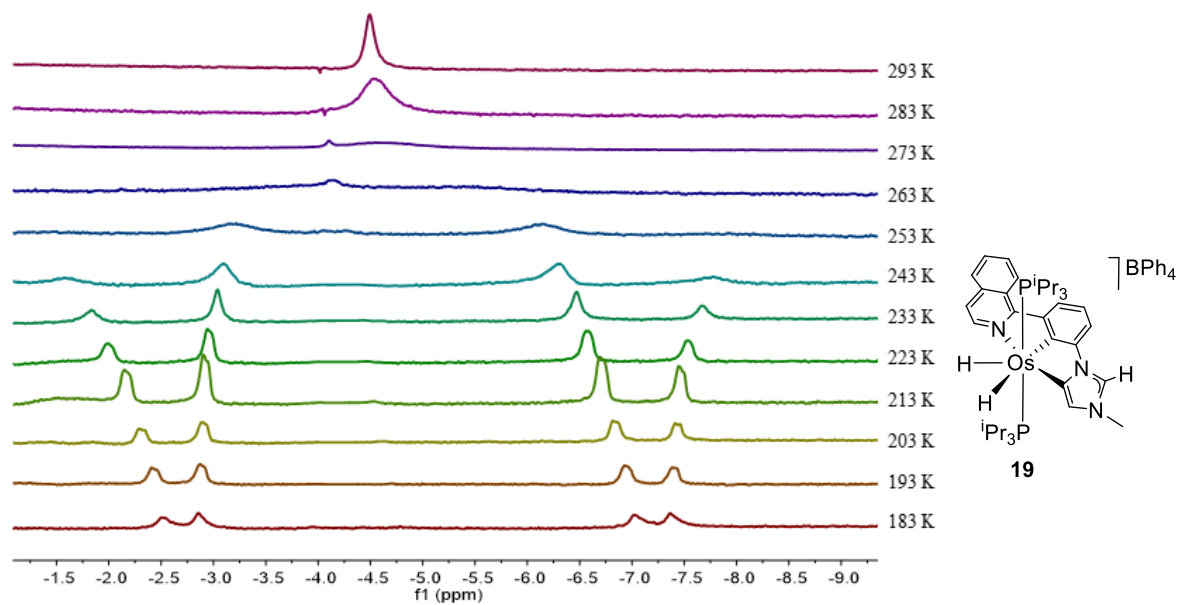
**Figura AIII.4.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **18**.



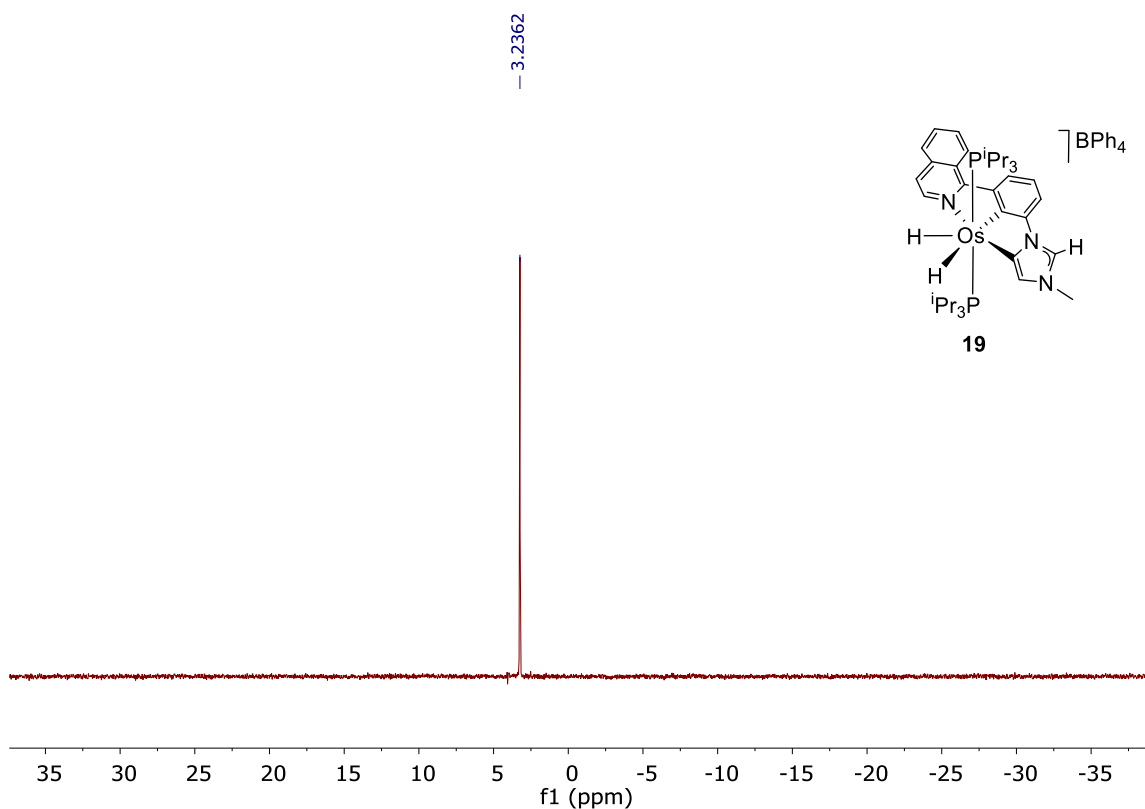
**Figura AIII.5.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **18**.



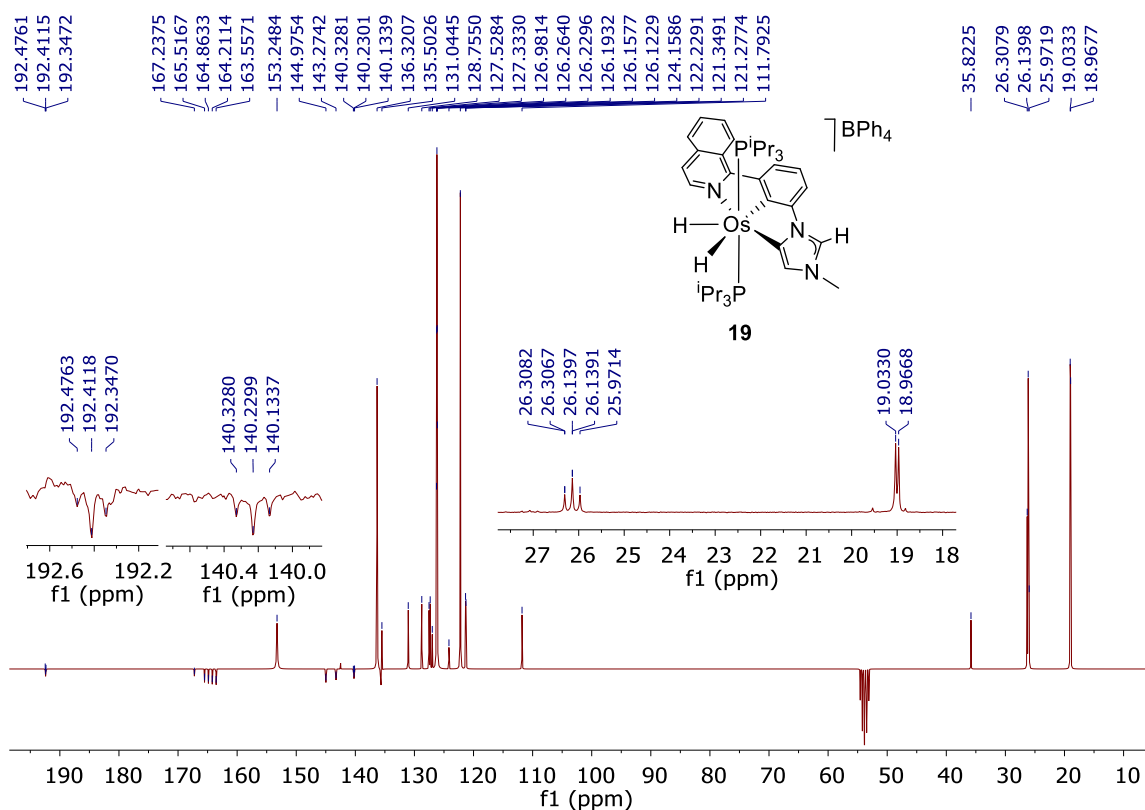
**Figura AIII.6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **19**.



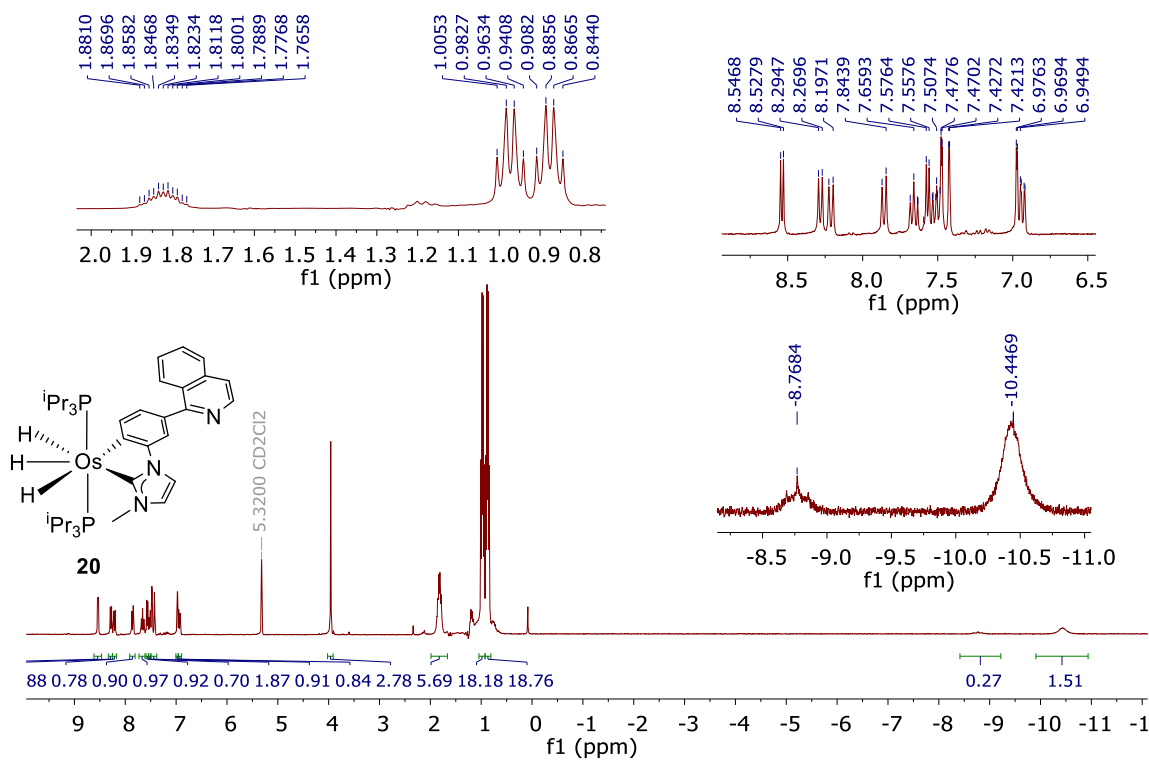
**Figura AIII.7.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **19**.



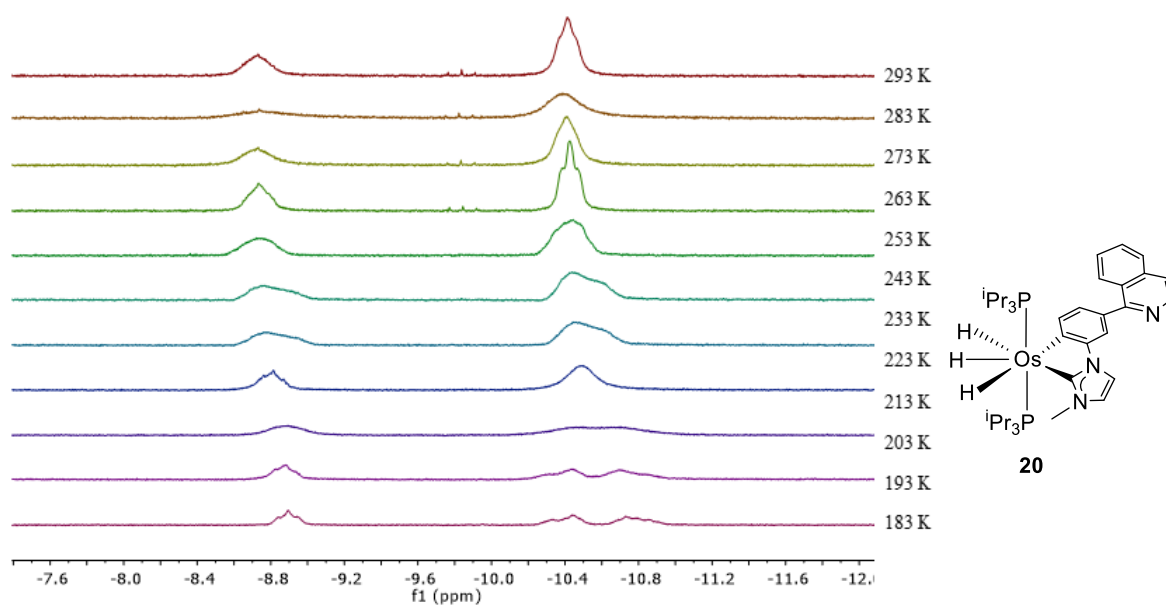
**Figura AIII.8.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **19**.



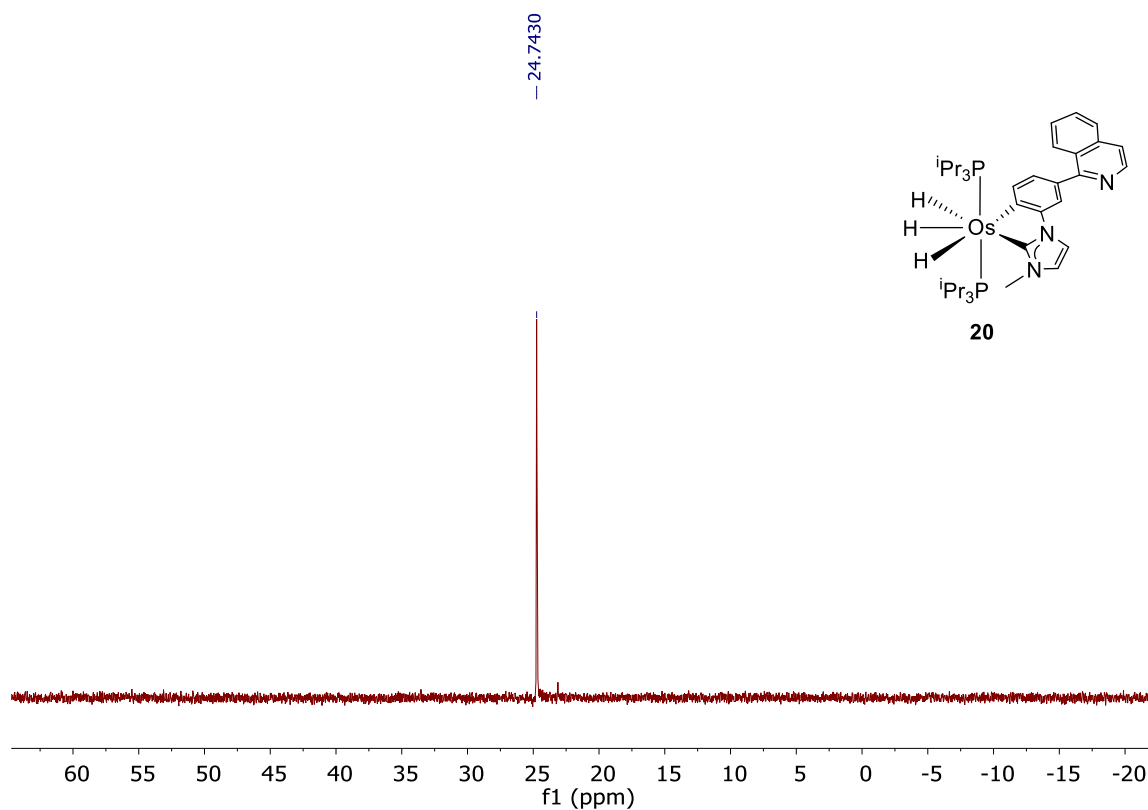
**Figura AIII.9.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **19**.



**Figura AIII.10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **20**.

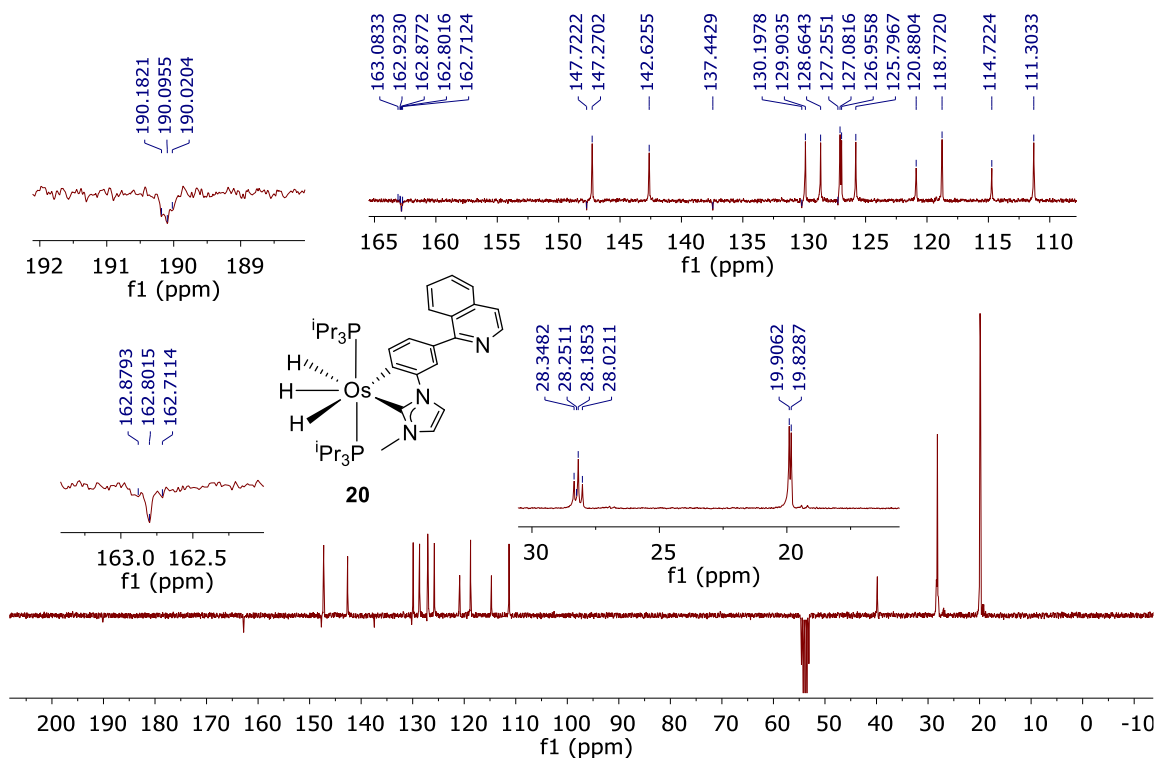


**Figura AIII.11.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **20**.

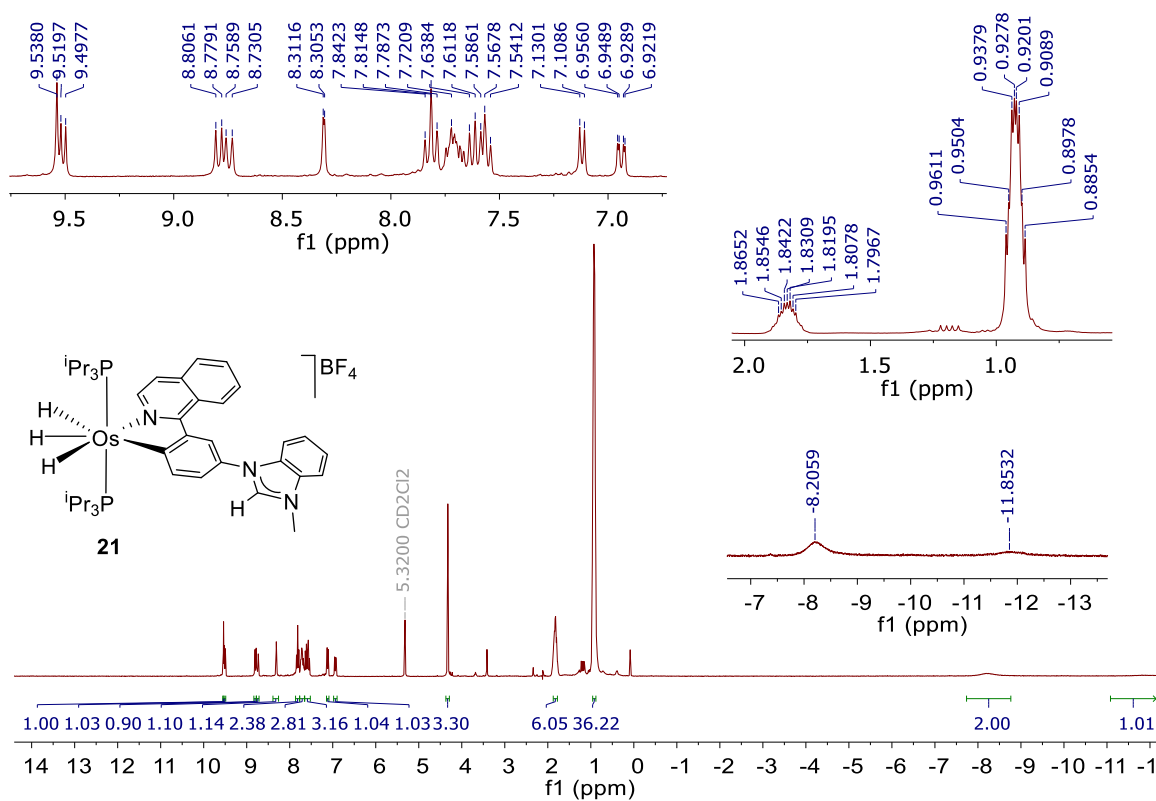


**Figura AIII.12.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **20**.

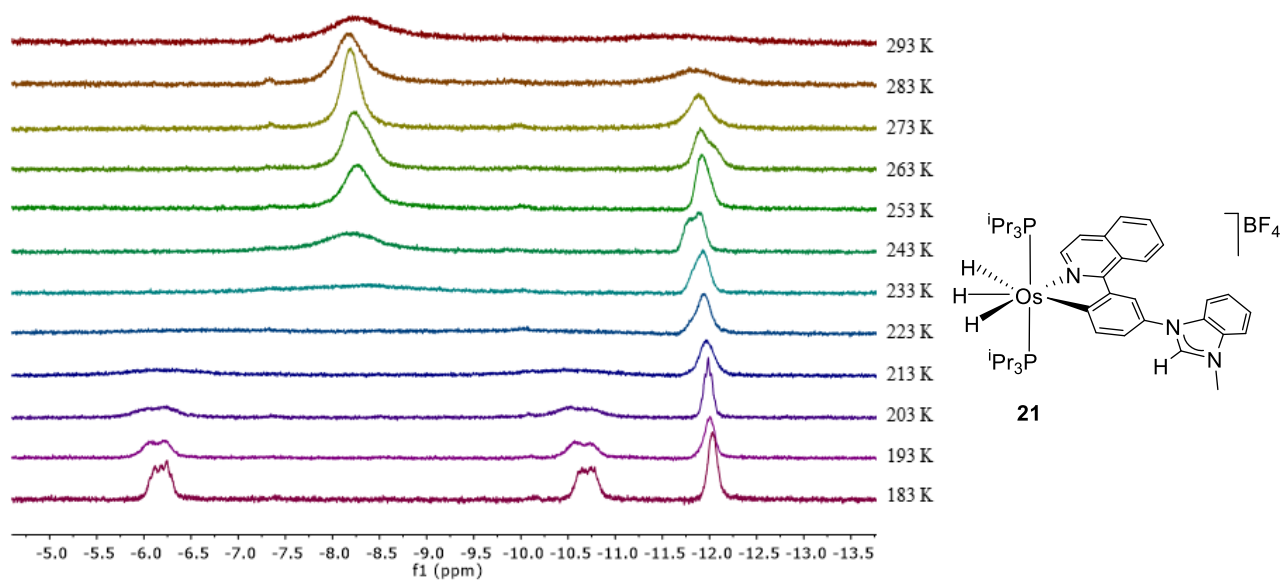




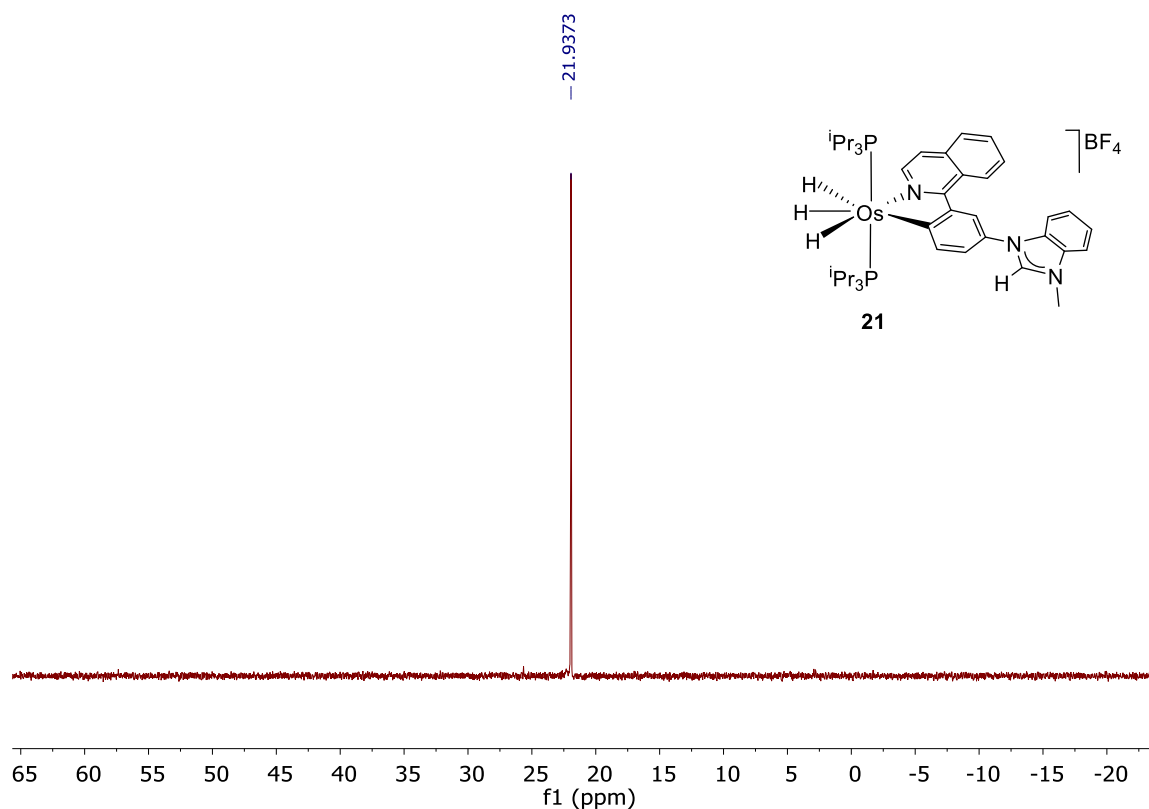
**Figura AIII.13.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **20**.



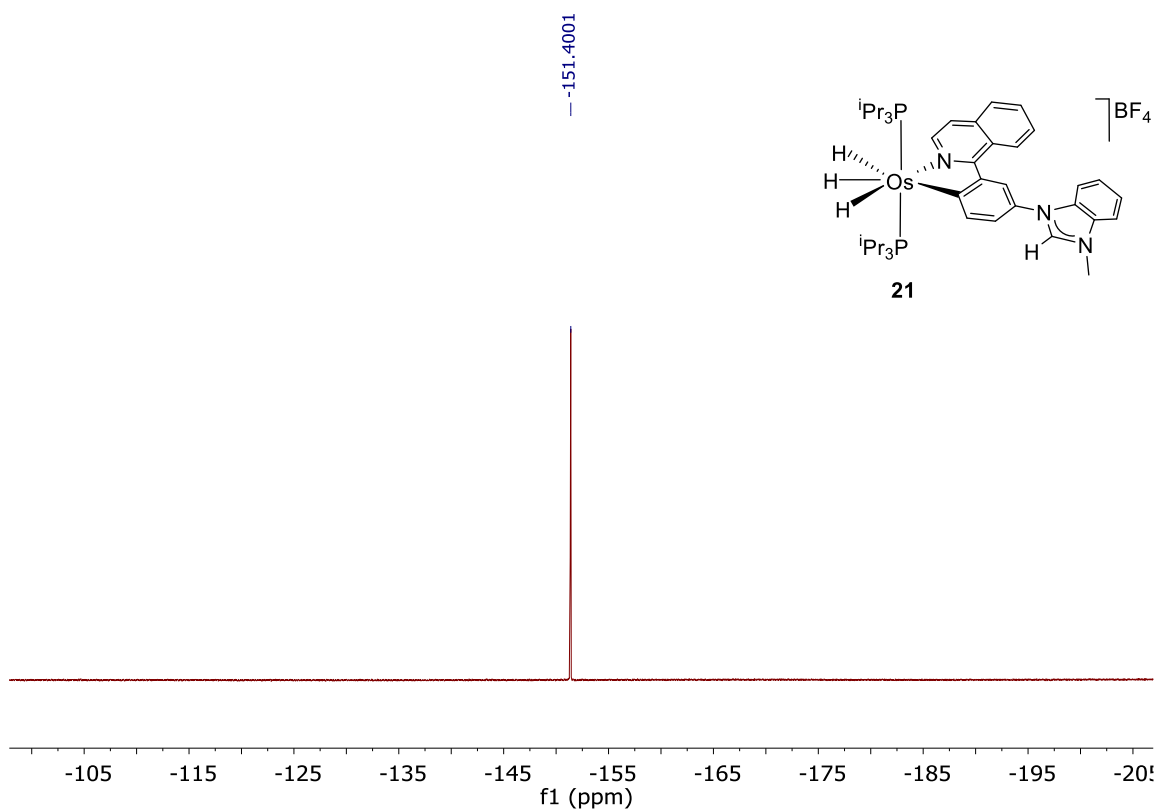
**Figura AIII.14.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **21**.



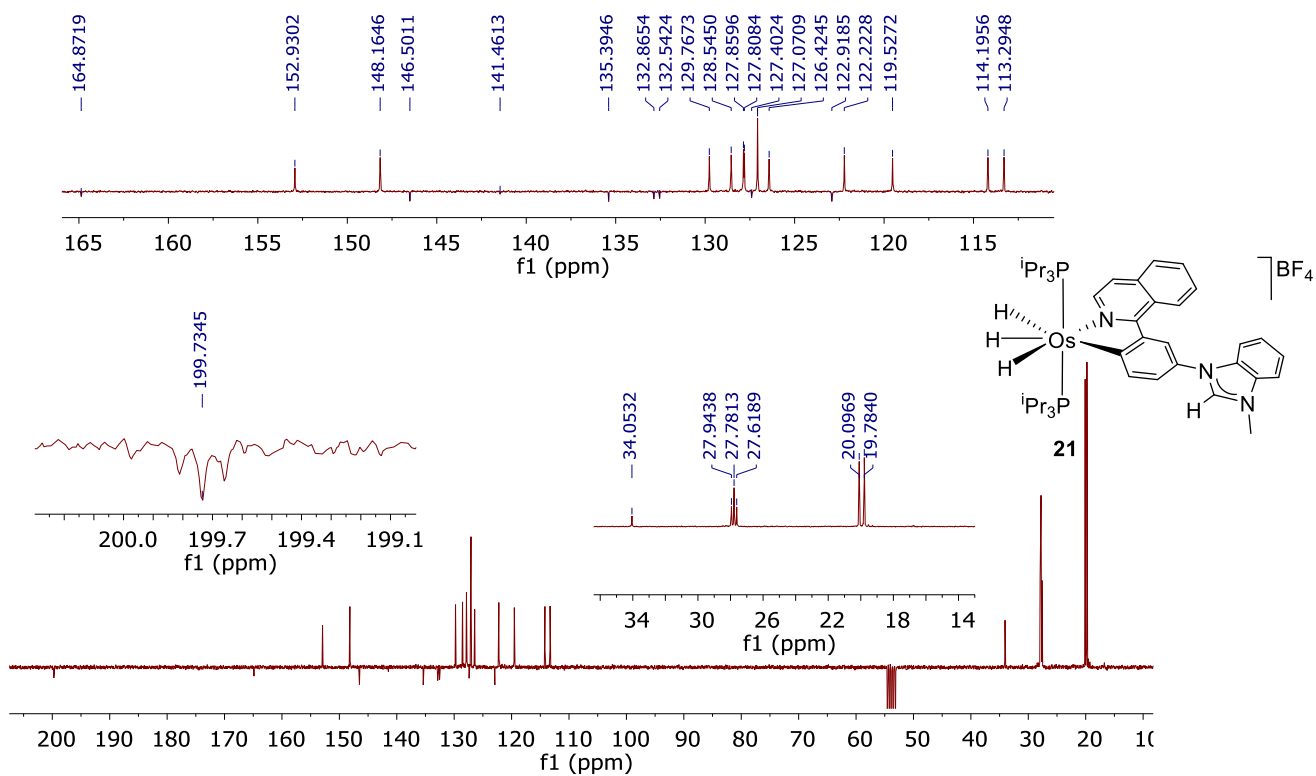
**Figura AIII.15.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **21**.



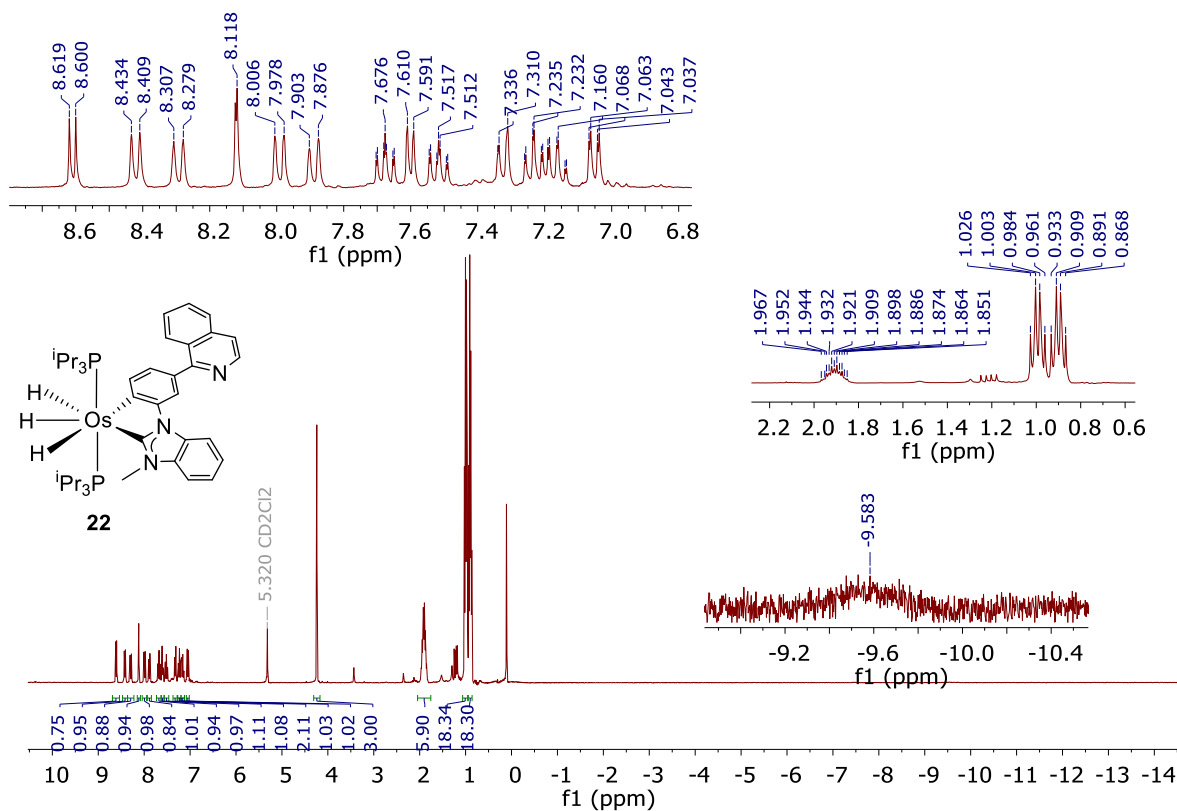
**Figura AIII.16.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **21**.



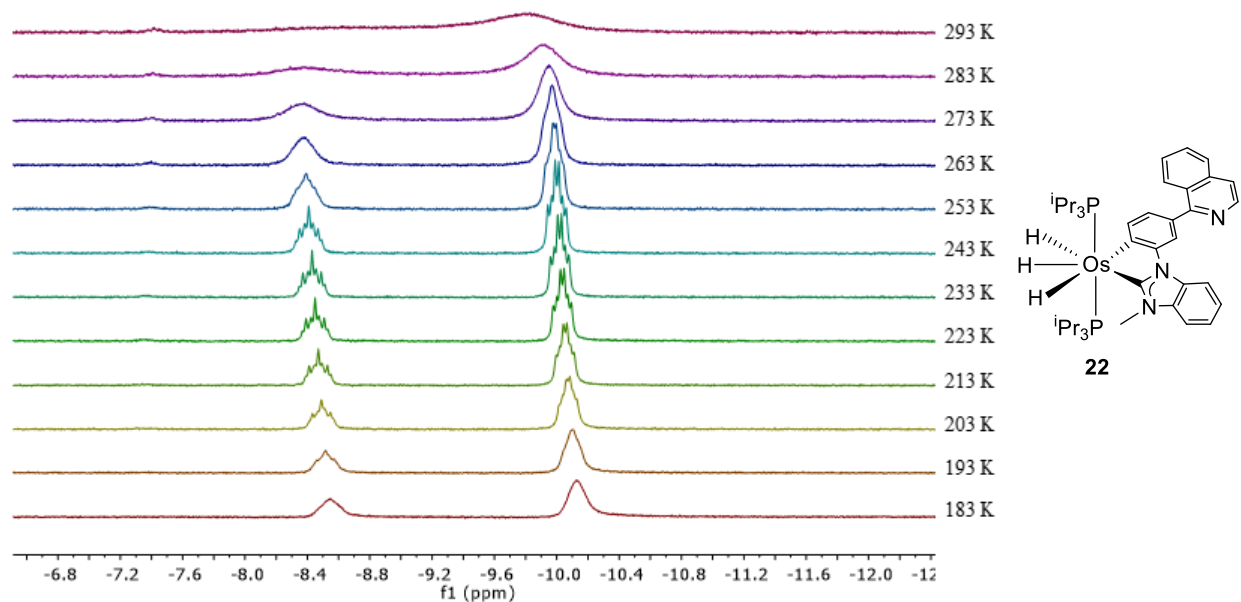
**Figura AIII.17.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **21**.



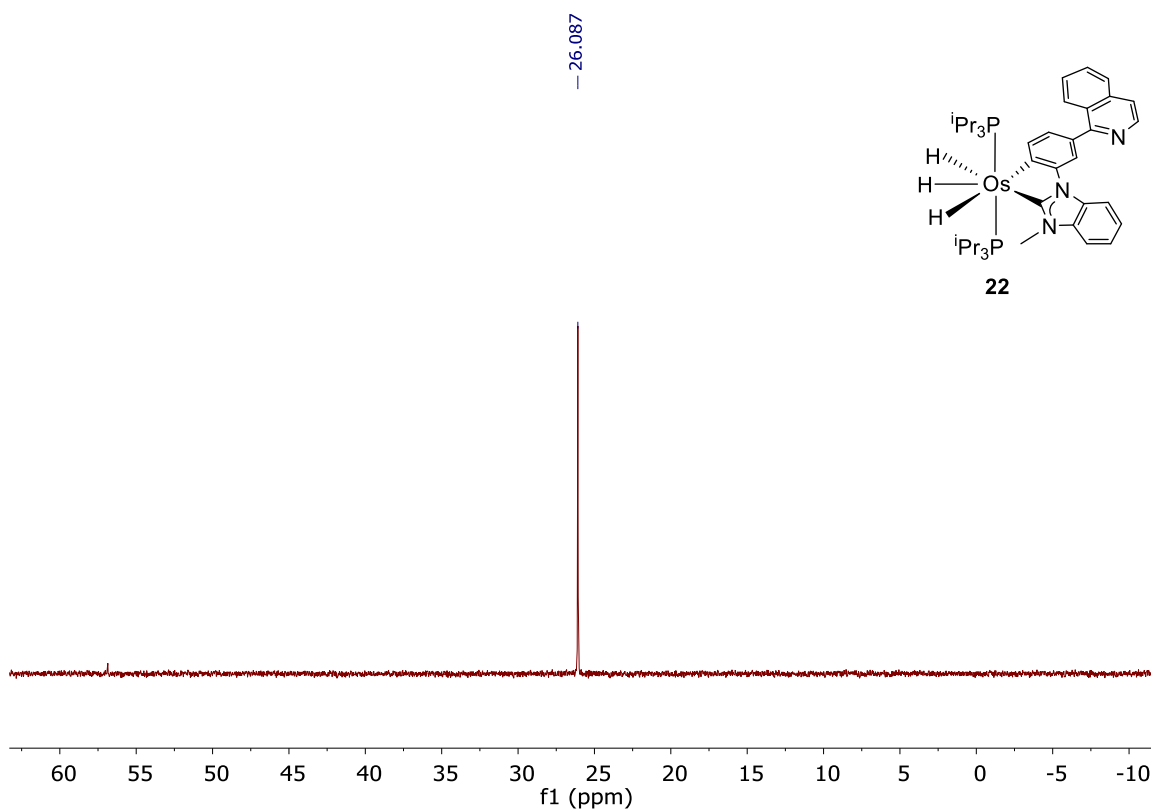
**Figura AIII.18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **21**.



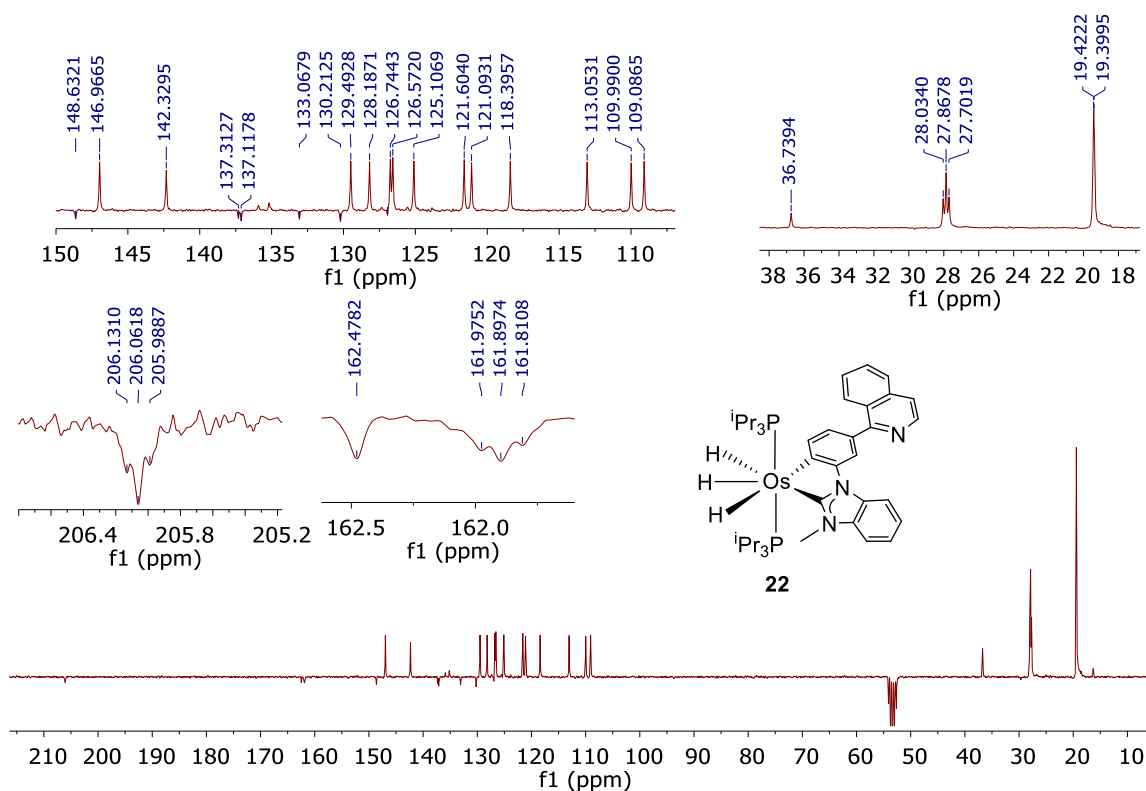
**Figura AIII.19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) del complejo **22**.



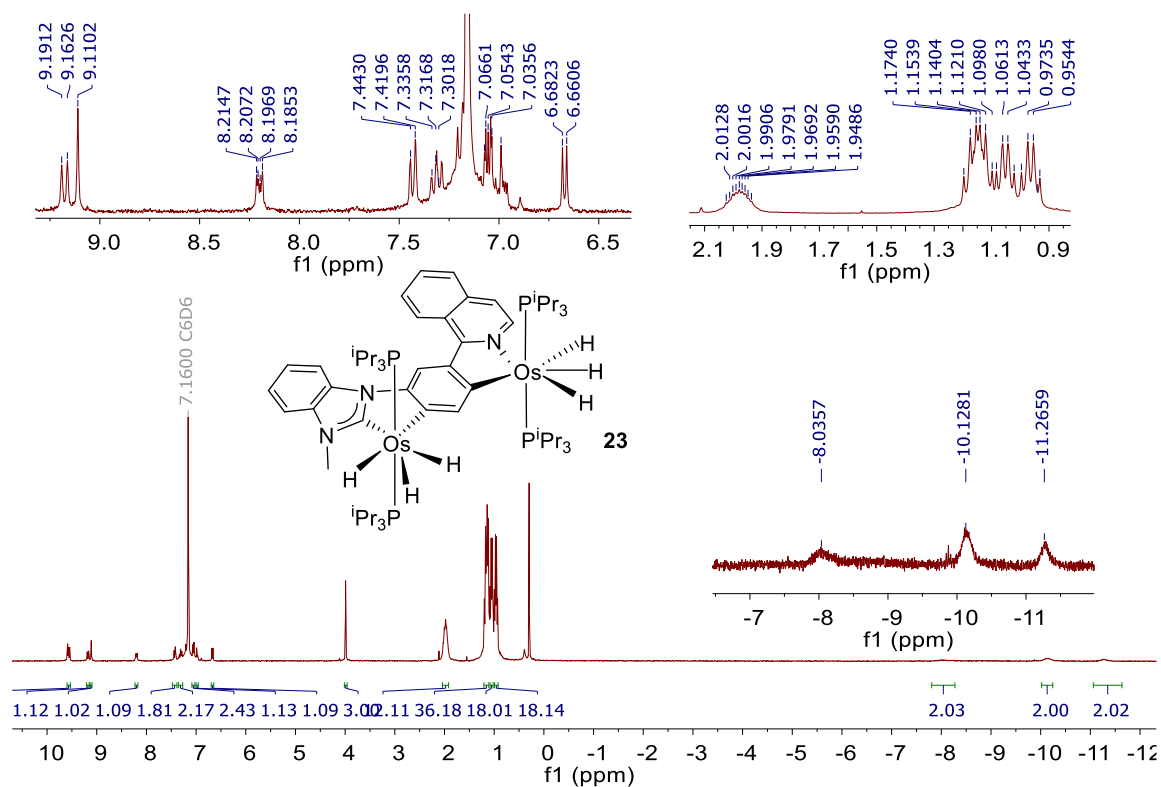
**Figura AIII.20.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) del complejo **22**.



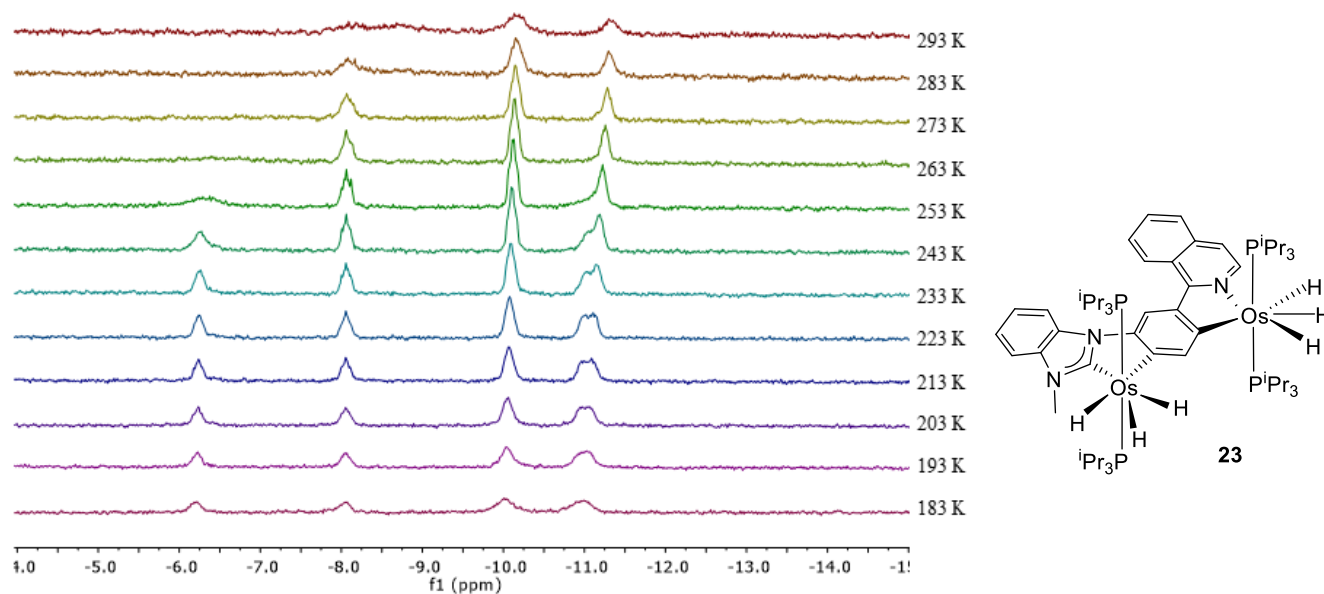
**Figura AIII.21.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **22**.



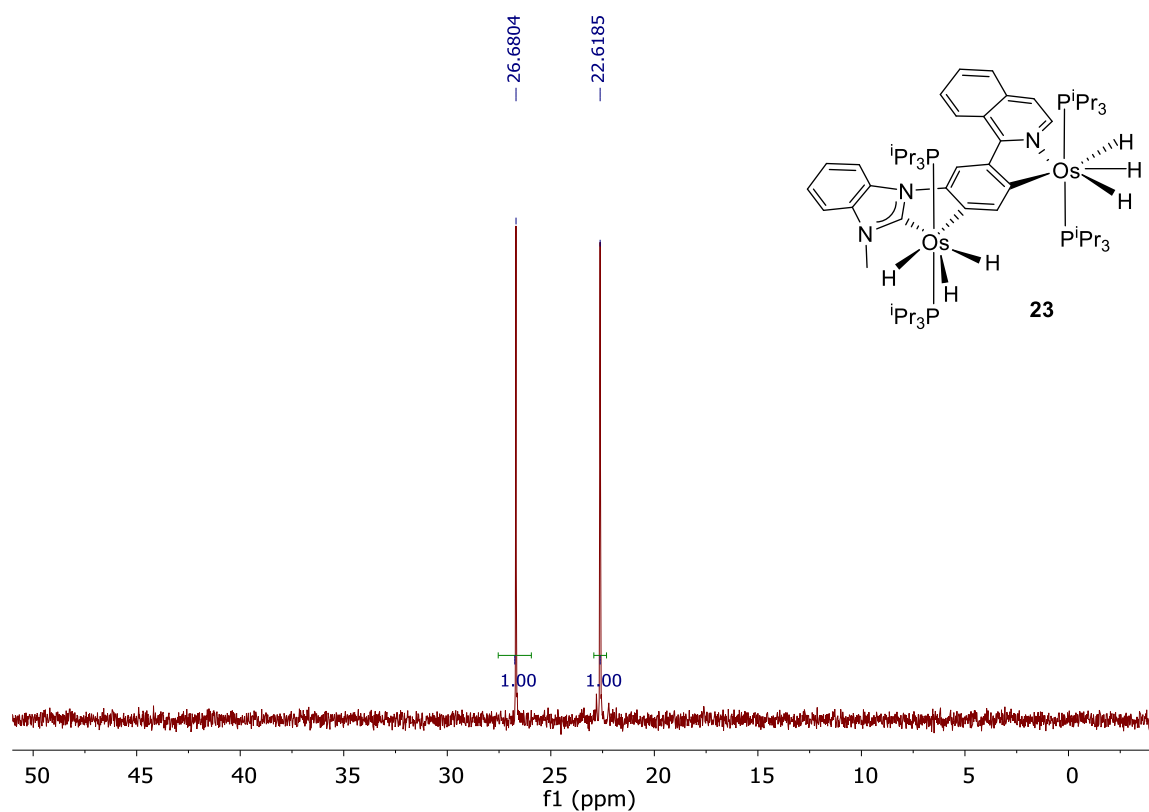
**Figura AIII.22.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) del complejo **22**.



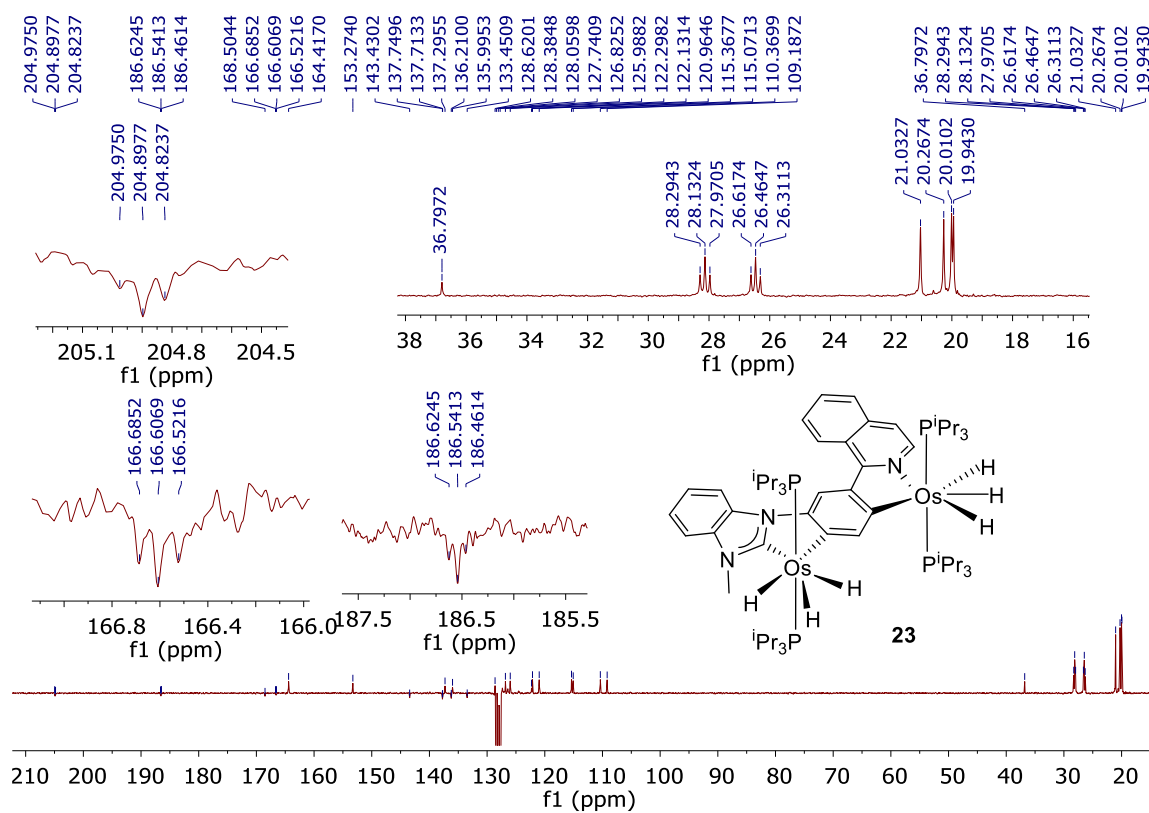
**Figura AIII.23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **23**.



**Figura AIII.24.** Variación con la temperatura de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ ) del complejo **23**.

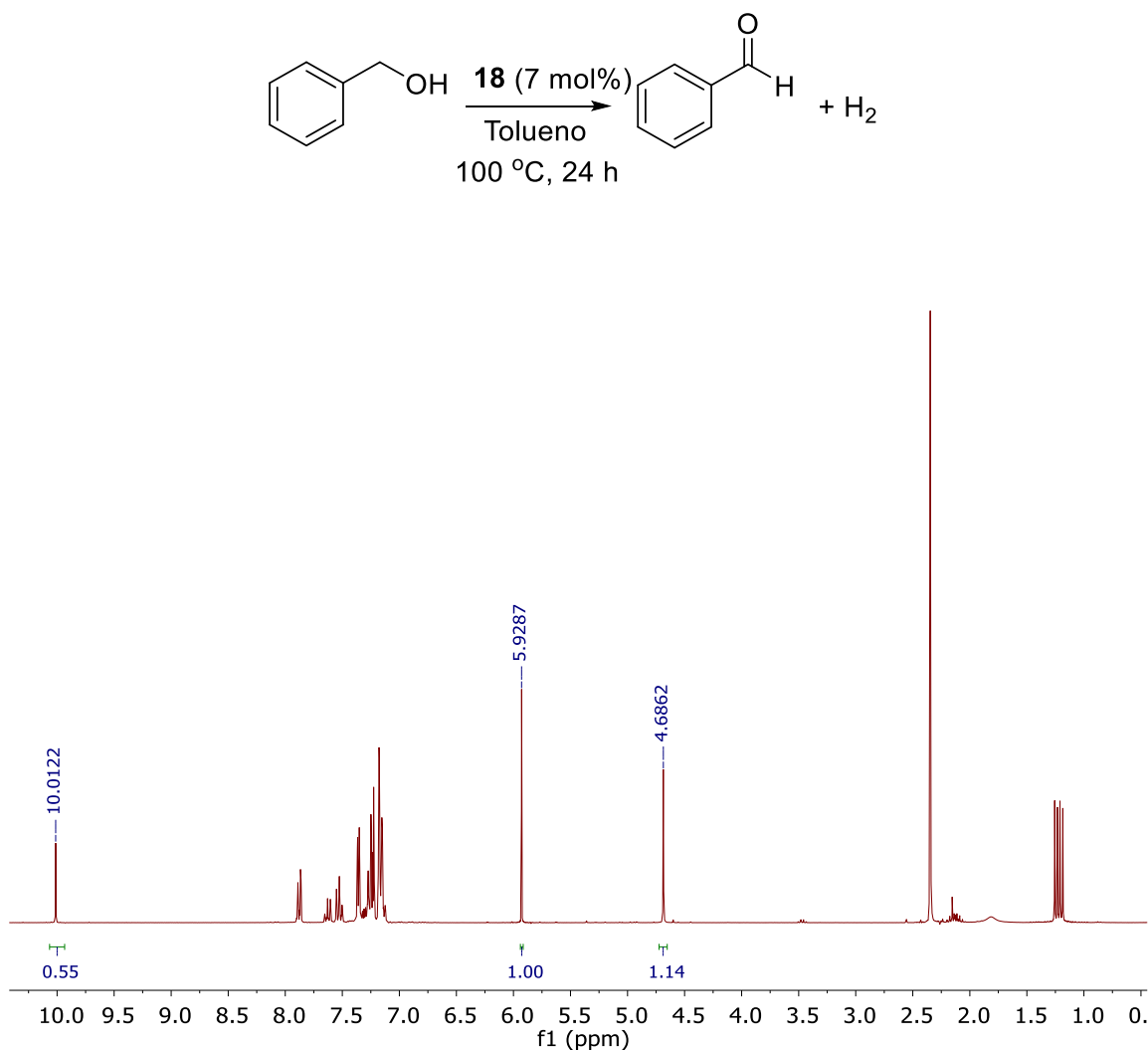


**Figura AIII.25.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **23**.



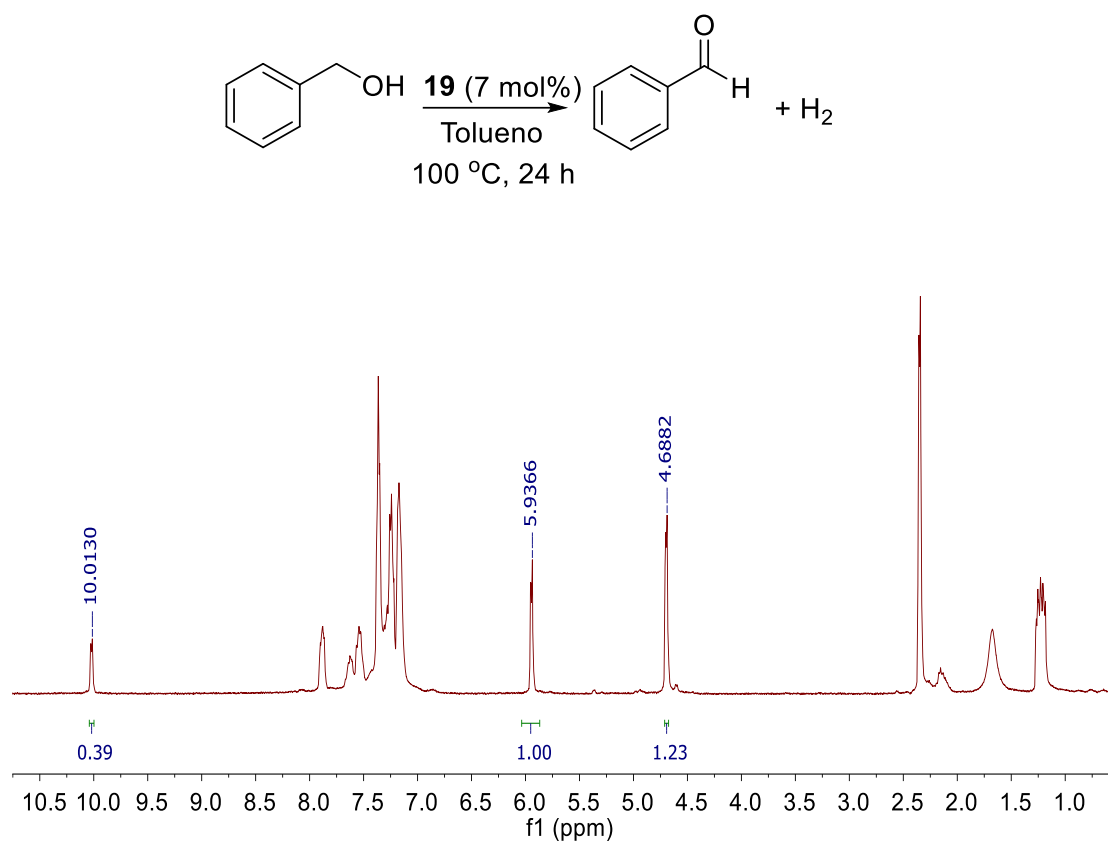
**Figura AIII.26.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) del complejo **23**.

**Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los crudos de las reacciones de deshidrogenación de alcohol bencílico.**

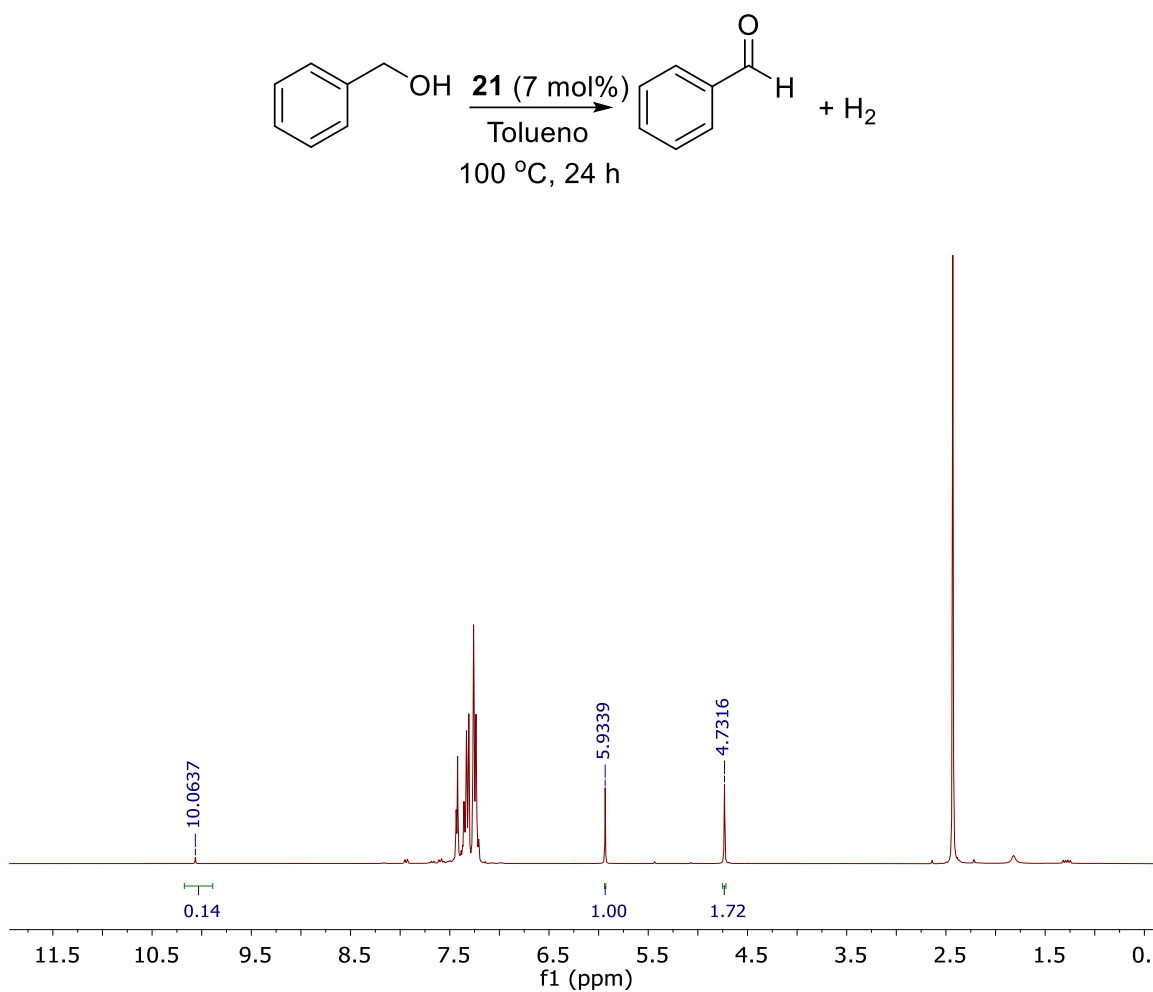


**Figura AIII.27.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico catalizada por el complejo **18**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión se determinó por integración de resonancias características del alcohol bencílico ( $\delta$  4.69,  $\text{CH}_2$ ) y del benzaldehído ( $\delta$  10.01,  $\text{CHO}$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.

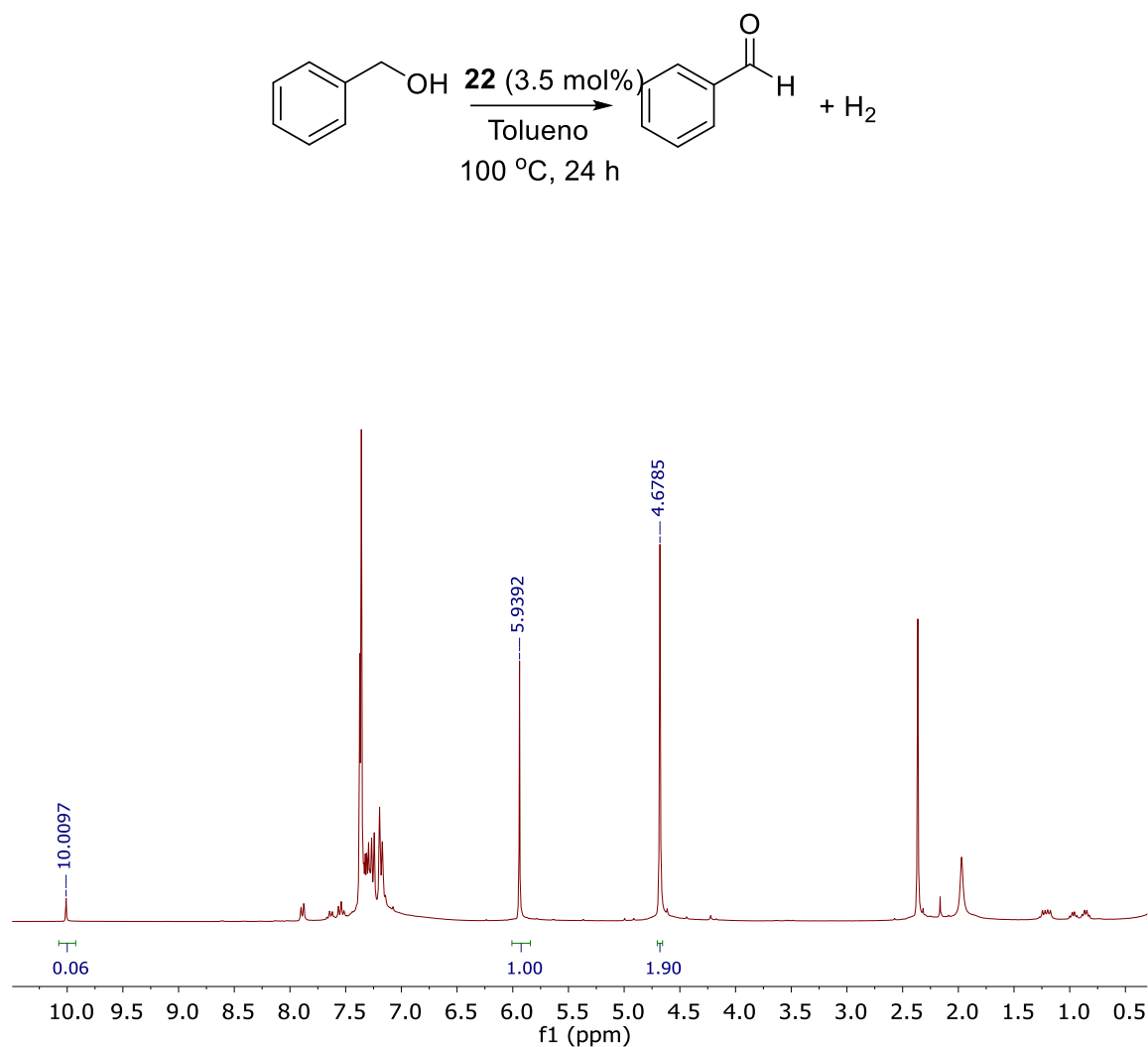




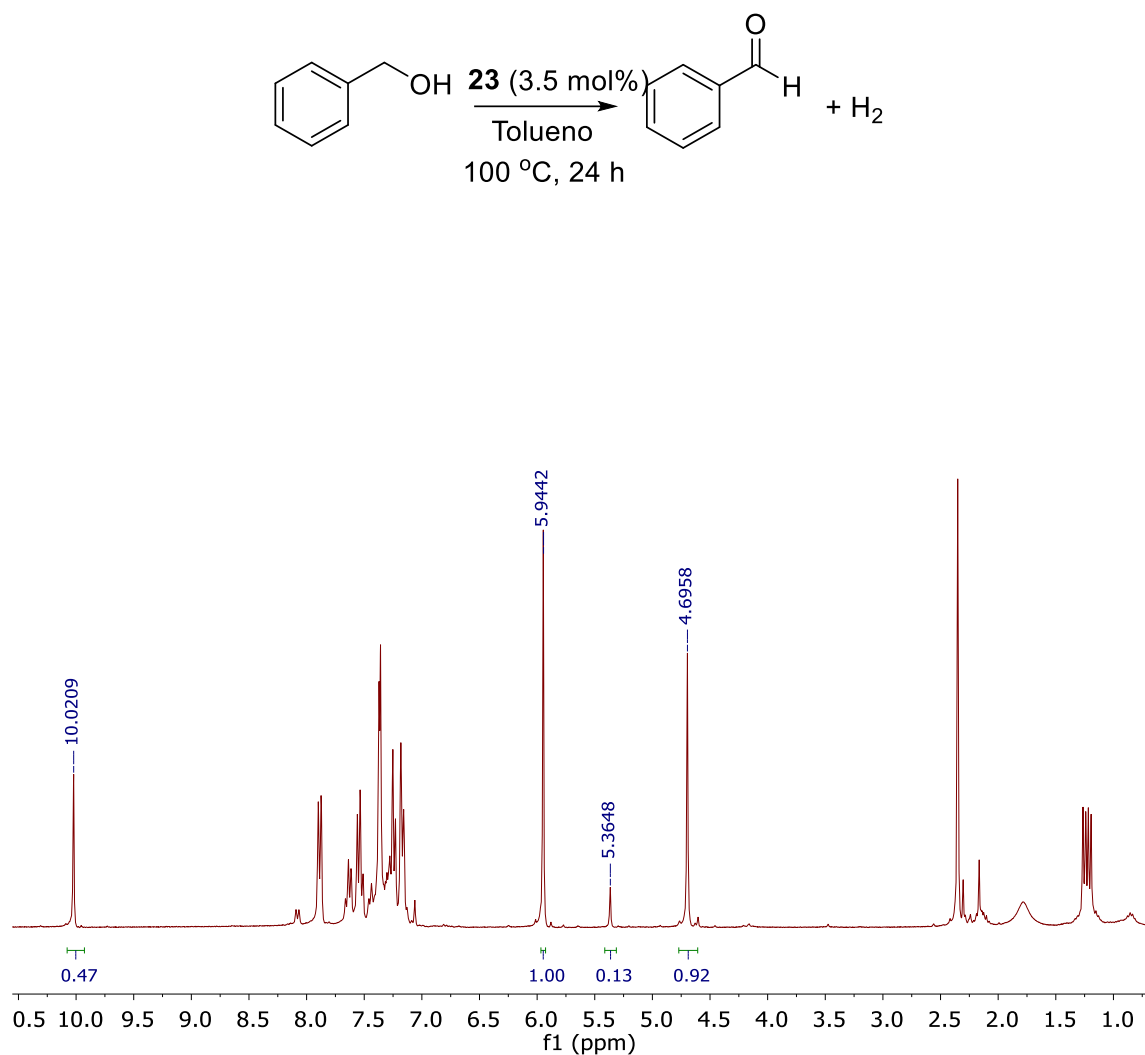
**Figura AIII.28.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico catalizada por el complejo **19**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión se determinó por integración de resonancias características del alcohol bencílico ( $\delta$  4.69,  $\text{CH}_2$ ) y del benzaldehído ( $\delta$  10.01,  $\text{CHO}$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



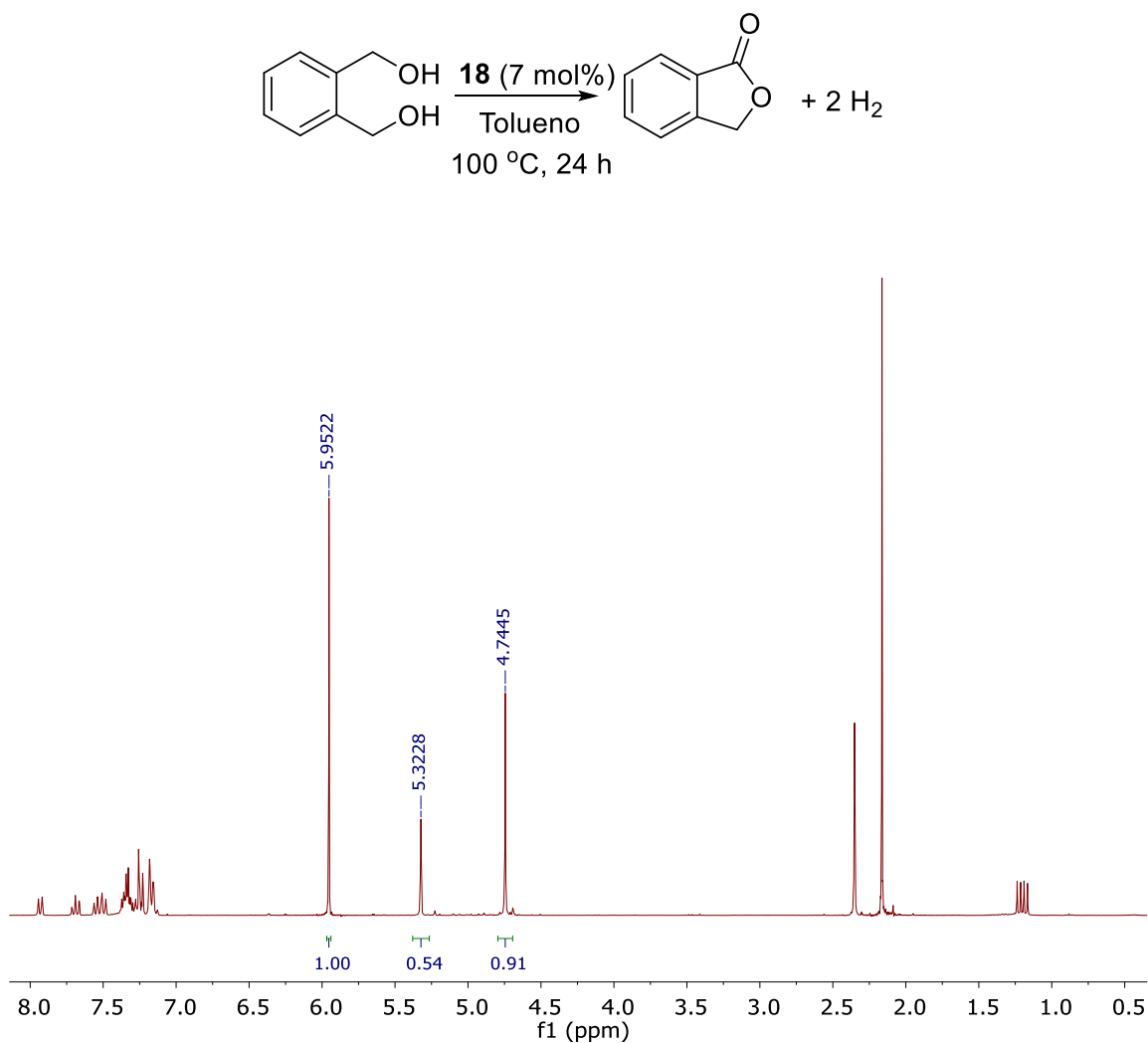
**Figura AIII.29.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico catalizada por el complejo **21**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión se determinó por integración de resonancias características del alcohol bencílico ( $\delta$  4.69,  $\text{CH}_2$ ) y del benzaldehído ( $\delta$  10.01,  $\text{CHO}$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación ( $d_1$ ) de 5 segundos.



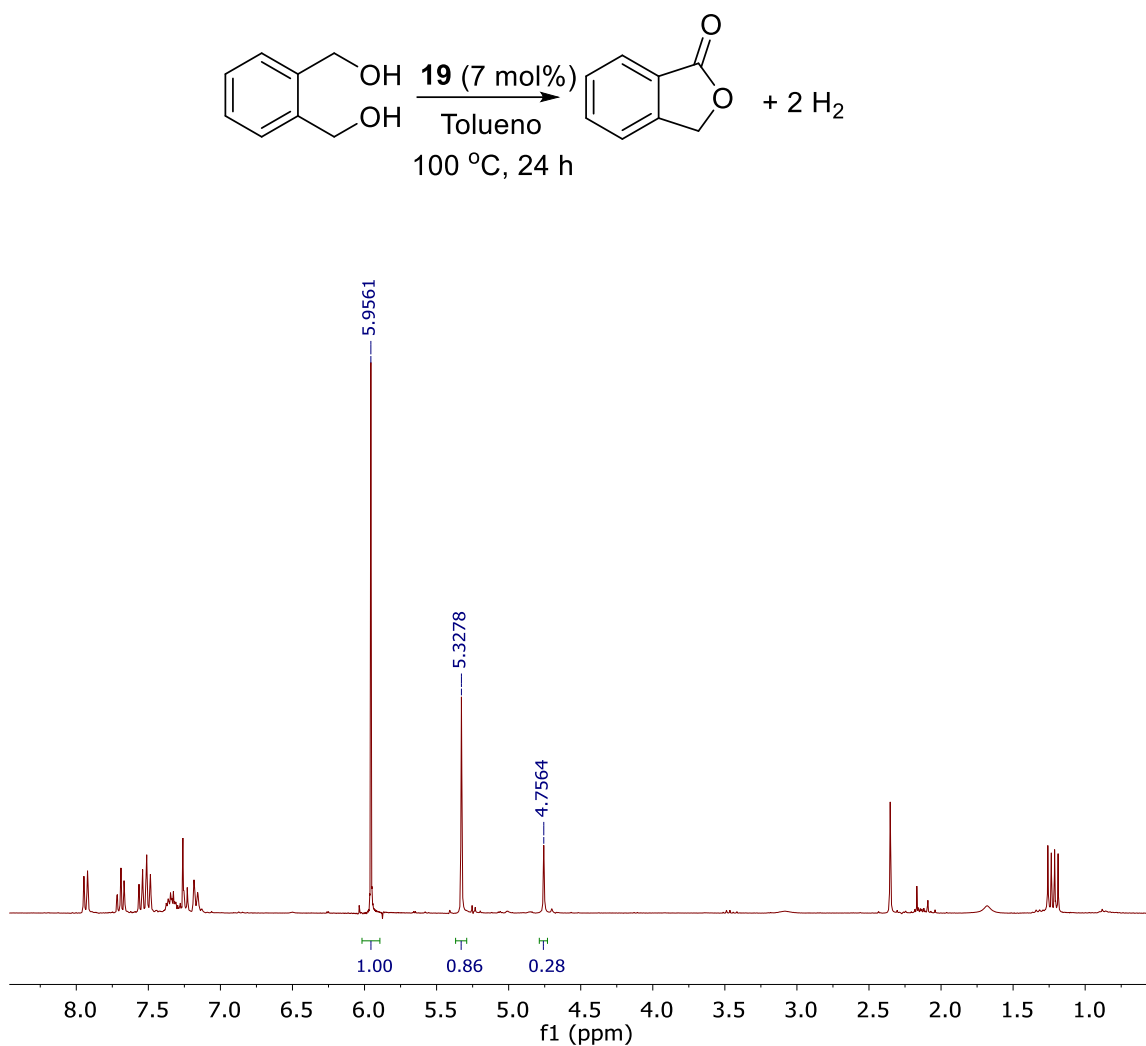
**Figura AIII.30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico catalizada por el complejo **22**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión se determinó por integración de resonancias características del alcohol bencílico ( $\delta$  4.69,  $\text{CH}_2$ ) y del benzaldehído ( $\delta$  10.01,  $\text{CHO}$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación ( $d_1$ ) de 5 segundos.



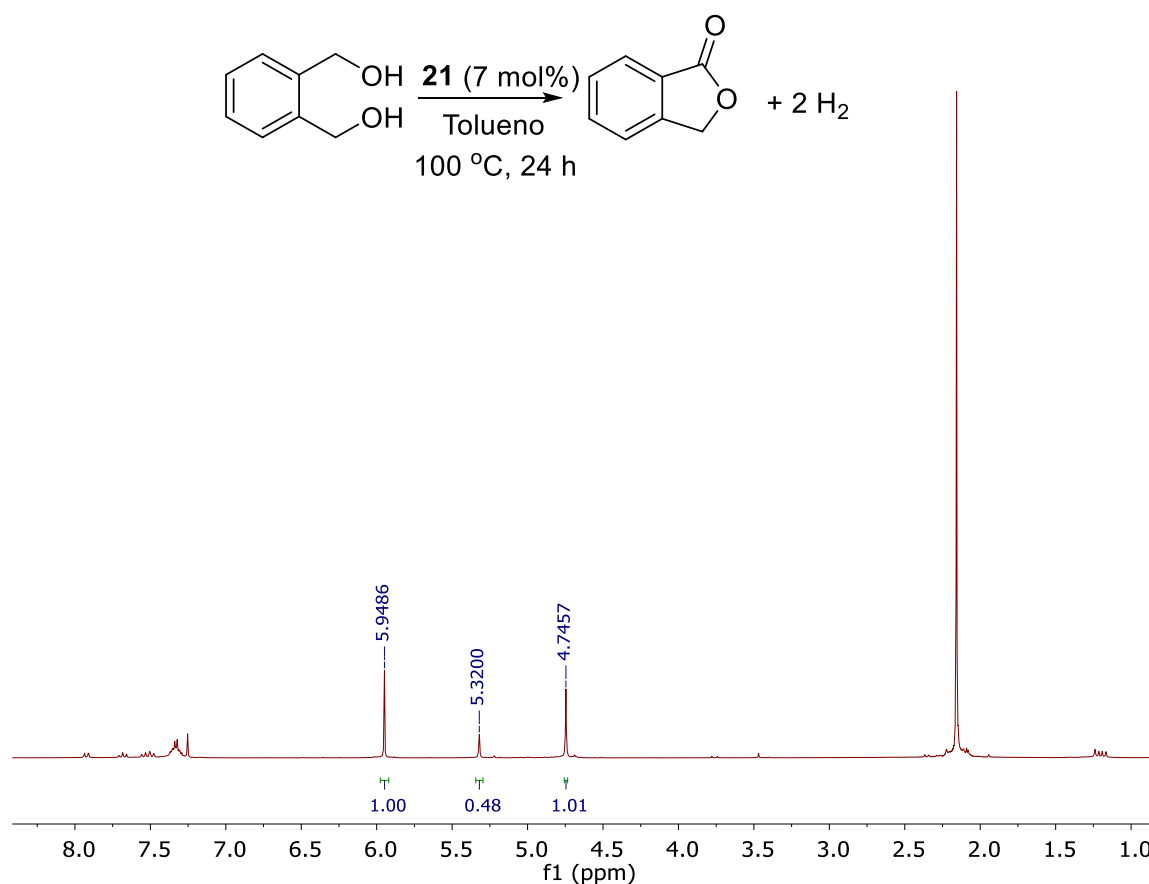
**Figura AIII.31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico catalizada por el complejo **23**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión se determinó por integración de resonancias características del alcohol bencílico ( $\delta$  4.69,  $\text{CH}_2$ ) y del benzaldehído ( $\delta$  10.01,  $\text{CHO}$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación ( $d_1$ ) de 5 segundos.

**Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los crudos de las reacciones de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol**

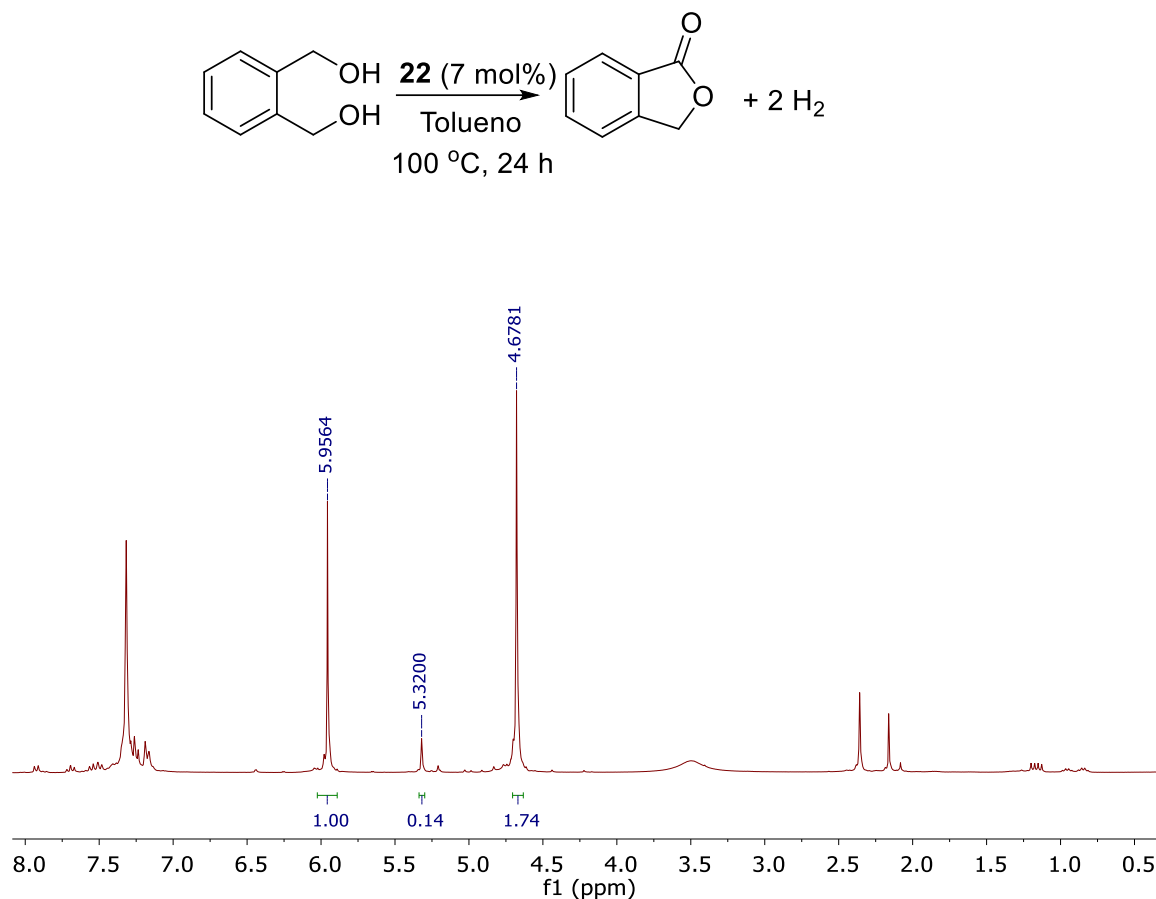
**Figura AIII.32.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol catalizada por el complejo **18**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión de la reacción se determinó mediante integración de señales de resonancia características de RMN de la 1-isobenzofuranona ( $\delta$  5.32,  $\text{OCH}_2$ ) y del 1,2-fenilendimetanol ( $\delta$  4.74,  $\text{CH}_2$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



**Figura AIII.33.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol catalizada por el complejo **19**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión de la reacción se determinó mediante integración de señales de resonancia características de RMN de la 1-isobenzofuranona ( $\delta$  5.32,  $\text{OCH}_2$ ) y del 1,2-fenilendimetanol ( $\delta$  4.74,  $\text{CH}_2$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación ( $d_1$ ) de 5 segundos.

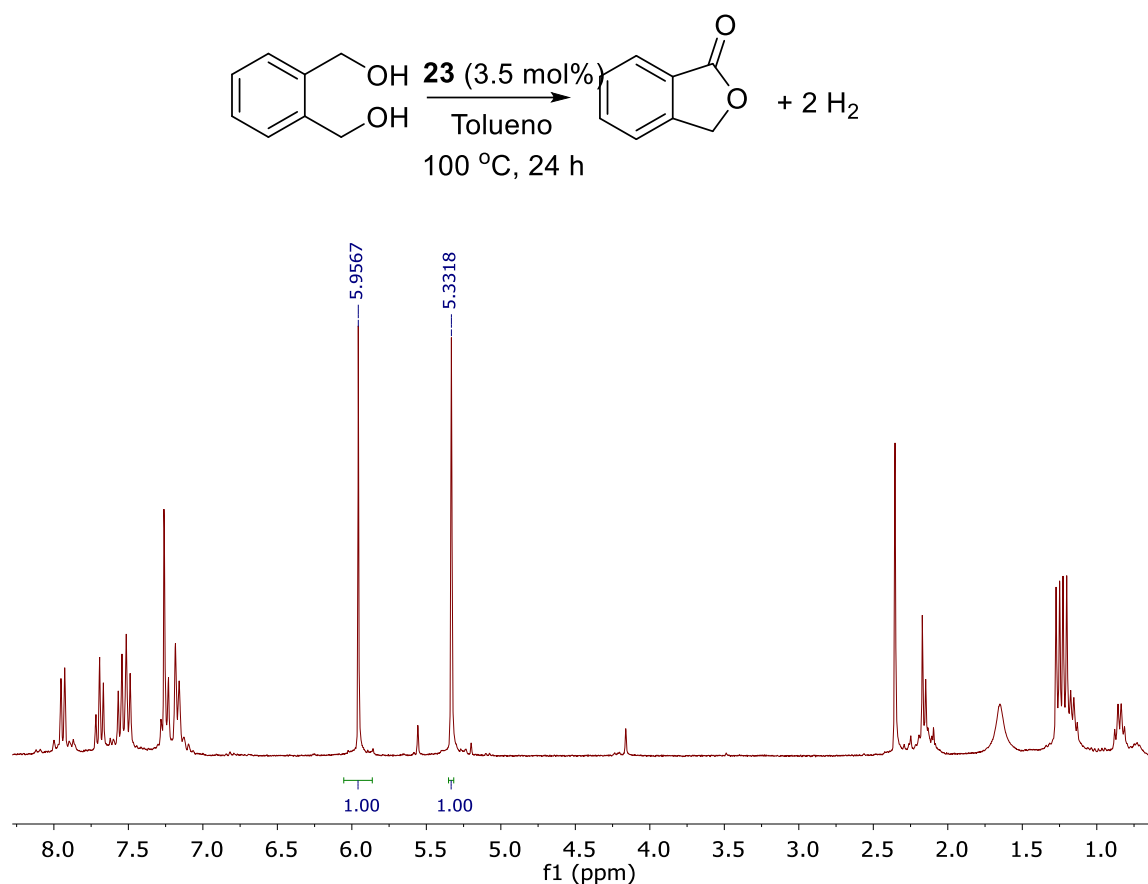


**Figura AIII.34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol catalizada por el complejo **21**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión de la reacción se determinó mediante integración de señales de resonancia características de RMN de la 1-isobenzofuranona ( $\delta$  5.32,  $\text{OCH}_2$ ) y del 1,2-fenilendimetanol ( $\delta$  4.74,  $\text{CH}_2$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.



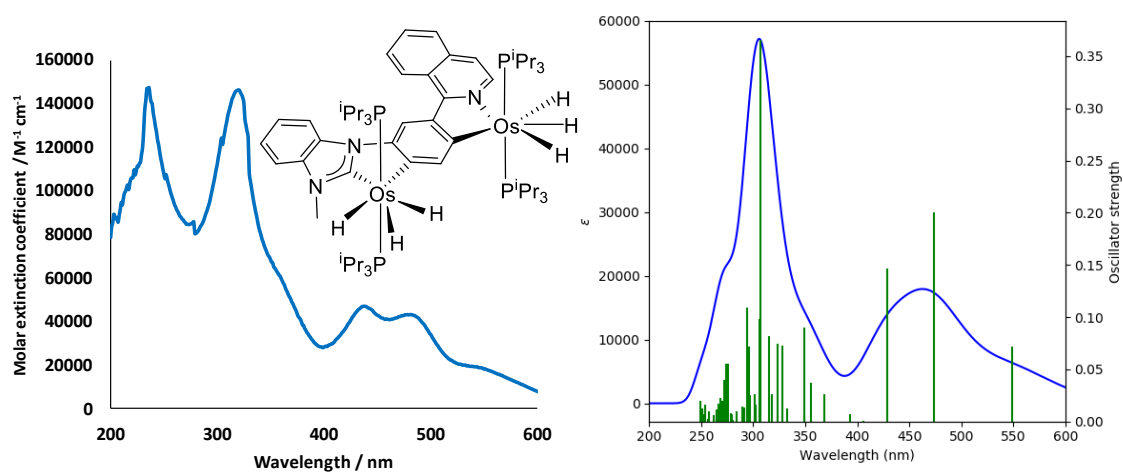
**Figura AIII.35.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol catalizada por el complejo **22**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión de la reacción se determinó mediante integración de señales de resonancia características de RMN de la 1-isobenzofuranona ( $\delta$  5.32,  $\text{OCH}_2$ ) y del 1,2-fenilendimetanol ( $\delta$  4.74,  $\text{CH}_2$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.





**Figura AIII.36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) del crudo de la reacción de deshidrogenación de 1,2-fenilendimetanol catalizada por el complejo **23**. Se utilizó 1,1,2,2-tetracloroetano como patrón interno. La conversión de la reacción se determinó mediante integración de señales de resonancia características de RMN de la 1-isobenzofuranona ( $\delta$  5.32,  $\text{OCH}_2$ ) y del 1,2-fenilendimetanol ( $\delta$  4.74,  $\text{CH}_2$ ). Para asegurar la correcta integración de las señales de resonancia se utilizó un tiempo de relajación (d1) de 5 segundos.

● Espectros de absorción UV-vis del complejo **23** (observado y calculado)

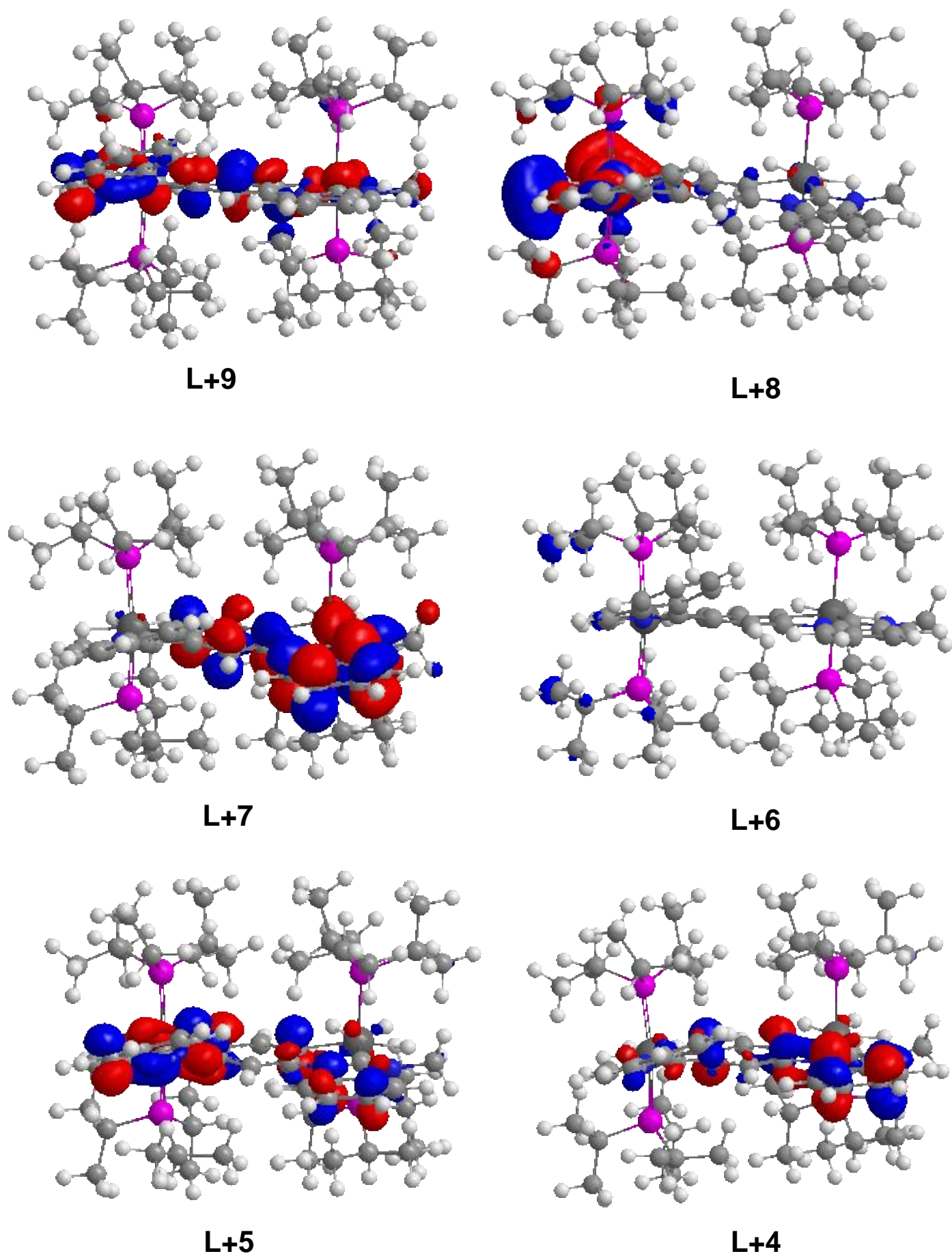


**Figura AIII.37.** Espectros de absorción UV-vis del complejo **23** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.

● **Análisis teórico de los orbitales moleculares del complejo 23.**

**Tabla AIII.1. Composición de los orbitales moleculares del complejo 23.**

OM	eV	Os BzIm	Os iq	Hidruros Os-BzIm	Hidruros Os-iq	Fosfina Os- BzIm	Fosfina Os- iq	Carbeno	Ph	iq
<b>L+9</b>	1.33	78	7	0	2	3	4	0	2	4
<b>L+8</b>	0.94	7	72	0	4	1	7	1	4	4
<b>L+7</b>	0.75	5	1	0	0	2	1	69	21	1
<b>L+6</b>	0.31	6	87	0	0	1	5	1	0	1
<b>L+5</b>	0.25	34	3	0	0	3	1	18	17	25
<b>L+4</b>	0.21	52	3	0	0	4	1	24	11	4
<b>L+3</b>	0.1	4	5	0	0	1	0	30	26	34
<b>L+2</b>	-0.4	6	0	0	0	2	0	88	2	2
<b>L+1</b>	-0.54	0	3	0	0	0	1	1	1	94
<b>LUMO</b>	-1.42	1	4	0	0	0	2	1	16	75
<b>HOMO</b>	-4.31	6	34	0	0	1	7	8	35	9
<b>H-1</b>	-4.53	36	16	0	0	9	5	2	25	7
<b>H-2</b>	-4.92	8	64	0	0	2	12	0	3	10
<b>H-3</b>	-4.96	55	5	0	0	14	1	23	2	0
<b>H-4</b>	-5.67	12	16	5	7	3	5	3	30	19
<b>H-5</b>	-5.77	14	12	3	11	3	3	4	32	18
<b>H-6</b>	-5.93	1	14	1	0	1	4	29	32	19
<b>H-7</b>	-6.25	11	6	16	8	4	8	2	44	2
<b>H-8</b>	-6.27	1	17	1	1	1	67	6	4	2
<b>H-9</b>	-6.4	14	1	0	0	26	4	10	25	21



**Figura AIII.38.** Orbitales moleculares del complejo **23** (isovalor 0.003 au).

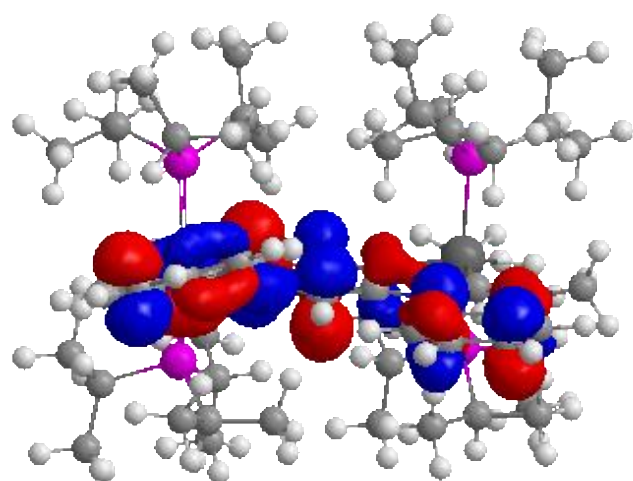
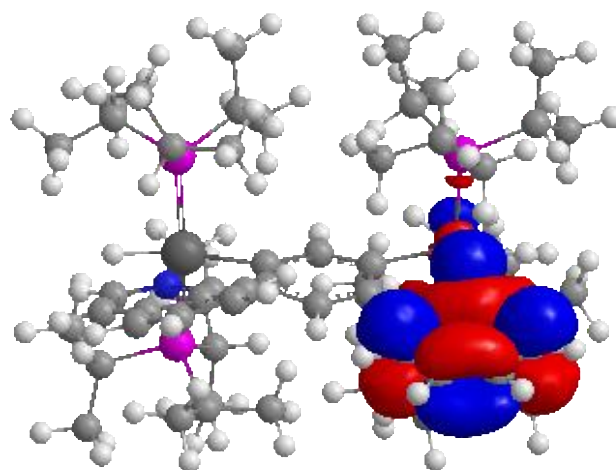
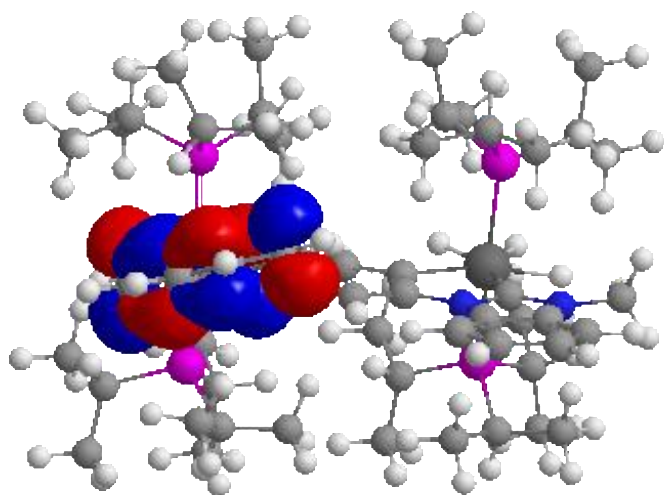
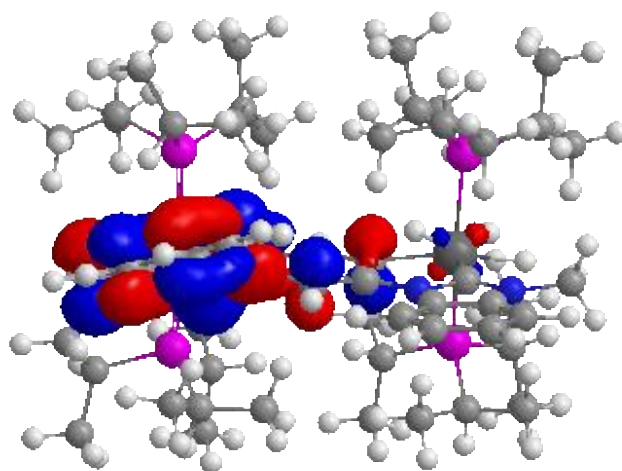
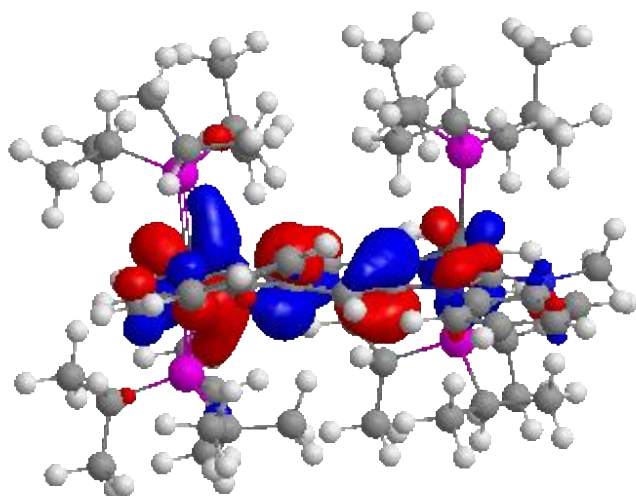
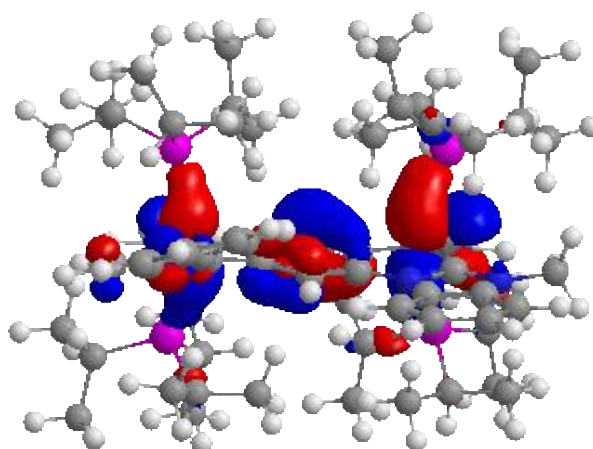
**L+3****L+2****L+1****LUMO****HOMO****H-1**

Figura AIII.38. Continuación



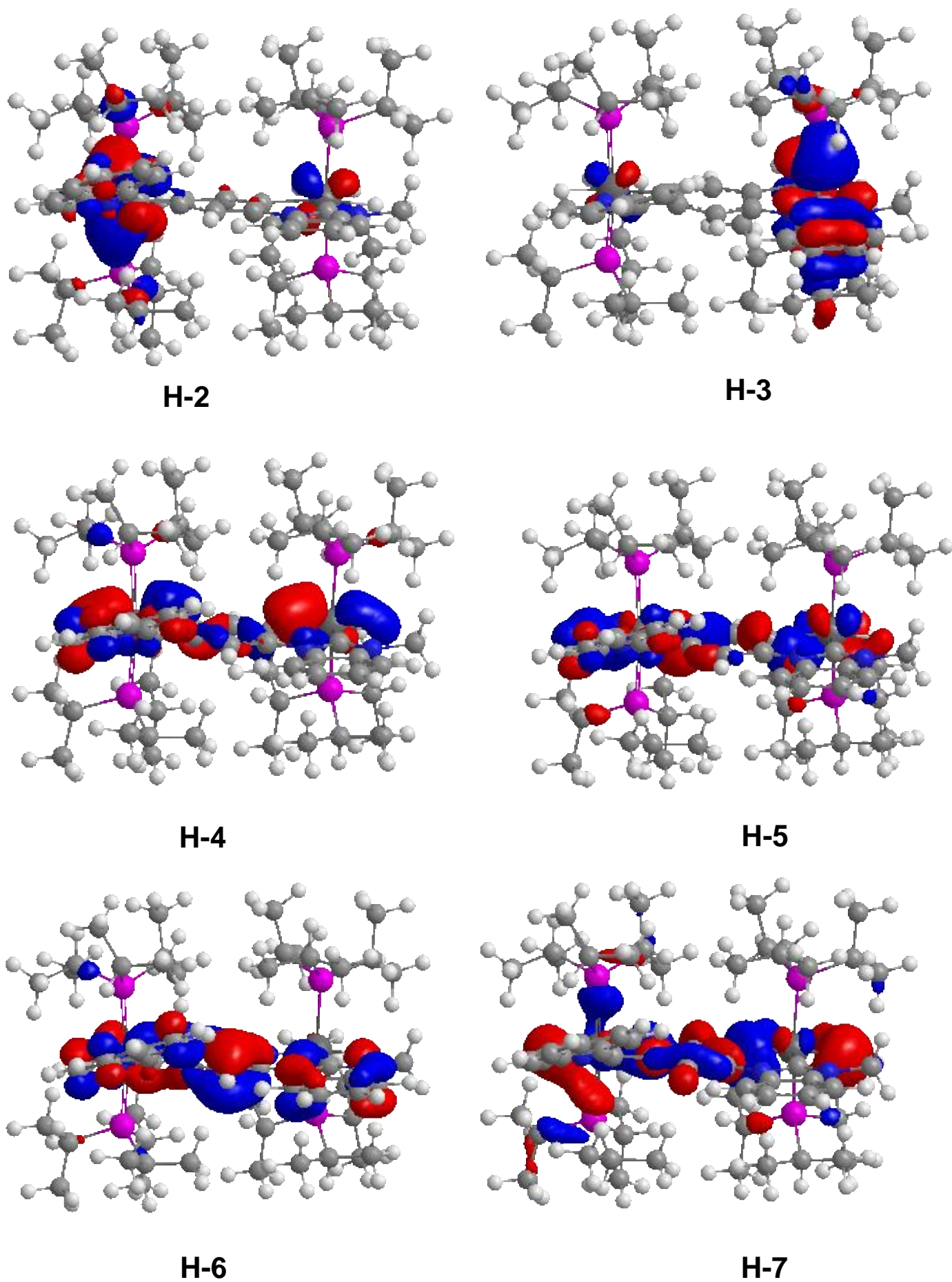


Figura AIII.38. Continuación

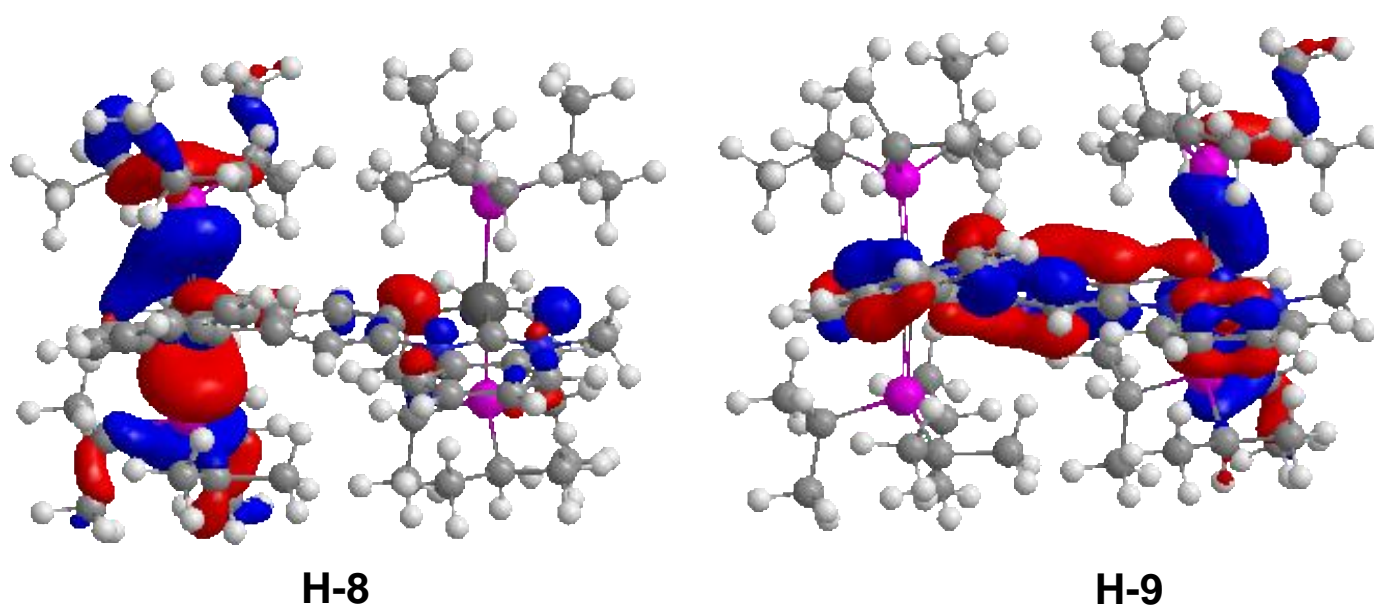
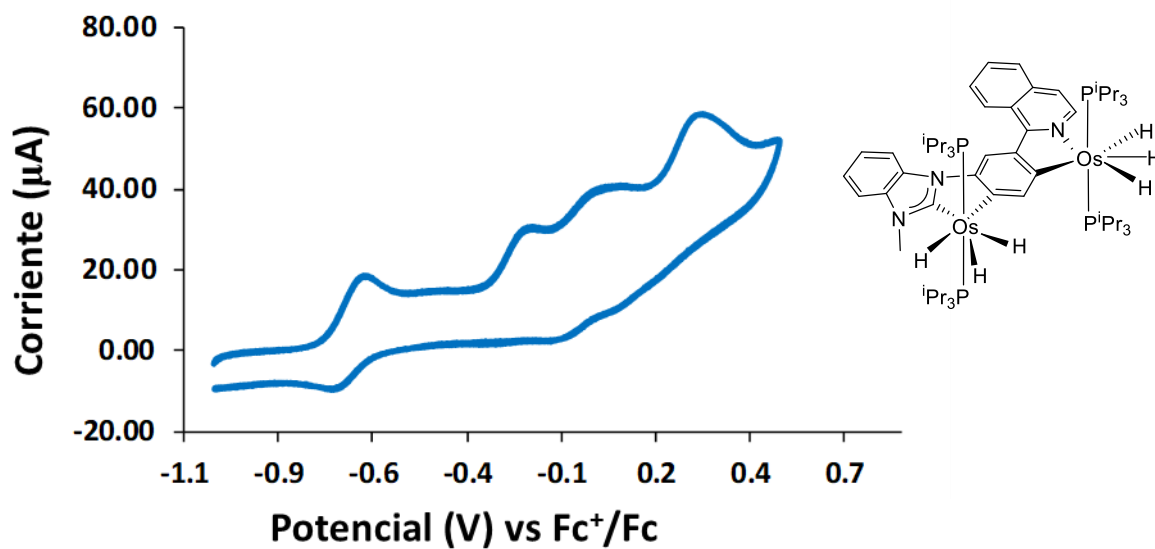


Figura AIII.38. Continuación

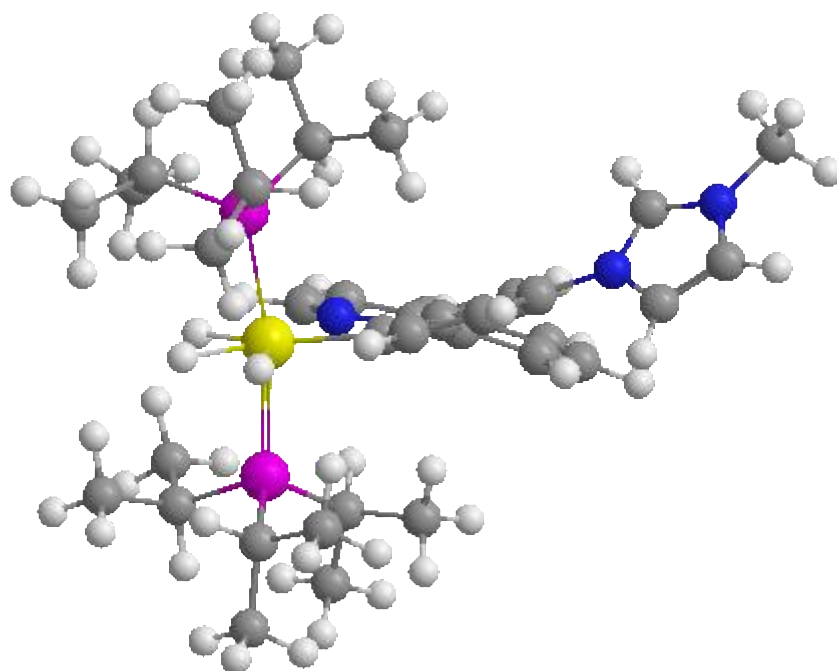
• Voltamograma cíclico del complejo **23**



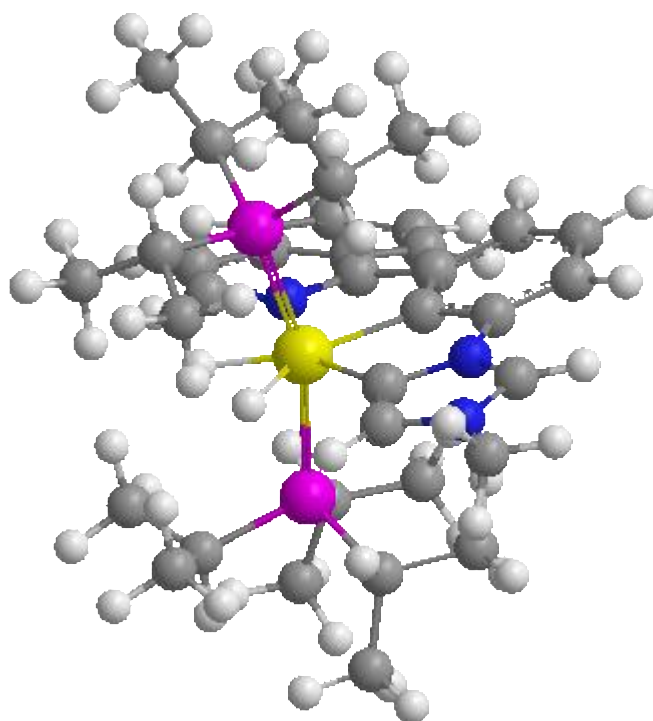
**Figura AIII.39.** Voltamograma cíclico del complejo **23** en una disolución de diclorometano  $10^{-3}$  M con  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ Mv s}^{-1}$ . Los potenciales están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



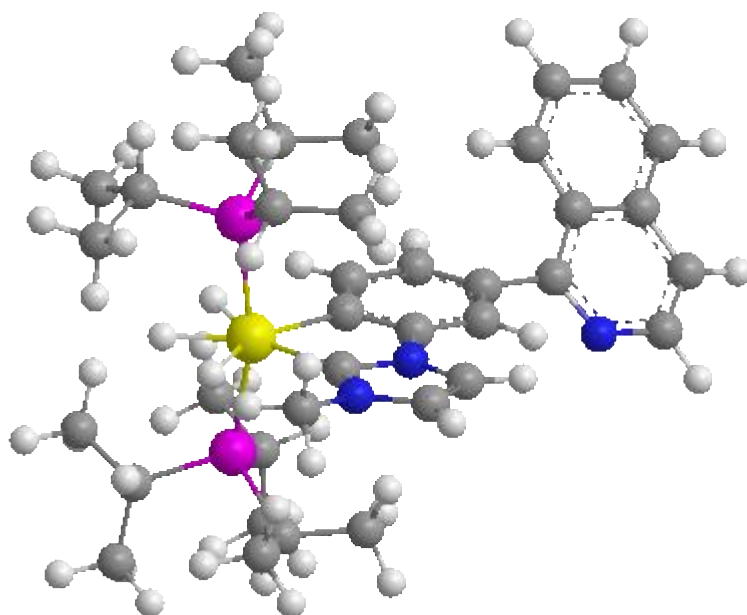
- Estructuras optimizadas de los complejos 18-23,  $[23]^+$ ,  $[23]^{2+}$ ,  $[23]^{3+}$  y  $[23]^{4+}$



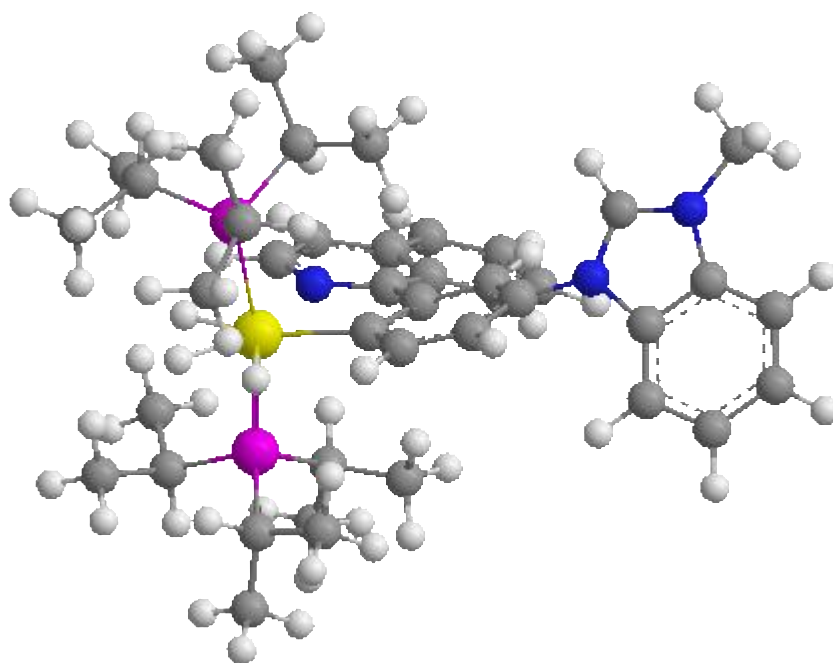
**Figura AIII.40.** Estructura optimizada del complejo 18.



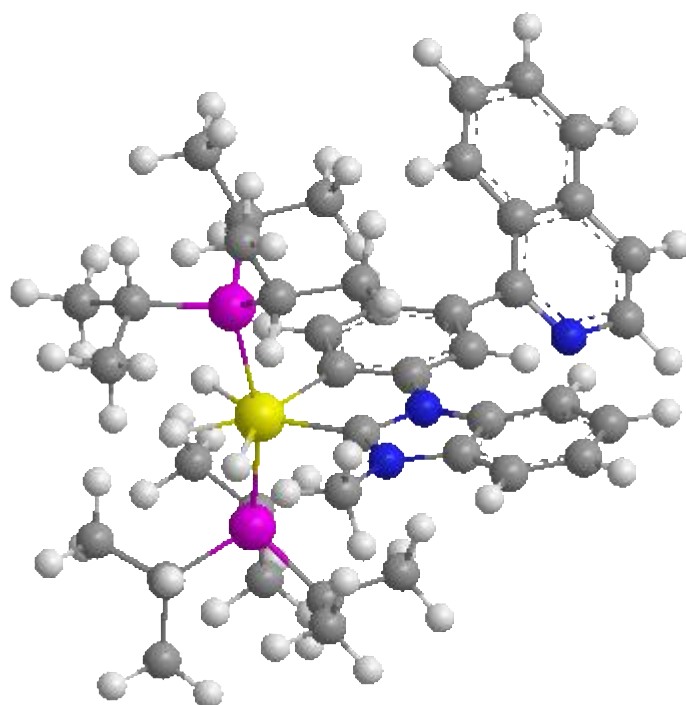
**Figura AIII.41.** Estructura optimizada del complejo 19.



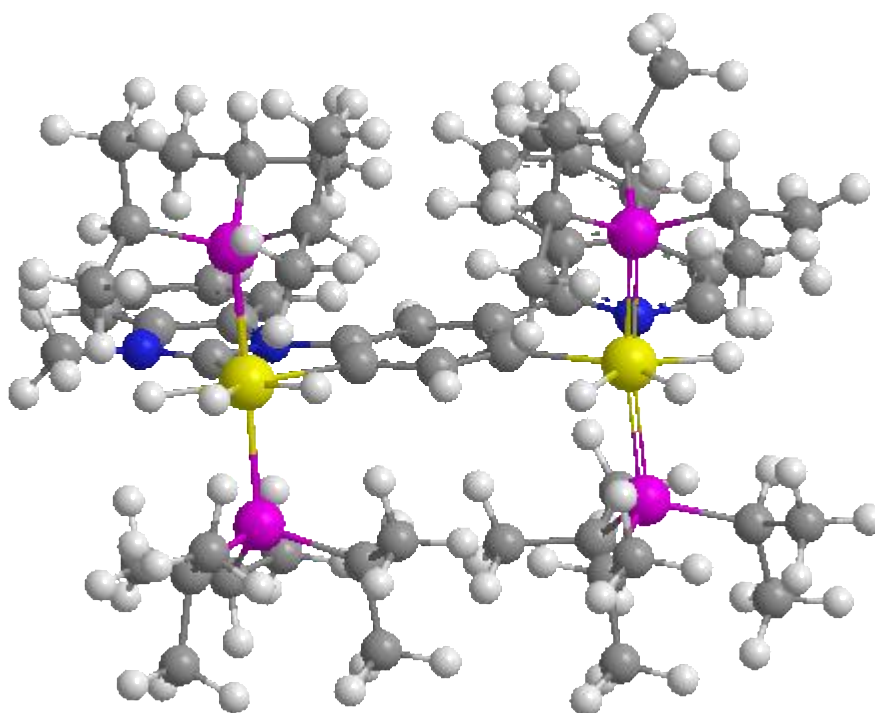
**Figura AIII.42.** Estructura optimizada del complejo **20**.



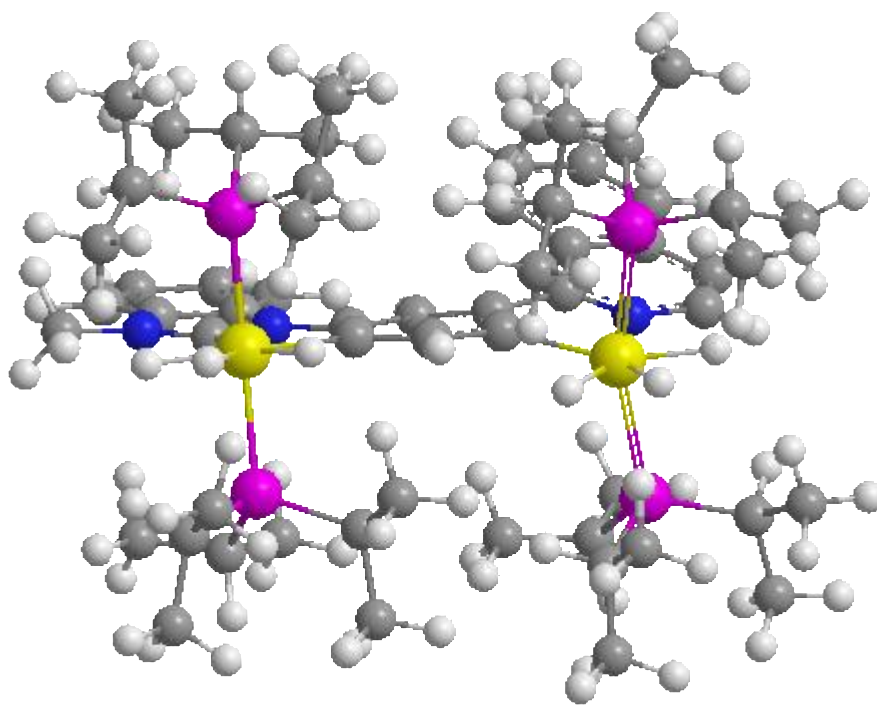
**Figura AIII.43.** Estructura optimizada del complejo **21**.



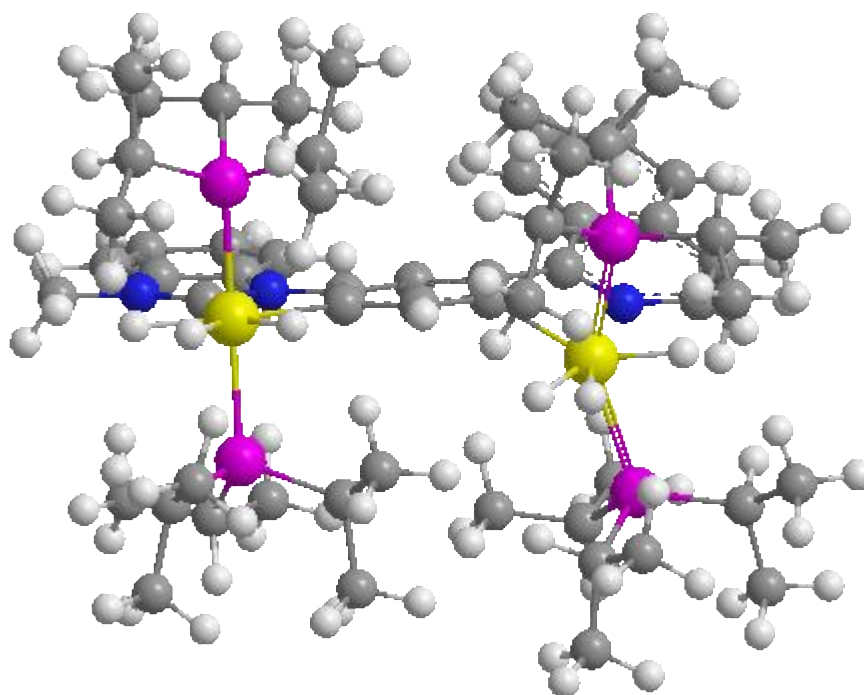
**Figura AIII.44.** Estructura optimizada del complejo **22**.



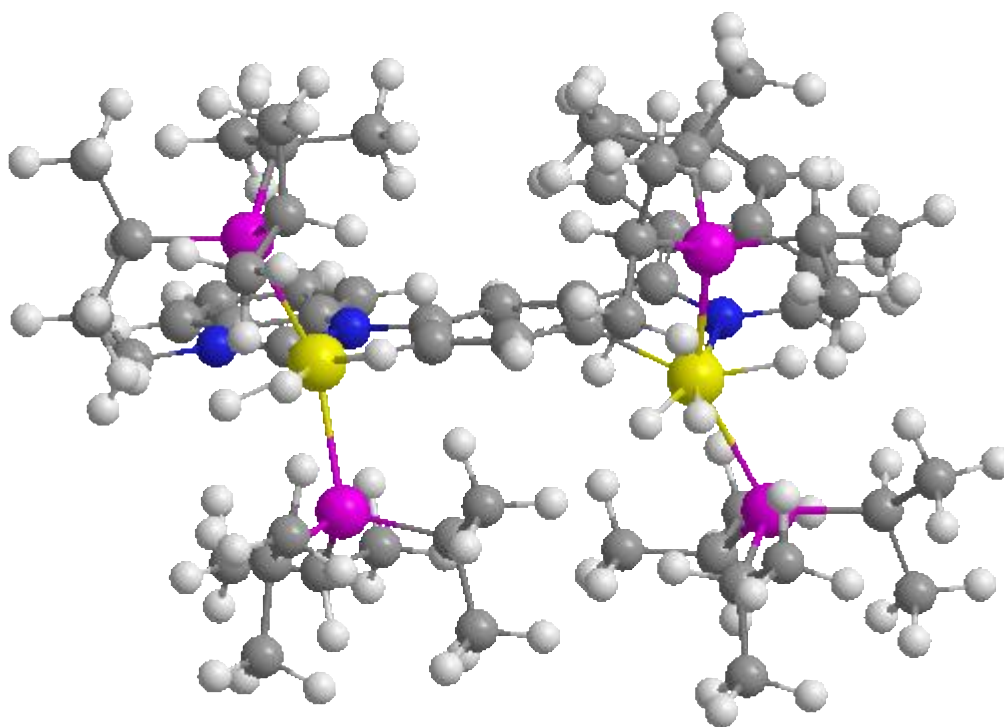
**Figura AIII.45.** Estructura optimizada del complejo **23**.



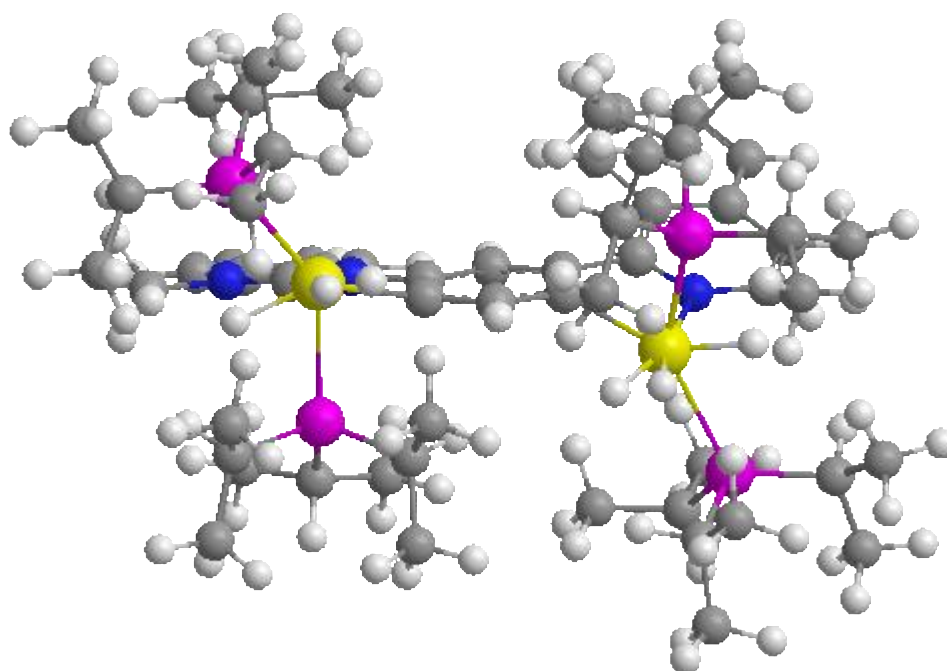
**Figura AIII.46.** Estructura optimizada del complejo  $[23]^+$ .



**Figura AIII.47.** Estructura optimizada del complejo  $[23]^{2+}$ .



**Figura AIII.48.** Estructura optimizada del complejo  $[23]^{3+}$ .



**Figura AIII.49.** Estructura optimizada del complejo  $[23]^{4+}$ .

• Espectros UV-vis-NIR del complejo **23**

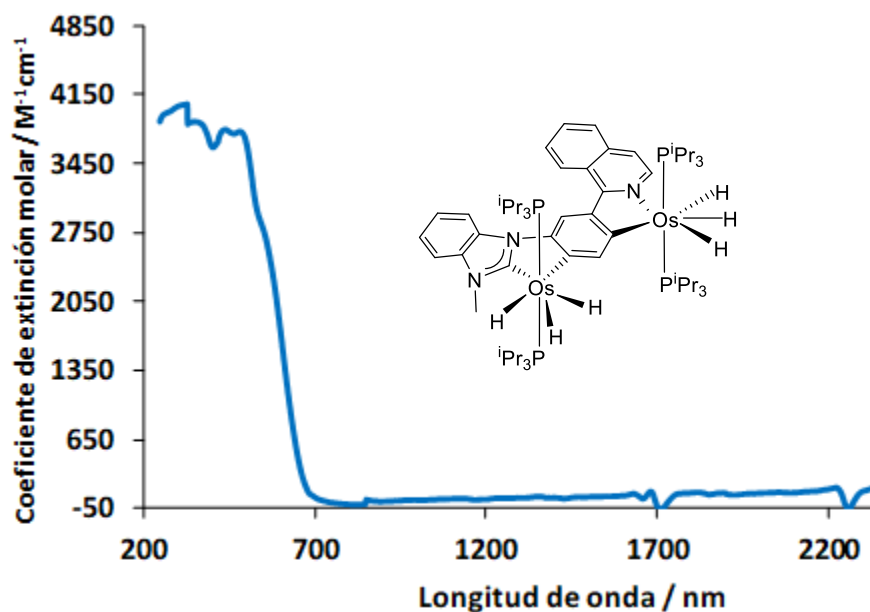


Figura AIII.50. Espectro UV-vis-NIR del complejo **23** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

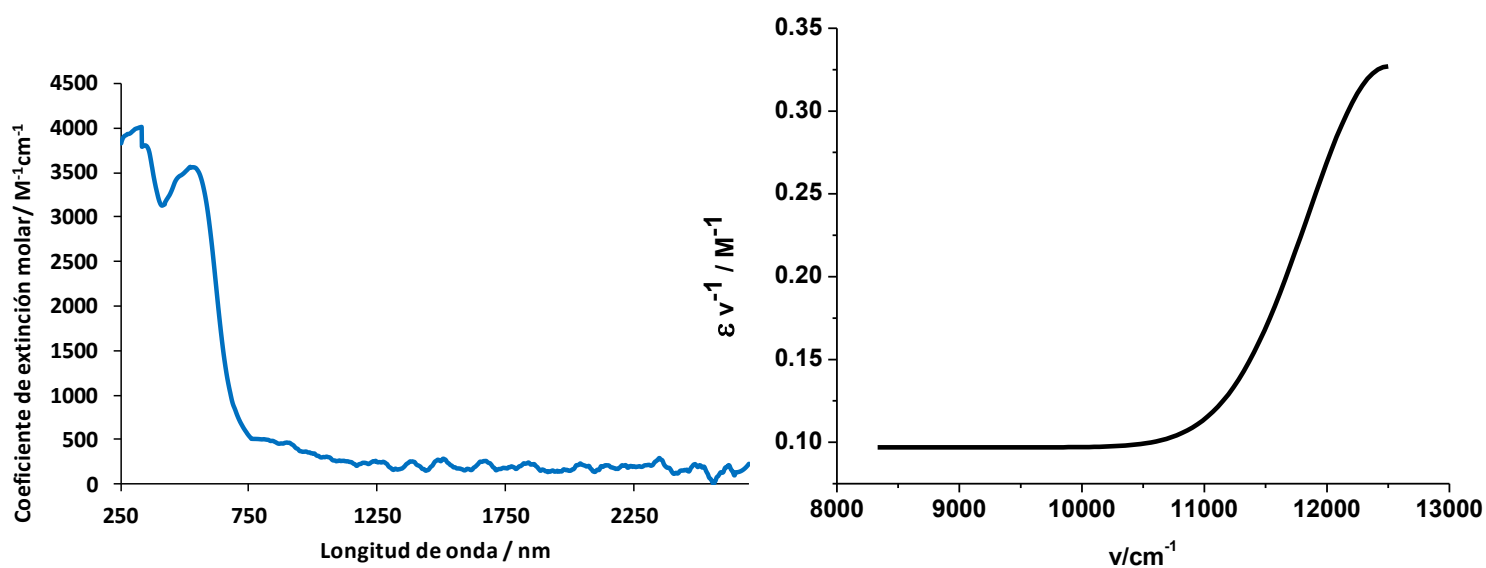


Figura AIII.51. Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[\mathbf{23}]^+$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \nu^{-1}$  ( $\text{M}^{-1}$ ) frente  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (derecha).

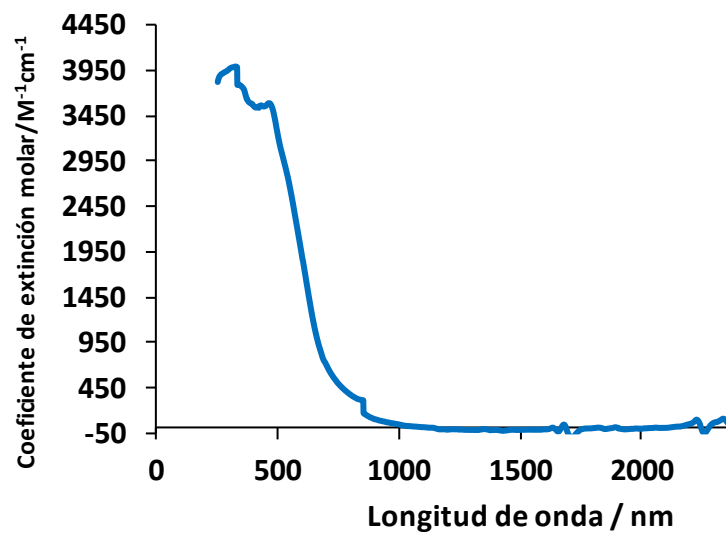


Figura AIII.52. Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[23]^{2+}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

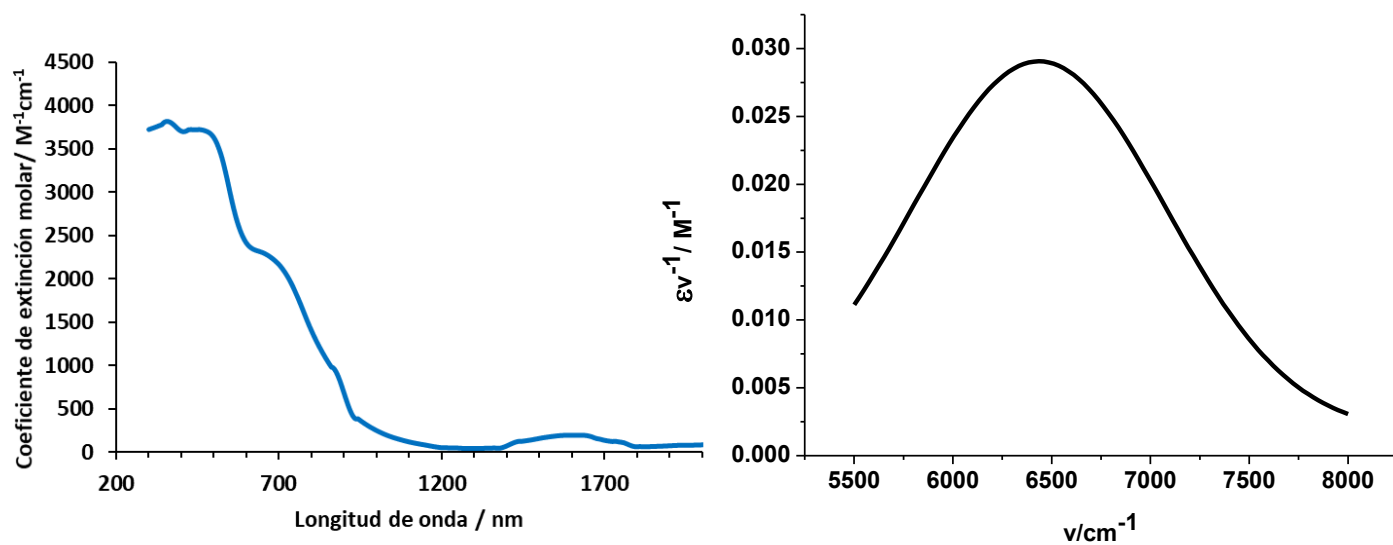
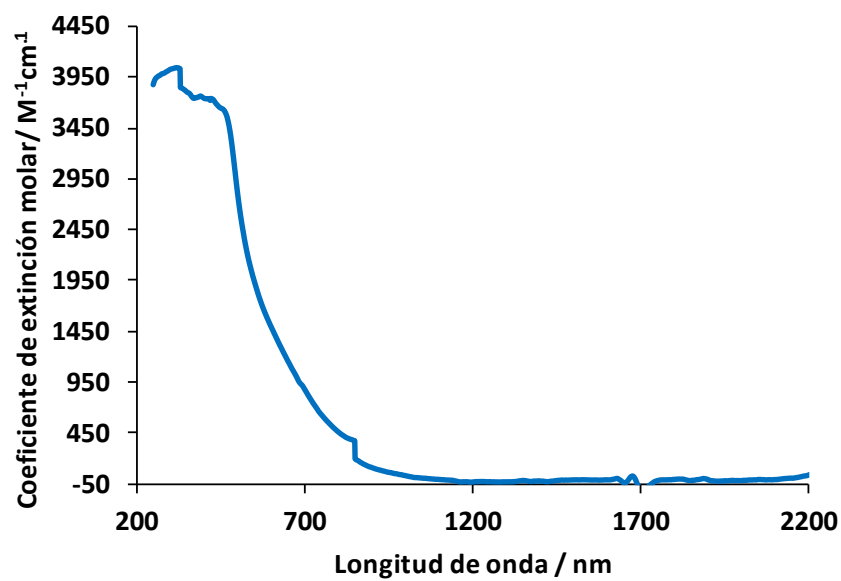


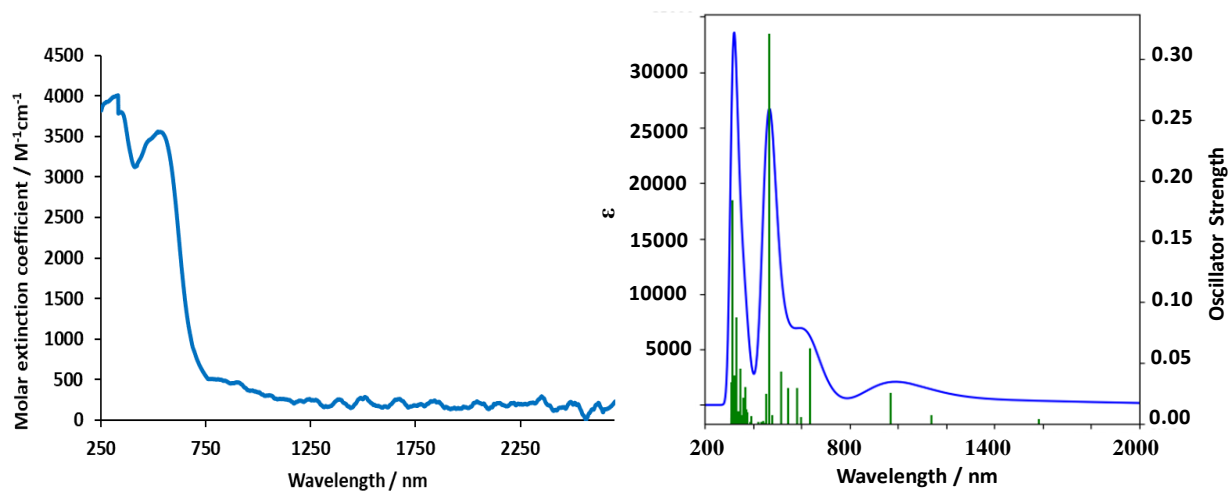
Figura AIII.53. Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[23]^{3+}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (izquierda) y el ajuste Gaussiano de  $\epsilon \text{v}^{-1} (\text{M}^{-1})$  frente  $\text{v} (\text{cm}^{-1})$  (derecha).



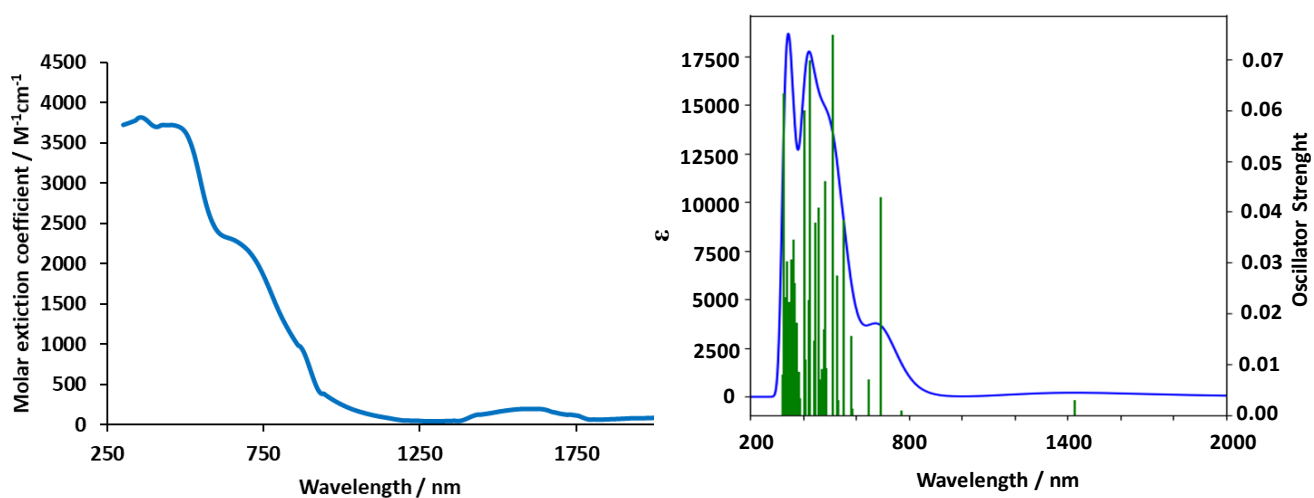
**Figura AIII.54.** Espectro UV-vis-NIR del complejo  $[23]^{4+}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



● Espectros UV-vis-NIR de los complejos  $[23]^+$  y  $[23]^{3+}$  (observados y calculados)

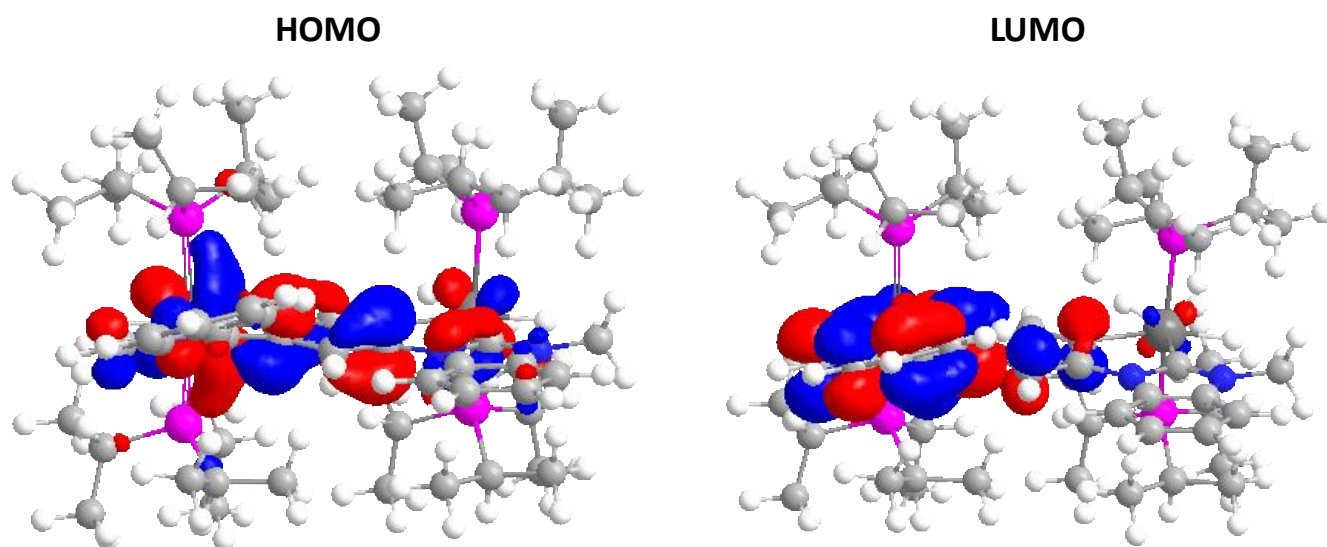


**Figura AIII.55.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[23]^+$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 x  $10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP-D3(SMD)/6-31G\*\*(SDD)) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

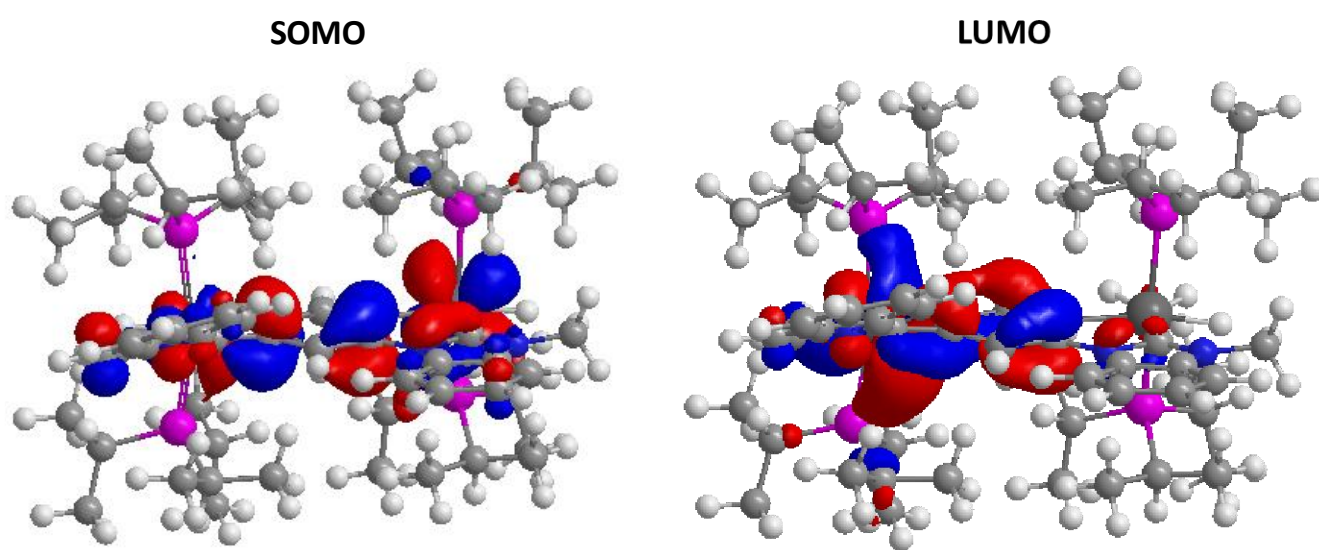


**Figura AIII.56.** Espectro UV-vis-NIR observado del complejo  $[23]^{3+}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 x  $10^{-3}$  M) y calculado (B3LYP-D3(SMD)/6-31G\*\*(SDD)) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

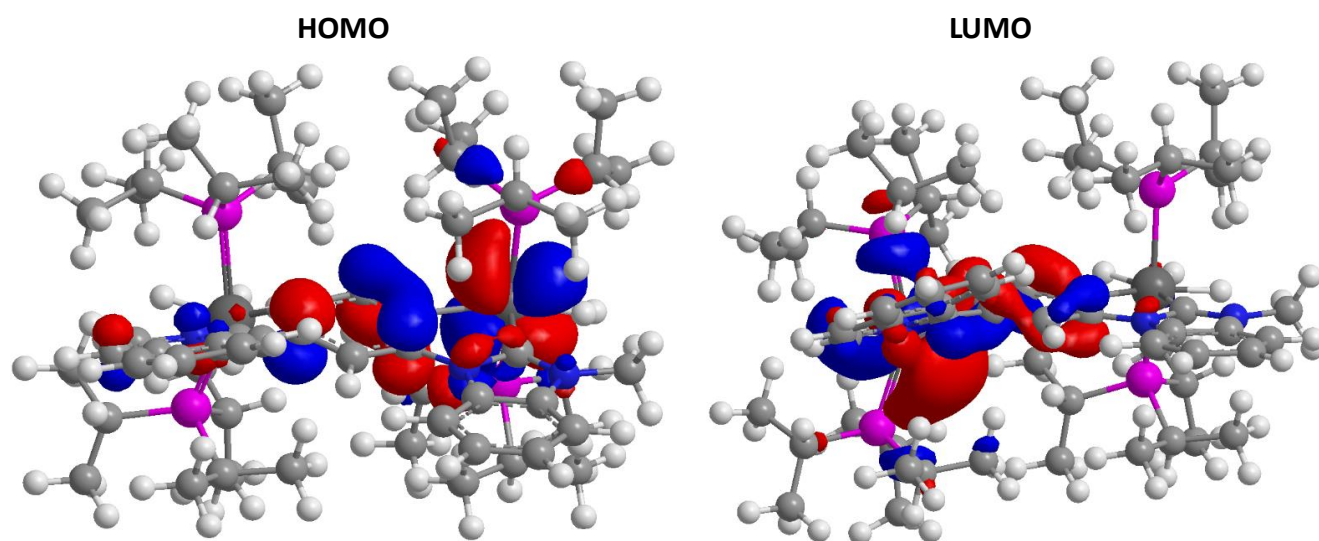
- HOMO, SOMO y LUMO calculados para los complejos **23**,  $[23]^+$ ,  $[23]^{2+}$ ,  $[23]^{3+}$  y  $[23]^{4+}$



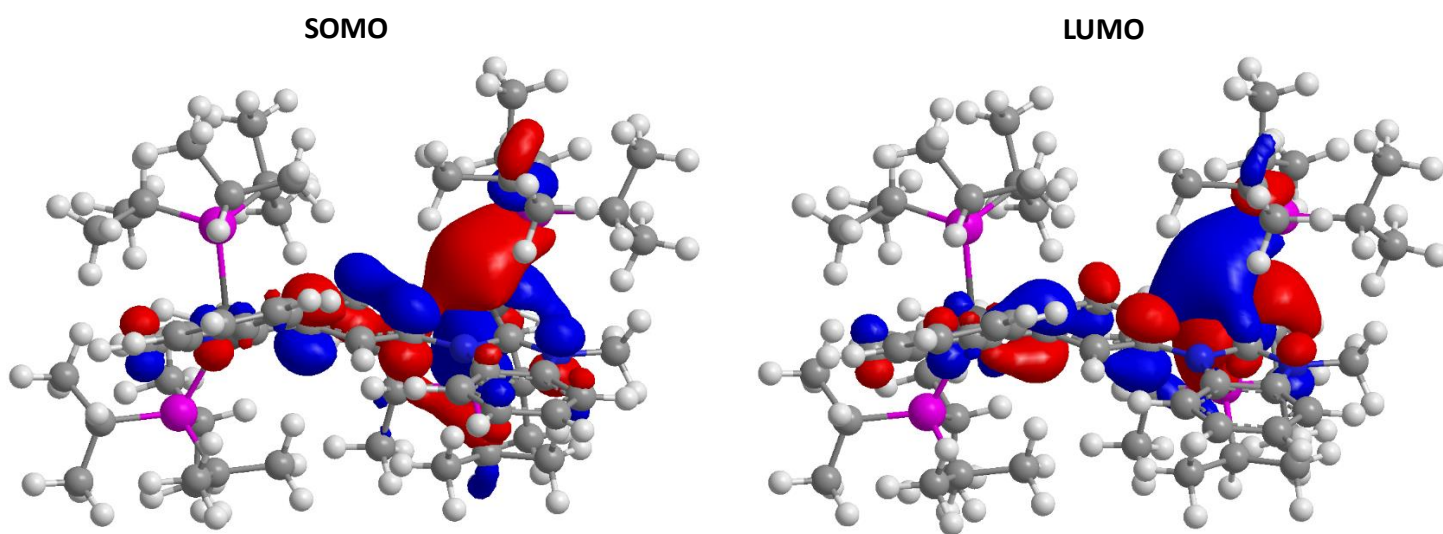
**Figura AIII.57.** HOMO y LUMO del complejo **23**.



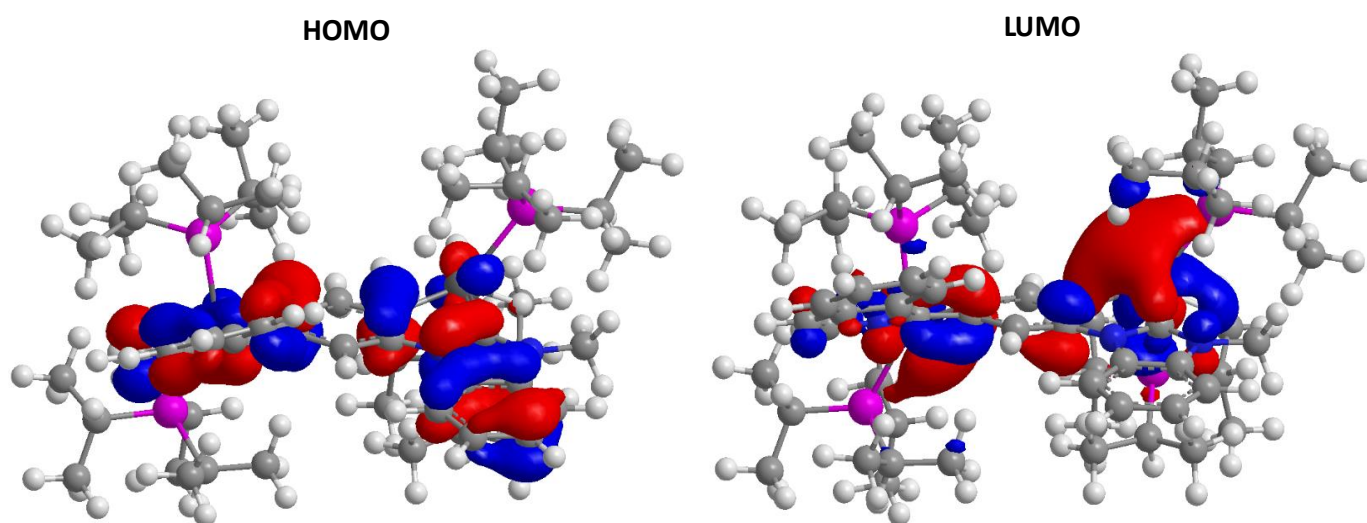
**Figura AIII.58.** SOMO y LUMO del complejo  $[23]^+$ .



**Figura AIII.59.** HOMO y LUMO del complejo  $[23]^{2+}$ .



**Figura AIII.60.** SOMO y LUMO del complejo  $[23]^{3+}$ .



**Figura AIII.61.** HOMO y LUMO del complejo  $[23]^{4+}$ .