

Llorenç Benavent Benavent

Emisores fosforescentes de iridio  
(III) estabilizados por ligandos  
tetra- y hexadentados con  
unidades bidentadas diferentes

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
López De Lama, Ana Margarita

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



Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Tesis Doctoral

EMISORES FOSFORESCENTES DE IRIDIO(III)  
ESTABILIZADOS POR LIGANDOS TETRA- Y  
HEXADENTADOS CON UNIDADES BIDENTADAS  
DIFERENTES

Autor

Llorenç Benavent Benavent

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
López De Lama, Ana Margarita

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

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2023





**Universidad**  
Zaragoza

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

---

**EMISORES FOSFORESCENTES DE IRIDIO(III) ESTABILIZADOS  
POR LIGANDOS TETRA- Y HEXADENTADOS CON UNIDADES  
BIDENTADAS DIFERENTES**

---

Memoria presentada para acceder al título de Doctor

Llorenç Benavent Benavent

Zaragoza, 2023





Universidad  
Zaragoza

*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

*Ana Margarita López de Lama*, Catedrática de Universidad del Departamento de Química Inorgánica en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: “*Emisores fosforescentes de iridio(III) estabilizados por ligandos tetra- y hexadentados con unidades bidentadas diferentes*” ha sido desarrollada bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 02 de mayo de 2023

Fdo: Prof. Ana M. López

Fdo: Prof Miguel A. Esteruelas



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

- *Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C',N,N'-Tetradentate Ligand.* Llorenç Benavent, Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12286-12294.
- *Pseudo-Tris(Heteroleptic) Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing a Dianionic C,N,C',N'-Tetradentate Ligand.* Vadim Adamovich, Llorenç Benavent, Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11347-11363.
- *Ligand Design and Preparation, Photophysical Properties and Device Performance of an Encapsulated-Type Pseudo-Tris(heteroleptic) Iridium(III) Emitter.* Vadim Adamovich, Llorenç Benavent, Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 3847-3859.
- *Encapsulated-Type Iridium(III) Phosphorescent Emitters with a Hexadentate Ligand of Three Different Bidentate Units.* Llorenç Benavent, Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Organometallics*. DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00158
- *Organic Electroluminescent Materials and Devices.* Jui-Yi Tsai, Alexey Borisovich Dyatkin, Zhiqiang Ji, Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Llorenç Benavent, Ana M. López, Enrique Oñate. US11342513 **B2** (24/05/2022)  
Fecha de prioridad: 29/03/2019.
- *Organic Electroluminescent Materials and Devices.* Jui-Yi Tsai, Pierre-Luc T. Boudreault, Morgan C. MacInnis, Alexey Borisovich Dyatkin, Miguel A.

Esteruelas, Llorenç Benavent, Ana M. López, Enrique Oñate. US11370809 **B2**  
(28/06/2022). Fecha de prioridad: 07/02/2020.

- *Organic Electroluminescent Materials and Devices*. Jui-Yi Tsai, Pierre-Luc T. Boudreault, Morgan C. MacInnis, Alexey Borisovich Dyatkin, Miguel A. Esteruelas, Llorenç Benavent, Ana M. López, Enrique Oñate. US 2021/384449 **A1**  
(09/12/2021). Fecha de prioridad: 10/08/2021.

## **AGRADECIMIENTOS**

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

Al departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Síntesis Química y Homogénea (UZ-CSIC) por facilitarme todos los medios necesarios y al personal de éstos por su colaboración en temas técnicos y administrativos.

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

- Gobierno de Aragón: E06\_20R, LMP148\_18 y LMP23\_21.
- Ministerio de ciencia e innovación (MICINN): CTQ2017-82935-P, PID2020-115286GB-I00, RED2018-102387-T y RED2022-134287-T.



Abreviaturas	I
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
I.1. Ligandos pincer	4
I.2. Ligandos multidentados	7
I.3. Objetivos de la tesis	11
I.4. Estructura de la tesis	12
<b>Capítulo 1: Complejos fosforescentes de iridio(III) con un ligando tetradentado-C,N,C',N' dianiónico formado por unidades fenilpiridina y bencilpiridina ortometaladas</b>	<b>15</b>
1.1. Introducción	17
1.2. Preparación de 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina	19
1.3. Coordinación del proligando <b>1</b> a iridio	20
1.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	24
1.5. Conclusiones	30
<b>Capítulo 2: Complejos fosforescentes de iridio(III) con un ligando tetradentado-C, N,C',N' dianiónico formado por unidades fenilisoquinolina y bencilpiridina ortometaladas</b>	<b>31</b>
2.1. Introducción	33
2.2. Preparación de 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina	34
2.3. Coordinación del proligando <b>8</b> a iridio	35
2.4. Reacciones y complejos [6tt'+3b] que retienen la disposición del ligando tetradentado	38
2.5. Intercambio de posición piridilo-bencilo en el ligando tetradentado	41
2.6. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los nuevos emisores	48
2.7. Propiedades electroluminiscentes de un dispositivo OLED basado en el complejo <b>12</b>	56
2.8. Conclusiones	60
<b>Capítulo 3: Complejo de iridio(III) tris(heteroléptico) de tipo encapsulado con un ligando hexadentado-C,N,C',N',C,N formado por una unidad fenilpiridina y dos bencilpiridinas ortometaladas</b>	<b>63</b>
3.1. Introducción	65

3.2. Preparación de 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina	66
3.3. Coordinación del proligando <b>25</b> a iridio	70
3.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	76
3.5. Propiedades electroluminescentes de dispositivos OLED basados en el complejo <b>27</b>	81
3.6. Conclusiones	86
<b>Capítulo 4: Complejos de iridio(III) tris(heterolépticos) de tipo encapsulado con un ligando hexadentado-C,N,C',N',C'',N'' formado por unidades fenilpiridina, bencilpiridina y etilpiridina metaladas</b>	<b>87</b>
4.1. Introducción	89
4.2. Preparación de 2-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)-6-(3-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)piridina y 2-(2-metil-5-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina	90
4.3. Coordinación de los proligandos <b>32</b> y <b>33</b> a iridio	91
4.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos <b>34</b> y <b>35</b>	93
4.5. Conclusiones	98
<b>Conclusiones generales</b>	<b>99</b>
<b>Parte experimental</b>	<b>103</b>
E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	105
E.2. Materiales	106
E.3. Análisis de rayos X	107
E.4. Cálculos computacionales	108
E.5. Síntesis y caracterización de los compuestos	108
Preparación de 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina ( <b>1</b> )	108
Preparación de Ir( $\kappa^4$ - <i>cis</i> -C,C'- <i>cis</i> -N,N'-L <sup>1</sup> )Cl(CO) ( <b>3</b> )	109
Reacción de <b>2</b> con <b>1</b> en 2-propanol a reflujo: Formación de [Ir( $\kappa^2$ -N,N'-H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> )( $\eta^4$ -COD)][IrCl <sub>2</sub> ( $\eta^4$ -COD)] ( <b>4</b> )	111
Preparación de [Ir( $\mu$ -Cl)( $\kappa^4$ - <i>cis</i> -C,C'- <i>cis</i> -N,N'-L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )	111
Preparación de [Ir( $\kappa^4$ - <i>cis</i> -C,C'- <i>cis</i> -N,N'-L <sup>1</sup> )( <i>acac</i> )] ( <b>6</b> )	112
Preparación de 1-fenil-3-(fenil(piridin-2-il)metil)isoquinolina ( <b>7</b> )	113
Preparación de 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridina-2-il)etil)isoquinolina ( <b>8</b> )	114

Preparación de $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\text{Cl}(\text{CO})$ ( <b>10</b> )	115
Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)]_2$ ( <b>11</b> )	116
Preparación de $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)(\text{acac})$ ( <b>12</b> )	117
Preparación de <i>fac</i> - $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}$ ( <b>13a</b> )	118
Preparación de $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ ( <b>14</b> )	119
Reacción de <b>14</b> con 2-fenilpiridina: Formación de <i>mer</i> - $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}$ ( <b>13b</b> ) e $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C, N, N';}\eta^2\text{-C, C)-HL}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}]\text{BF}_4$ ( <b>15</b> )	120
Preparación de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C, N, N';}\eta^2\text{-C, C)-HL}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}]\text{BF}_4$ ( <b>15</b> )	122
Preparación de <i>mer</i> - $\text{Ir}(\kappa^4\text{-trans-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}$ ( <b>13c</b> )	123
Preparación de <i>mer</i> - $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}$ ( <b>16b</b> ) e $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C, N, N';}\eta^2\text{-C, C)-HL}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}]\text{BF}_4$ ( <b>17</b> )	124
Preparación de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C, N, N';}\eta^2\text{-C, C)-HL}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}]\text{BF}_4$ ( <b>17</b> )	125
Preparación de <i>mer</i> - $\text{Ir}(\kappa^4\text{-trans-C, C'-cis-N, N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C, N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}$ ( <b>16c</b> )	126
Preparación de (3-clorofenil)(fenil)(piridin-2-il)metanol ( <b>20</b> )	127
Preparación de 2-((3-clorofenil)(fenil)metil)piridina ( <b>21</b> )	128
Preparación de 2-(1-(3-clorofenil)-1-feniletil)piridina ( <b>22</b> )	129
Preparación de 2-(1-fenil-1-(3-pinacolborilfenil)etil)piridina ( <b>23</b> )	130
Preparación de 2-fluoro-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina ( <b>24</b> )	131
Preparación de 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina ( <b>25</b> )	132
Preparación de $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C, C'-cis-N, N'-HL}^3)\text{Cl}(\text{CO})$ ( <b>26</b> )	134
Preparación de <i>fac</i> - $\text{Ir}(\kappa^6\text{-C, N, C', N', C'', N''-L}^4)$ ( <b>27</b> )	135
Preparación de 2-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)-6-(3-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)piridina ( <b>32</b> )	136
Preparación de 2-(2-metil-5-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina ( <b>33</b> )	138
Preparación de <i>fac</i> - $\text{Ir}(\kappa^6\text{-C, N, C', N', C'', N''-L}^4)$ ( <b>34</b> )	139
Preparación de <i>fac</i> - $\text{Ir}(\kappa^6\text{-C, N, C', N', C'', N''-L}^{4\text{Me}})$ ( <b>35</b> )	140
<b>Bibliografía</b>	<b>143</b>

**Anexo I:** Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos **3** y **6** y espectros de RMN de los compuestos **1**, **3**, **4** y **6**

Espectros de absorción UV-Vis de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A1
Análisis de los espectros de emisión UV-Vis calculados para los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A2
Orbitales moleculares de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A4
Orbitales naturales de transición de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A8
Voltamogramas cíclicos de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A9
Espectros de emisión y excitación de los complejos <b>3</b> y <b>6</b>	A10
Espectros de RMN de los compuestos <b>1</b> , <b>3</b> , <b>4</b> y <b>6</b>	A12
<b>Anexo II:</b> Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> ,	
<b>15</b> , <b>16b–c</b> y <b>17</b> y espectros de RMN de los compuestos <b>7</b> , <b>8</b> , <b>10</b> , <b>12–17</b>	
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> y <b>17</b>	A19
Análisis de los espectros de emisión UV-Vis calculados para los complejos	
<b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> y <b>17</b>	A22
Orbitales moleculares de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> y <b>17</b>	A27
Orbitales naturales de transición y densidad de espín de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> ,	
<b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> y <b>17</b>	A46
Voltamogramas cíclicos de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> , <b>17</b> y <b>18</b>	A48
Voltamogramas cíclicos de varios <i>scans</i> de los complejos <b>13c</b> y <b>16c</b>	A49
Espectros de emisión normalizados de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b>	
y <b>17</b>	A50
Espectros de emisión y excitación de los complejos <b>10</b> , <b>12</b> , <b>13a–c</b> , <b>15</b> , <b>16b,c</b> y	
<b>17</b>	A51
Espectros de RMN de los compuestos <b>7</b> , <b>8</b> , <b>10</b> , <b>12–17</b>	A60
<b>Anexo III:</b> Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos <b>26</b> y <b>27</b> y	
espectros de RMN de los compuestos <b>20–27</b>	
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	A75
Análisis de los espectros de emisión UV-Vis calculados para los complejos <b>26</b>	
y <b>27</b>	A76
Orbitales moleculares de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	A78
Densidad de espín de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	A82
Voltamogramas cíclicos de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	A82
Espectros de emisión y excitación de los complejos <b>26</b> y <b>27</b>	A83
Espectros de RMN de los compuestos <b>20–27</b>	A85

<b>Anexo IV: Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos 34 y 35 y espectros de RMN de los compuestos 32–35</b>	
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos 34 y 35	A95
Análisis de los espectros de emisión UV-Vis calculados para los complejos 34 y 35	A96
Orbitales moleculares de los complejos 34 y 35	A98
Voltamogramas cíclicos de los complejos 34 y 35	A102
Espectros de emisión y excitación de los complejos 34 y 35	A103
Espectros de RMN de los compuestos 32–35	A105



**Abreviaturas**

a.u.	Unidades atómicas / <i>Atomic Units</i>
acac	Acetilacetato
Alq <sub>3</sub>	Tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio
APT	Experimento de RMN de <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} / <i>Attached Proton Test</i>
Ar	Arilo
ATR	IR de Reflexión Total Atenuada / <i>Attenuated Total Reflection</i>
b	Ligando bidentado
B3LYP	Funcional híbrido de tres parámetros de Becke con correlaciones de Lee, Yang y Parr / <i>Hybrid Functional Becke 3-parameters with Lee, Yang and Parr correlations</i>
BAlq <sub>2</sub>	Bis(2-metil-8-quinolato)-4-(fenilfenoxialuminio)
BL	2-(3-(6-([1,1'-bifenil]-4-il)dibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofen-4-il)fenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina
BL	Capa bloqueadora / <i>Blocking Layer</i>
Bpin	Pinacolborilo
br	Señal ancha / <i>Broad signal</i>
cd	Candela
CIE	Coordenadas cromáticas / <i>Comission Internationale de l'Éclairage</i>
COD	1,5-Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
COSY	Experimento de RMN de correlación homonuclear a un enlace / <i>Correlations Spectroscopy</i>
CPME	Ciclopentil metil éter
C <sub>q</sub>	Carbono cuaternario (RMN)
d	Doblete (RMN)
dd	Doblete de dobletes (RMN)
ddd	Doblete de doblete de dobletes (RMN)
δ	Desplazamiento químico (RMN)
Δν	Diferencia de desplazamiento máxima entre dos picos de Hz (RMN)
DFT	Teoría del Funcional de Densidad / <i>Density Functional Theory</i>
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido

dt	Doblete de tripletes (RMN)
$E$	Potencial de oxidación y reducción
e	Electrón
EBL	Capa bloqueadora de electrones / <i>Electron Blocking Layer</i>
EL	Electroluminiscencia
EML	Capa emisora / <i>Emissive Layer</i>
$\varepsilon$	Coefficiente de extinción molar
EQE	Eficiencia cuántica externa / <i>External Quantum Efficiency</i>
ETL	Capa transportadora de electrones / <i>Electron-Transporting Layer</i>
$\eta^n$	Hapticidad del ligando
$f$	Fuerza del oscilador
<i>fac</i>	Facial
Fc	Ferroceno
Fc <sup>+</sup>	Ferricinio
fwhm	Anchura total a media altura del máximo / <i>Full Width at Half Maximum</i>
h	Ligando hexadentado
H1	4-(3-(trifenileno-2-il)fenil)dibenzo[ <i>b,d</i> ]tiofeno
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina
H <sub>3</sub> L <sup>3</sup>	2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina
H <sub>3</sub> L <sup>4</sup>	2-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)-6-(3-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)piridina
H <sub>3</sub> L <sup>4-Me</sup>	2-(2-metil-5-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina
HAT-CN	dipiracino[2,3- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i> ]-quinoxalino-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrilo
HIL	Capa inyectora de huecos / <i>Hole Injection Layer</i>
HLG	Diferencia de energía entre HOMO y LUMO / <i>HOMO-LUMO Gap</i>
HMBC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces / <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía / <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	Espectroscopía de masas de alta resolución / <i>High-Resolution Mass Spectrometry</i>

HSQC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace / <i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
HTL	Capa transportadora de huecos / <i>Hole-Transporting Layer</i>
ILCT	Transferencia de Carga IntraLigando / <i>IntraLigand Charge Transfer</i>
<i>i</i> Pr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
ISC	Cruce entre sistemas / <i>Intersystem Crossing</i>
ITO	Oxido de indio y estaño / <i>Indium tin oxide</i>
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (RMN); Densidad de corriente
$\kappa^n$	Denticidad del ligando
$k_{nr}$	Constante de velocidad no radiativa
$k_r$	Constante de velocidad radiativa
L	Ligando
LC	Transiciones centradas en el ligando / <i>Ligand Centered Transitions</i>
LDA	Diisopropilamido de litio / <i>Lithium diisopropylamide</i>
LE	Eficiencia luminosa / <i>Luminance Efficacy</i>
LLCT	Transferencia de carga ligando-ligando / <i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i>
lm	Lumen
LT <sub>95%</sub>	Tiempo al cual la luminancia decae a un 95% de su valor inicial
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía / <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
$\mu$	Puente
m	Multiplete (RMN); Ligando monodentado
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por matriz / <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MC	Transición centrada en el metal / <i>Metal-Centered Transition</i>
Me	Metilo
<i>mer</i>	Meridional
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando / <i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>
$\nu$	Frecuencia de tensión de enlace (IR)
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico / <i>N-heterocyclic Carbene</i>

NPD	<i>N,N'</i> -bis(naftalen-1-il)- <i>N,N'</i> -bis(fenil)bencidina
NTO	Orbitales Naturales de Transición / <i>Natural Transition Orbitals</i>
<i>N</i> -XantPhos	4,6-bis(difenilfosfino)fenoxacina
OAc	Acetato
OLED	Diodo orgánico emisor de luz / <i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OM	Orbital Molecular
ORTEP	Programa para representar estructuras de rayos X incluyendo los elipsoides de desplazamiento térmico original de Oak Ridge / <i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program</i>
OTf	Triflato, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
PE	Eficiencia energética / <i>Power Efficacy</i>
Ph	Fenilo
PhOLED	Diodo orgánico emisor de luz fosforescente / <i>Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode</i>
PMMA	Polimetilmetacrilato
ppm	Partes por millón
ppy	2-fenilpiridina
py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN)
S <sub>0</sub>	Estado fundamental
S <sub>1</sub>	Estado excitado singlete de menor energía
SOC	Acoplamiento espín-órbita / <i>Spin-Orbit Coupling</i>
$\tau$	Tiempo de vida
t	Triplete (RMN); Ligando tridentado
t.a.	Temperatura ambiente
T <sub>1</sub>	Estado excitado triplete de menor energía
<sup>t</sup> Bu	<i>Tert</i> -butilo
TCTA	Tris(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)amina
T <sub>d5</sub>	Temperatura a la cual se ha perdido un 5% del peso inicial de muestra durante el análisis termogravimétrico
TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo / <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Tiempo de vuelo / <i>Time Of Flight</i>

---

tt	Ligando tetradentado con dos unidades bidentadas iguales
tt'	Ligando tetradentado con dos unidades bidentadas diferentes
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V	Voltaje
$\Phi$	Rendimiento cuántico
XPhos	2-(diciclohexilfosfino)-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenilo



## **Introducción**

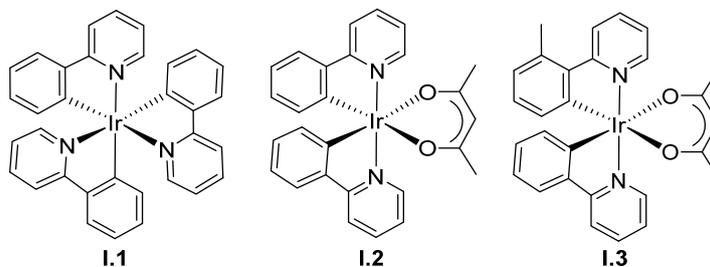


## Introducción

Los diodos orgánicos emisores de luz, OLED (*Organic Light-Emitting Diode*), se están convirtiendo en la tecnología líder para las aplicaciones de visualización e iluminación, en particular, los OLED que emplean emisores fosforescentes (PhOLEDs).<sup>1</sup> La relevancia de los PhOLEDs se debe a su mayor eficiencia en comparación con los dispositivos que utilizan emisores fluorescentes.<sup>2</sup> El fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC, *Spin-Orbit Coupling*) de los iones 5d favorece un rápido paso de los estados excitados singlete  $S_1$  a triplete  $T_1$  (ISC, *InterSystem Crossing*). Así, los emisores fosforescentes basados en metales 5d son capaces de convertir todos los excitones triplete (75%) y singlete (25%) generados eléctricamente, en la capa emisora, en fotones y alcanzar eficiencias cuánticas internas del 100%.<sup>3</sup> Los PhOLEDs verdes y rojos han alcanzado los requisitos comerciales para los campos de iluminación y visualización. Por el contrario, los PhOLED azules siguen siendo un desafío. La tecnología de deposición física de vapor, que implica la evaporación térmica a vacío del emisor, es la predominante para la fabricación de OLEDs. Por este motivo, los complejos neutros son los preferidos para esta aplicación ya que deben ser fácilmente sublimables.<sup>1,4</sup>

Los complejos fosforescentes de iridio(III) se encuentran a la vanguardia de la fotofísica<sup>5</sup> y fotoquímica<sup>6</sup> actuales. Con algunas excepciones,<sup>7</sup> la mayoría de los compuestos emisores de iridio(III) son derivados mononucleares homolépticos o heterolépticos. Los compuestos homolépticos contienen tres ligandos bidentados iguales. El arquetipo de esta clase de complejos es el derivado **I.1** con tres ligandos 2-fenilpiridina ortometalados (Figura I.1).<sup>3</sup> Los complejos heterolépticos poseen al menos dos ligandos diferentes,<sup>8</sup> siendo los más comunes aquéllos con dos grupos arilpiridina ortometalados y un tercer ligando de tipo acetilacetonato (**I.2** e **I.3**, Figura I.1).<sup>9</sup> Teniendo en cuenta la denticidad y el número de electrones que aportan al metal, los ligandos se pueden

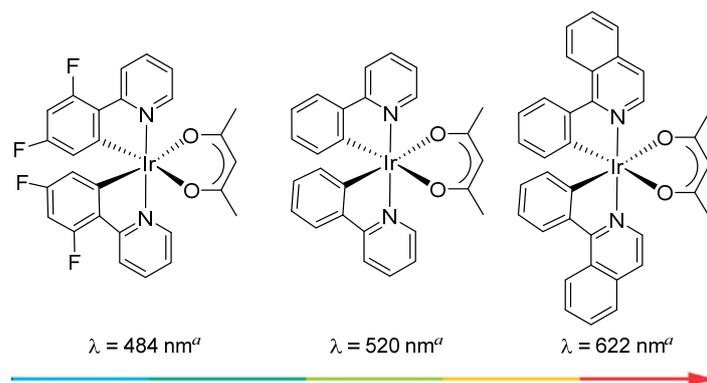
clasificar de la siguiente forma: (i) monodentados dadores de 1 y 2 electrones (1m y 2m); (ii) bidentados dadores de 2, 3 y 4 electrones (2b, 3b y 4b); (iii) tridentados dadores de 3, 4, 5 y 6 electrones (3t, 4t, 5t y 6t); (iv) tetradentados dadores de 5, 6 y 7 electrones (5tt, 6tt y 7tt) y (v) hexadentados dadores de 9 electrones (9h).<sup>10</sup>



**Figura I.1.** Ejemplos de complejos homolépticos (**I.1**), bis- y tris(heterolépticos) (**I.2** e **I.3**) fosforescentes de iridio(III).

El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) de estos emisores involucra al metal y alguno de sus ligandos, mientras el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) se extiende sobre los orbitales  $\pi^*$  de alguno de los ligandos. Como consecuencia, el gap HOMO-LUMO y la energía de los estados excitados dependen del metal y de los ligandos empleados y, por tanto, se pueden controlar mediante una selección adecuada de ambos. Por ejemplo, la presencia de grupos electroattractores en la unidad fenilo de un ligando 2-fenilpiridina ortometalado produce un desplazamiento de la emisión hacia el azul respecto al cromóforo sin sustituyentes,<sup>11</sup> mientras que el aumento de la conjugación del heterociclo da lugar a un desplazamiento hacia el rojo (Figura I.2).<sup>12</sup> Por tanto, en principio, es posible diseñar complejos estables con propiedades fotofísicas adaptadas a los requisitos de una aplicación determinada.

Los complejos emisores heterolépticos permiten un mayor ajuste de las propiedades fotofísicas que los homolépticos.<sup>5b,e,13</sup> Como consecuencia, las compañías



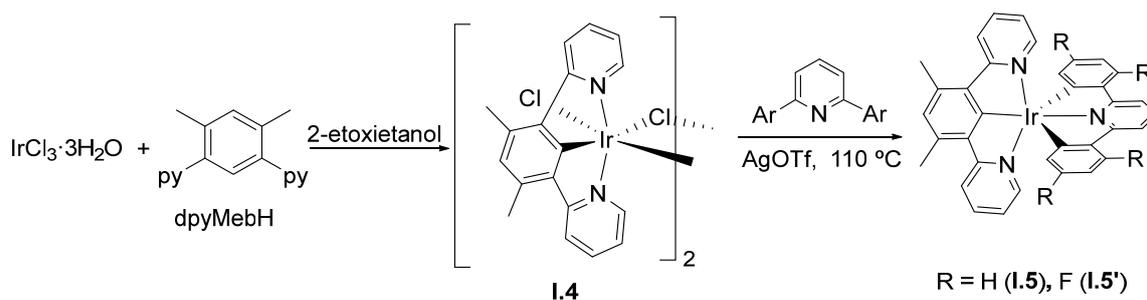
**Figura I.2.** Variación del máximo de emisión dependiendo de los ligandos. <sup>a</sup>En diclorometano.

fabricantes de dispositivos OLED muestran un gran interés en la síntesis de emisores heterolépticos. Sin embargo, la síntesis selectiva de complejos tris(heterolépticos) de iridio(III) del tipo [3b+3b'+3b''] es un desafío. Los métodos de preparación que involucran procedimientos de reacción *one-pot* conducen a mezclas de productos resultado de la redistribución estadística de los ligandos, donde el rendimiento de cada complejo puede alcanzar como máximo un 33%, antes de la necesaria separación cromatográfica.<sup>9b,14</sup> Además, la síntesis mediante la coordinación secuencial de los diferentes ligandos es un procedimiento de múltiples etapas, muy laborioso,<sup>15</sup> que sólo resulta exitoso si los tres ligandos son suficientemente diferentes. Otro problema adicional es la existencia de isómeros estructurales, que tienen sus propias propiedades fotofísicas.<sup>16</sup> Para afrontar estos desafíos se han utilizado, principalmente, tres aproximaciones: (i) post-funcionalizar de forma selectiva uno de los ligandos,<sup>17</sup> (ii) disminuir los grupos alrededor del centro metálico usando ligandos de mayor denticidad<sup>18</sup> y (iii) unir diferentes ligandos mediante un conector.<sup>19</sup> La primera aproximación requiere generalmente el uso de catalizadores, mientras que las otras dos dan lugar a sistemas más rígidos, lo cual suele incrementar la eficiencia del emisor.

## I.1. Ligandos pincer

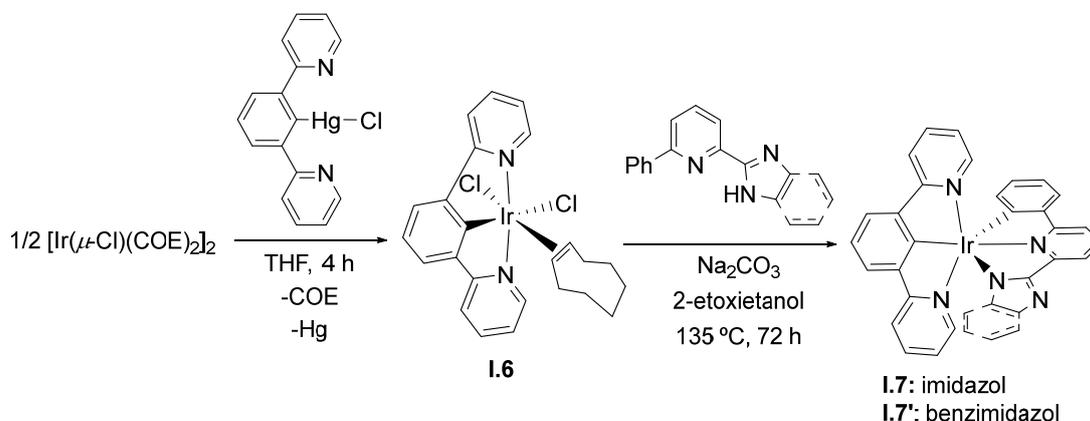
Los ligandos pincer son la aproximación más sencilla para disminuir el número de ligandos alrededor del ion central del emisor. Durante los últimos 20 años, han tenido además un impacto tremendo en la química de coordinación y organometálica,<sup>20</sup> empleándose en áreas tan diversas como la catálisis,<sup>21</sup> la medicina<sup>22</sup> o la ciencia de materiales,<sup>18,23</sup> entre otras. Debido a la fuerte unión metal-pincer, consecuencia de la coordinación tridentada del ligando, los complejos resultantes poseen una alta estabilidad térmica. Propiedad, que es muy deseable para soportar las altas temperaturas necesarias para la evaporación térmica a vacío del emisor. Aunque las distorsiones estructurales inducidas por la rigidez de los ligandos se consideraron inicialmente una desventaja para la eficiencia de la emisión,<sup>24</sup> pronto se comprobó que la mayor fortaleza de la unión metal-ligando podía desestabilizar los estados excitados centrados en el metal  $^3MC$ ; desfavoreciendo así, los procesos de relajación no radiativos accesibles térmicamente.<sup>25</sup> Los emisores heterolépticos fosforescentes de iridio(III) neutros con dos ligandos pincer, uno monoaniónico y otro dianiónico, del tipo  $[5t+4t']$  despiertan gran interés, dado que solo es posible un estereoisómero. Los ligandos empleados son de tipo N-heterociclo y carbeno N-heterocíclico (NHC), unidos a grupos arilo metalados.<sup>18</sup>

Williams y colaboradores en 2004 hicieron reaccionar 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno (dpyMebH) con  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ , en 2-etoxietanol. La reacción generó el dímero **I.4** (Esquema I.1).<sup>26</sup> Este compuesto y otros relacionados han sido precursores clave para preparar diferentes familias de emisores neutros  $[5t+4t']$ .<sup>27</sup> El tratamiento de estos dímeros con precursores de ligandos dianiónicos  $4t'$ , tales como 2,6-difenilpiridina o 2,6-di-(2,4-difluorofenil)piridina, en presencia de una sal de plata han dado lugar a emisores tales como **I.5** e **I.5'**.



**Esquema I.1.** Preparación de los emisores **I.5** e **I.5'**.

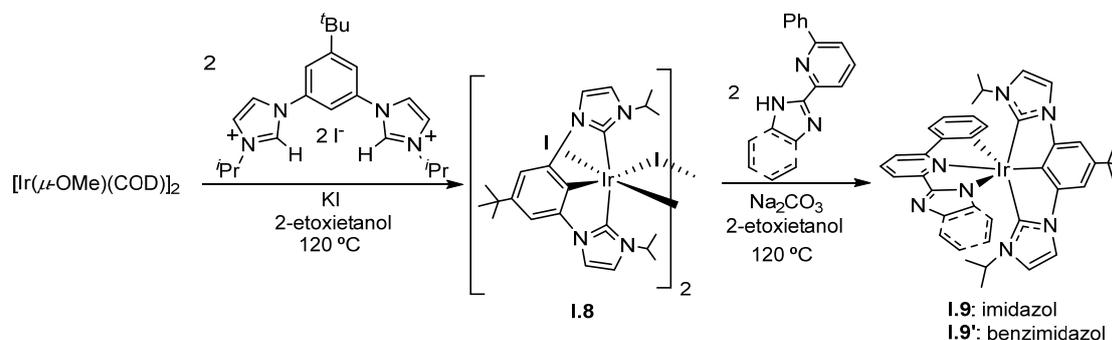
El método estuvo inicialmente limitado a precursores orgánicos del ligando 5t con grupos fenilos sustituidos en posiciones 4 y 6 o 5, debido a que el análogo no sustituido 1,3-di(2-piridil)benceno (dpybH) sufre metalación a diferentes centros metálicos, a través de las posiciones 4 y 6 del anillo fenilo. En 2020, nuestro grupo de investigación consiguió preparar emisores [5t+4t'] con el ligando dpyb como la parte 5t de la estructura (Esquema I.2).<sup>27c</sup> El procedimiento consistió en hacer reaccionar el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$  (COE = cicloocteno) con el reactivo organomercurial  $\text{Hg}(\text{dpyb})\text{Cl}$ , para dar el complejo **I.6**. El proceso implica la transferencia de los ligandos dpyb y cloruro del mercurio al centro de iridio, junto con la oxidación de iridio(I) a iridio(III) y la reducción de mercurio(II) a mercurio(0). El tratamiento de **I.6** con 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina y 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina, en 2-etoxietanol, en presencia de carbonato de sodio dio lugar a los emisores verdes **I.7** e **I.7'**, respectivamente.



**Esquema I.2.** Preparación de los emisores **I.7** e **I.7'**.

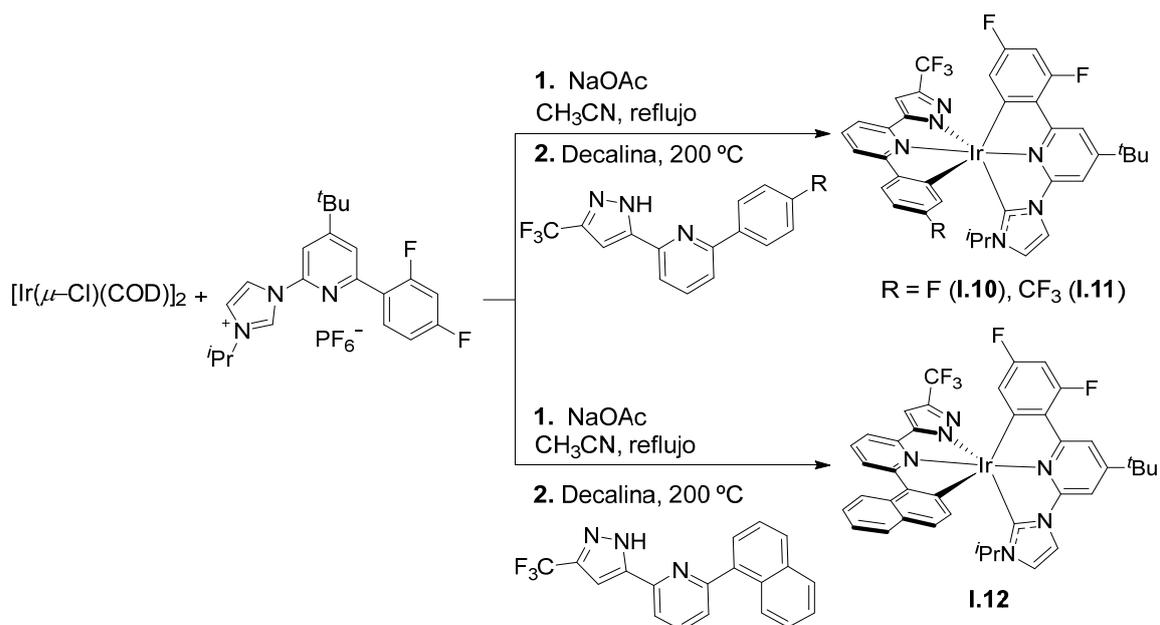
Los complejos fosforescentes de iridio(III) con ligandos NHC juegan un papel crucial en la fabricación de dispositivos PhOLED que emiten en la región de energías elevadas.<sup>5j,28</sup> El carácter  $\sigma$ -dador de estos ligandos eleva la energía del LUMO de los complejos y su mayor capacidad  $\pi$ -aceptora estabiliza el HOMO. Como resultado, se logran emisiones más energéticas.

Nuestro grupo de investigación no ha sido ajeno al interés de los emisores basados en ligandos NHC. Recientemente, ha preparado una nueva familia de emisores [5t+4t'], empleando un ligando 5t con dos grupos NHC en lugar de dos unidades piridina. Inspirados en estudios previos del propio grupo,<sup>29</sup> eligió el precursor metálico  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno) para promover la metalación directa del catión 5-*tert*-butil-1,3-bis(3-isopropilimidazolio)benceno y obtener el complejo dinuclear de iridio(III) **I.8**, similar a **I.4** (Esquema I.3).<sup>30</sup> Las reacciones de **I.8** con 2-(1*H*-imidazol-2-il)6-fenilpiridina y 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)6-fenilpiridina dieron lugar a los emisores **I.9** e **I.9'**, respectivamente.



**Esquema I.3.** Preparación de los emisores **I.9** e **I.9'**.

Chi y colaboradores han preparado los emisores **I.10–I.12** del tipo [5t+4t'], con ambos ligandos formados por tres unidades dadoras diferentes. Su síntesis se ha llevado a cabo por un procedimiento similar al de nuestro grupo, sin aislar el dímero intermedio (Esquema I.4).<sup>31</sup>



**Esquema I.4.** Preparación de los emisores I.10–I.12.

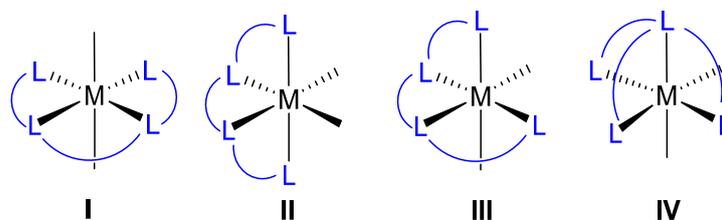
## I.2. Ligandos multidentados

La segunda estrategia para evitar problemas de redistribución de ligandos en complejos heterolépticos es unir dos o tres unidades bidentadas, mediante un conector, para generar ligandos de mayor denticidad, tetra- o hexadentados.

Los ligandos tetradentados son menos habituales que los monodentados, bidentados o tridentados. Sin embargo, en los últimos años han demostrado su utilidad en diversos campos, incluyendo: catálisis,<sup>32</sup> ciencia de materiales,<sup>33</sup> biología<sup>34</sup> y síntesis química,<sup>35</sup> entre otros. Esta clase de ligandos aumenta la fuerza de la unión metal-ligando y por tanto la estabilidad de los complejos, y la rigidez de su estructura, respecto a los tridentados, debido a la interacción del centro metálico con cuatro puntos dadores de electrones. No es de extrañar por tanto que los ligandos tetradentados se hayan utilizado para mejorar la eficiencia de iones d<sup>8</sup>,<sup>36</sup> incluso de aquellos que muestran un acoplamiento espín-órbita débil y estados excitados d-d centrados en el metal, accesibles

térmicamente.<sup>37</sup> Sin embargo, su uso para la preparación de complejos fosforescentes de iridio(III) ha sido escaso, como se verá en la introducción del capítulo 1.

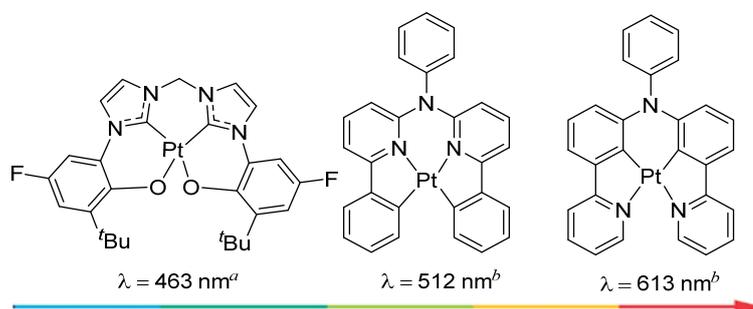
Los ligandos tetradentados se pueden clasificar en tres categorías principales:<sup>38</sup> (i) macrocíclicos, (ii) acíclicos de cadena lineal y (iii) acíclicos de cadena ramificada. Los macrocíclicos se suelen coordinar en un plano, siendo las porfirinas y ftalocianinas los ejemplos más representativos.<sup>39</sup> Los ligandos acíclicos de cadena lineal proporcionan complejos cuya estereoquímica depende de la rigidez del ligando. Los ligandos más rígidos muestran coordinaciones planas<sup>40</sup> o tetraédricas,<sup>41</sup> mientras que los más flexibles son capaces de orientar sus átomos dadores para estabilizar geometrías octaédricas (**I**,<sup>42</sup> **II**<sup>43</sup> y **III**<sup>44</sup> en la figura I.3). La unión entre los átomos dadores de los ligandos acíclicos de cadena ramificada se puede bifurcar desde un átomo dador,<sup>45</sup> un átomo que no sea dador<sup>46</sup> o mediante un grupo puente que une dos fragmentos bidentados.<sup>47</sup> Entre éstos, el primer tipo es el más común (**IV** en figura I.3) y los ligandos más conocidos de esta categoría son tetrafosfinas y tetraarsinas.<sup>48</sup>



**Figura I.3.** Estructuras octaédricas estabilizadas por ligandos tetradentados de cadena lineal (**I–III**) y ramificada (**IV**).

Los átomos dadores típicos en los ligandos tetradentados más tradicionales son nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno y azufre, siendo el carbono mucho menos usual.<sup>38</sup> Sin embargo, en los últimos años se han descrito interesantes ligandos tetradentados que poseen uno o varios grupos C-dadores, principalmente arilo y NHC.<sup>49</sup> Estos ligandos se han utilizado en la preparación de complejos fosforescentes, esencialmente de

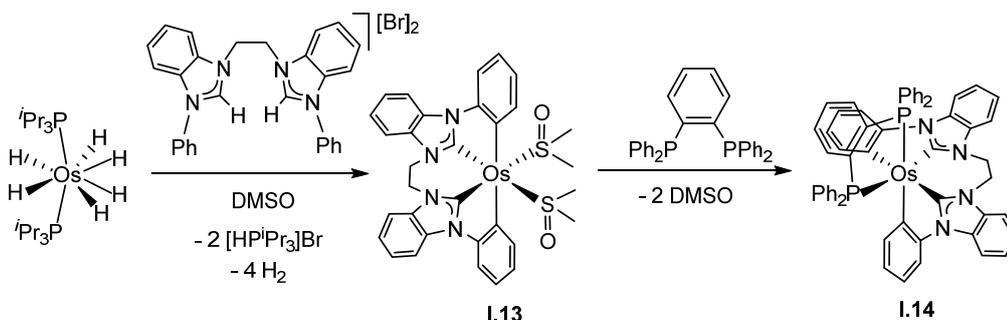
platino(II).<sup>36</sup> El diseño juicioso del ligando tetradentado ha permitido obtener emisores plano-cuadrados de platino(II) eficientes en todo el rango espectral (Figura I.4).



**Figura I.4.** Ejemplos del control de la longitud de onda de emisión en complejos de platino(II) con ligandos tetradentados. <sup>a</sup>En THF. <sup>b</sup>En 2-MeTHF

Los ligandos que se coordinan en un plano no son adecuados para generar emisores octaédricos de tipo [6tt+3b] o [6tt+4b], ya que dan lugar a estructuras de clase **I**. Por contra, se requieren ligandos que puedan adoptar geometrías de tipo **II** o **III**. Nuestro grupo de investigación preparó en 2016 el emisor de osmio(II) [6tt+4b] **I.14**, en el que el ligando 6tt es un *C,C',C',C'*-dador formado por dos fragmentos Ph-NHC ortometalados conectados mediante un espaciador etileno (Esquema I.5).<sup>50</sup> El complejo hexahidruro OsH<sub>6</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> promueve la metalación directa de las unidades benzimidazolio y la activación de los enlaces *orto*-CH de los sustituyentes fenilo del dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendibenzimidazolio, en dimetil sulfóxido. El intermedio bis(solvato) resultante, **I.13**, contiene el ligando 6tt en una disposición tipo **II**, con los dos grupos fenilo mutuamente *trans* y las dos unidades NHC mutuamente *cis*. La sustitución de las moléculas de dimetil sulfóxido por 1,2-bis-(difenilfosfino)benceno conduce al emisor naranja **I.14**, en el que el ligando 6tt presenta ahora una geometría de coordinación de tipo **III**, con los grupos fenilo mutuamente *cis*. El complejo relacionado de tipo [3b+3b+4b], Os{κ<sup>2</sup>-*C,C'*-(MeBzIm-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}(dppbz) (MeBzIm = *N*-metilbenzimidazolilideno; dppbz = 1,2-bis(difenilfosfino)benceno) con dos ligandos NHC ortometalados independientes, presenta la misma disposición de los átomos dadores

que **I.14** y también es un emisor naranja. Sin embargo, sus bandas de emisión se encuentran ligeramente desplazadas hacia el rojo y son más anchas que las de **I.14**, lo que sugiere que el conector entre las unidades NHC favorece las emisiones más estrechas y desplazadas hacia el azul.

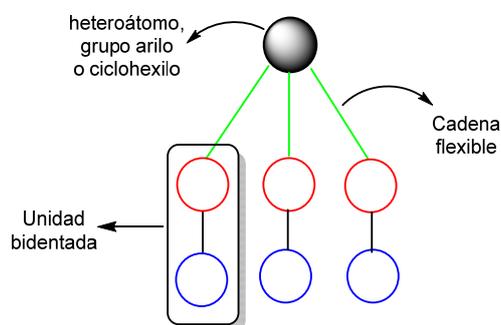


**Esquema I.5.** Preparación de un emisor de osmio(II) de tipo [6tt+4b].

Los ligandos hexadentados no se han empleado para prevenir los equilibrios de redistribución de ligandos en los complejos heterolépticos. No obstante, sí se han usado algunos ligandos tripodales con tres unidades bidentadas, de tipo arilpiridina, para promover la formación selectiva de isómeros faciales de complejos homolépticos de iridio(III) [9h];<sup>51</sup> especies encapsuladas formalmente relacionadas con los derivados [3b+3b+3b], tales como **I.1**. El conector entre las unidades bidentadas está formado por cadenas flexibles iguales e independientes unidas a un heteroátomo,<sup>51b</sup> un grupo arilo<sup>51a,c</sup> o una unidad ciclohexilo<sup>51d</sup> (Figura I.5). La síntesis de estos complejos se ha llevado a cabo mediante el tratamiento de los precursores metálicos  $\text{IrCl}_3$ <sup>51b,d</sup> o  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ <sup>51a,c</sup> con el proligando, en un disolvente de alto punto de ebullición.

Una posible estrategia para lograr emisores heterolépticos con ligandos hexadentados sería emplear precursores de ligandos con al menos una unidad bidentada diferente. Sin embargo, hasta esta Tesis no se conocía ningún ejemplo, probablemente, debido al formidable reto que supone sintetizar precursores de ligandos hexadentados con

dos o tres unidades bidentadas diferentes y coordinarlos al centro metálico de manera hexadentada.



**Figura I.5.** Estructura genérica de un ligando tripodal hexadentado.

### I.3. Objetivos de la tesis

Esta tesis se ha llevado a cabo en el marco de un proyecto de investigación financiado por la compañía *Universal Display Corporation* (UDC), que ha incluido mi contrato laboral como personal investigador de la Universidad de Zaragoza, a tiempo completo, durante los cuatro años que ha durado el desarrollo experimental. De acuerdo con la compañía, decidimos abordar la solución a los problemas planteados por los emisores fosforescentes heterolépticos de iridio(III), de las clases  $[3b+3b+3b']$  y  $[3b+3b'+3b'']$ , relacionados con su marcada tendencia a sufrir reacciones de isomerización, en la esfera de coordinación del metal, y a establecer equilibrios de redistribución de ligandos. Adoptamos como metodología la unión de los ligandos  $3b$  mediante enlazadores. En este contexto, nos propusimos: (i) el diseño y preparación de nuevas moléculas orgánicas que pudieran ser precursores de ligandos tetracoordinados  $6tt'$  con dos átomos C-dadores y dos átomos N-dadores y ligandos hexadentados  $9h$  con dos y tres unidades C,N-bidentadas diferentes; (ii) la coordinación de los proligandos a iridio para formar emisores fosforescentes de iridio(III); (iii) el estudio de las propiedades fotofísicas de los nuevos emisores y (iv) la fabricación de dispositivos OLED con los emisores más representativos de aquéllos descubiertos.

#### I.4. Estructura de la tesis

La memoria se encuentra dividida en cuatro capítulos. Cada capítulo describe la preparación de un proligando diferente, su coordinación a iridio(III) para generar los emisores fosforescentes y el estudio de las propiedades fotofísicas de los mismos. Estos capítulos constan de una breve introducción, una discusión de los resultados y las conclusiones parciales obtenidas de los hechos recogidos en el capítulo. A continuación se incluyen las conclusiones generales fruto del trabajo. Seguidamente, la parte experimental describe las técnicas, materiales y procedimientos utilizados para la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos, así como las metodologías usadas en los cálculos computacionales realizados. Posteriormente, se da la bibliografía más relevante relacionada con la memoria. Finalmente, se adjuntan los anexos con los datos fotofísicos experimentales más destacados, los resultados de los cálculos teóricos a nivel DFT de los emisores preparados y los espectros de RMN de todos los compuestos sintetizados.

El capítulo 1 describe la síntesis del proligando 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina. Su reacción con el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  da acceso a emisores fosforescentes verde-azulados y verdes del tipo  $[6\text{tt}' + 1\text{m} + 2\text{m}]$  y  $[6\text{tt}' + 3\text{b}]$ , en los que el ligando tetradentado  $6\text{tt}'$  puede verse como la unión de dos unidades C,N-bidentadas diferentes: 2-fenilpiridina y 2-bencilpiridina. Este capítulo demuestra la importancia de las condiciones de reacción en el proceso de coordinación del proligando, en particular del disolvente empleado.

El capítulo 2 detalla la preparación de 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina. Esta molécula orgánica resulta de la sustitución formal de la unidad fenilpiridina del proligando sintetizado en el capítulo anterior por un grupo fenilisoquinolina. Su coordinación a iridio(III) permite acceder a nuevos emisores fosforescentes rojos de tipo  $[6\text{tt}' + 1\text{m} + 2\text{m}]$  y  $[6\text{tt}' + 3\text{b}]$ . Se analiza el estereocontrol en la

formación de los isómeros tris(heterolépticos) [6tt'+3b] que resultan de ligandos 3b con dos átomos dadores diferentes. Además, el capítulo muestra las propiedades fotofísicas de los nuevos emisores, describe la fabricación de un dispositivo OLED con uno de los emisores preparados y analiza sus propiedades.

El capítulo 3 se inicia con la síntesis del proligando 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina. Esta molécula puede verse como una 2-fenilpiridina con dos sustituyentes 2-bencilpiridina, en los anillos fenilo y piridina, conectados a través del carbono bencílico, que posee además un sustituyente metilo. Su coordinación a iridio(III) ha generado el primer complejo fosforescente formalmente tris(heteroléptico) conteniendo un ligando hexadentado. Su formación tiene lugar mediante la coordinación de sus tres anillos piridilo y la activación de tres enlaces *orto*-C(sp<sup>2</sup>)-H de sus tres grupos arilo. El capítulo además demuestra la utilidad de este tipo de emisores en la fabricación de dispositivos OLED.

El capítulo 4 revela que la inserción de un grupo metileno entre la unidad 2-fenilpiridina y los átomos de carbono bencílicos de los grupos 2-bencilpiridina, de la molécula orgánica sintetizada en el capítulo 3, origina una asimetría en el proceso de activación de los enlaces C-H que permite acceder a complejos encapsulados, fosforescentes, de iridio(III) con un ligando hexacoordinado formado por tres unidades C,N-bidentadas diferentes, lo que da lugar a emisores de la clase [9h] verdaderamente tris(heterolépticos).



## **Capítulo 1**

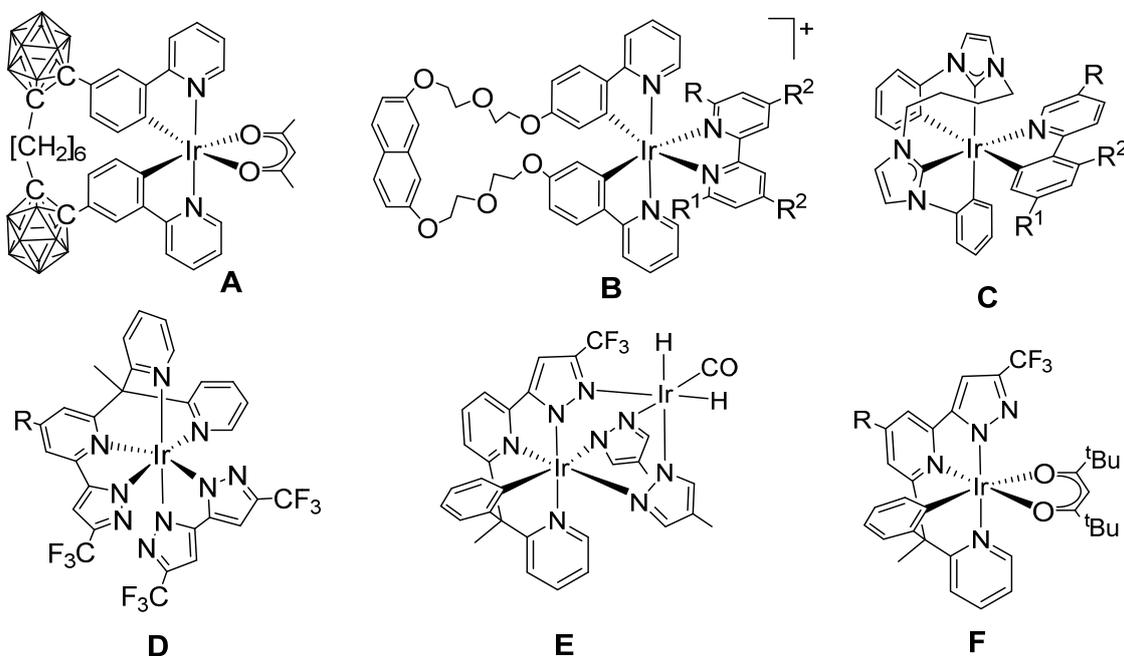
**Complejos fosforescentes de iridio(III) con un ligando  
tetradentado-*C,N,C',N'* dianiónico formado por  
unidades fenilpiridina y bencilpiridina ortometaladas**



## 1.1. Introducción

Los emisores de iridio(III) con ligandos tetradentados son menos comunes que aquéllos con ligandos mono-, bi- y tridentados. Las disposiciones macrocíclicas y acíclicas rígidas que proporcionan un esqueleto plano son las más utilizadas,<sup>52</sup> en cambio, las propiedades fotofísicas de los emisores de iridio(III) con ligandos no planos (Figura 1.1) han recibido escasa atención. Los ligandos tetradentados se pueden dividir en dos clases: los que tienen dos unidades bidentadas iguales (tt, ejemplos **A–C**) o aquéllos con dos unidades bidentadas diferentes (tt', ejemplos **D–F**). Se ha observado un aumento en la eficacia de la fosforescencia cuando los ortocarboranos de las posiciones 5 de ligandos 2-fenilpiridina ortometalados se unen mediante una cadena  $-(CH_2)_6-$  (complejo **A**).<sup>53</sup> El compuesto orgánico 2,7-bis(2-(2-(4-(piridin-2-il)-fenoxi)etoxi)etoxi)naftaleno se ha empleado para preparar los cationes **B**, con la finalidad de explorar su uso para la emisión de luz blanca.<sup>54</sup> Nuestro grupo de investigación ha utilizado yoduro de 1,1-difenil-3,3-butilendiimidazolio como precursor de un ligando tetradentado dianiónico  $C,C',C',C'$ -dador para preparar compuestos fosforescentes de tipo **C** [6tt+3b], que muestran emisiones azuladas o verdes con rendimientos cuánticos cercanos a la unidad.<sup>29</sup> Hung, Chou, Chi y colaboradores han sintetizado moléculas del tipo 2,2'-(1-(6-(1*H*-pirazol-5-il)piridin-2-il)etano-1,1-diil)dipiridina, que son precursoras de ligandos tetradentados  $N,N',N'',N''$  monoaniónicos (7tt') que estabilizan emisores azul celeste de tipo [7tt'+2b] (complejo **D**).<sup>19a</sup> El intercambio de una de las piridinas del precursor del ligando tetradentado por un grupo fenilo susceptible de sufrir una activación del enlace *orto*-CH conduce a la 2-(3-trifluorometil-1*H*-pirazol-5-il)-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina, que forma un ligando tetradentado dianiónico  $N,N',C,N''$ -dador 6tt'. Este ligando dianiónico puede usar el átomo de nitrógeno libre del grupo pirazolato para actuar como puente y así generar emisores verdes binucleares tipo **E** o puede formar especies

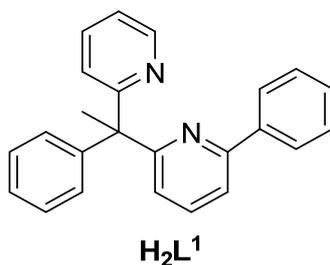
mononucleares emisores desde la región del verde hasta la región del rojo, dependiendo del sustituyente en el ligando tetradentado ( $R = H, ^t\text{Bu}, \text{CF}_3$ ), con un ligando auxiliar de tipo  $\beta$ -dicetonato (complejos **F**).<sup>19b,c</sup>



**Figura 1.1.** Emisores de iridio(III) con ligandos tetradentados no-planos.

Los emisores de iridio(III) más comunes contienen dos ligandos arilpiridina ortometalados y un grupo acetilacetonato. Estos emisores  $[3b+3b+3b']$  se preparan generalmente mediante reacciones de los dímeros  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$  con una sal de acac.<sup>9,15c</sup> Una característica remarcable de estos complejos es la disposición mutuamente *trans* de los grupos piridilo en sus estructuras octaédricas, con la excepción de unos pocos complejos estabilizados por fenilpiridinas fluoradas ortometaladas.<sup>55</sup> Nuestro interés en preparar emisores de iridio(III) con una estructura más rígida que la de los complejos de tipo  $[3b+3b+3b']$ , nos ha llevado a diseñar el compuesto orgánico 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ). Esta molécula está formada por un resto 2-fenilpiridina y una piridina, que se unen por la posición *orto* de los anillos piridínicos a un conector 1-feniletilideno (Figura 1.2). Nuestro propósito era usarlo como precursor de un ligando

tetradentado-*C,N,C',N'* dianiónico, que pudiera verse como la unión de dos unidades bidentadas 3b y 3b' diferentes, una 2-fenilpiridina y una 2-bencilpiridina ortometaladas.

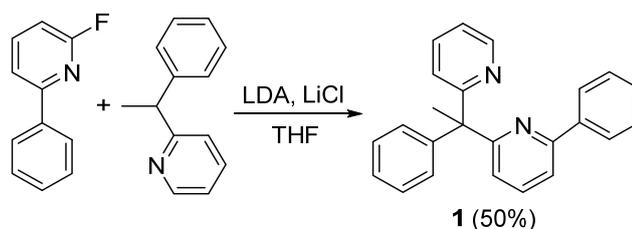


**Figura 1.2.** Precursor del ligando tetradentado usado en este capítulo.

El estudio de las reacciones de esta dipiridina con el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  en diferentes disolventes, nos ha llevado al descubrimiento de nuevos emisores fosforescentes de las clases  $[6\text{tt}' + 1\text{m} + 2\text{m}]$  y  $[6\text{tt}' + 3\text{b}]$ . Este capítulo describe la preparación y el estudio de las propiedades fotofísicas de nuevos compuestos fosforescentes de iridio(III) con un ligando tetradentado-*C,N,C',N'*, que se coordina a través de dos unidades piridina y dos grupos fenilo ortometalados.

## 1.2. Preparación de 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina

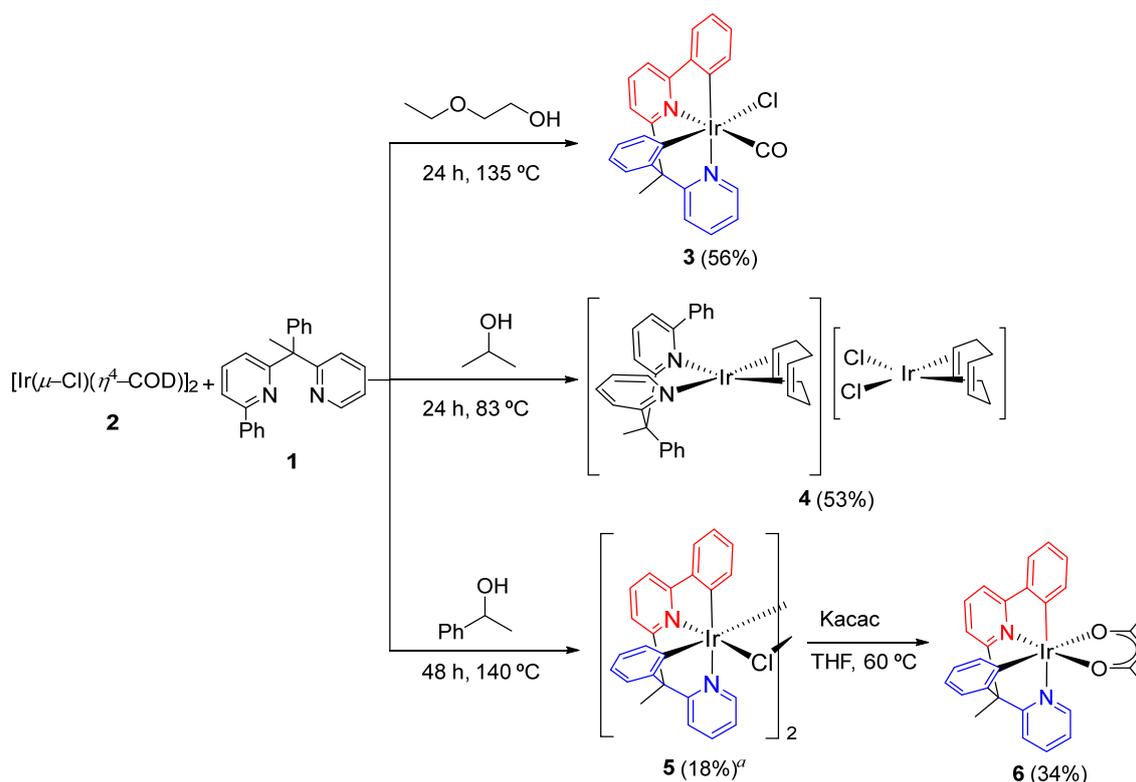
Este compuesto se preparó como un sólido blanco con un rendimiento del 50% mediante una sustitución nucleofílica aromática del sustituyente fluoruro de 2-fluoro-6-fenilpiridina por el anión 1-fenil-1-(piridin-2-il)etan-1-uro, resultante de la desprotonación del átomo C(sp<sup>3</sup>) terciario de 2-(1-feniletil)piridina (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1.** Preparación del proligando **1**.

### 1.3. Coordinación del proligando 1 a iridio

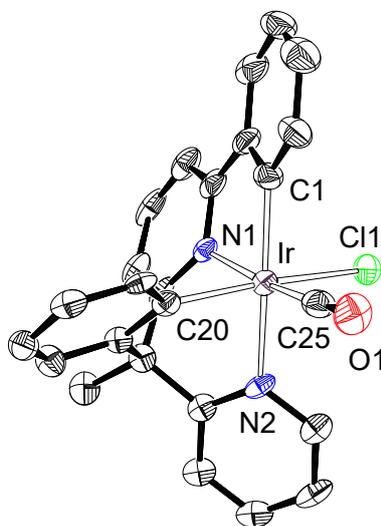
Una vez obtenido el precursor orgánico, investigamos su coordinación a iridio(III). Para empezar, nos inspiramos en el procedimiento utilizado para preparar emisores [3b+3b+3b']. Así, intentamos obtener un dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6\text{tt}')_2]$  mediante el procedimiento comúnmente empleado para generar los dímeros  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3\text{b})_2]_2$ , es decir, mediante el tratamiento del complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  (**2**) con el cromóforo, en 2-etoxietanol, a reflujo durante 24 h. Sin embargo, bajo estas condiciones, la reacción de **2** con **1** condujo al derivado carbonilo  $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^1)\text{Cl}(\text{CO})]$  (**3**), que se obtuvo como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 59% (Esquema 1.2).



<sup>a</sup> aislado de una mezcla que contiene al menos 34% de **5**

**Esquema 1.2.** Preparación de los complejos **3–6**, incluyendo los rendimientos aislados respecto a **2**.

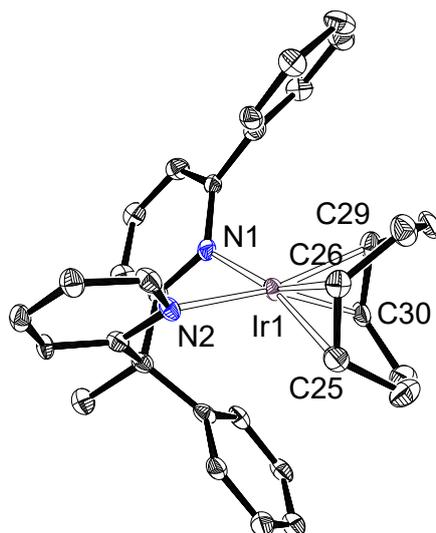
El complejo **3** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La figura I.3 muestra una vista de la molécula. La estructura demuestra la coordinación de ambas piridinas, la activación del enlace *orto*-CH de ambos grupos fenilo y la presencia del ligando carbonilo. Además, revela una disposición mutuamente *cis* de los grupos piridina ( $N(1)-Ir-N(2) = 89.5(2)^\circ$ ), que contrasta con la observada en los complejos emisores de iridio(III) con dos 2-arilpiridinas ortometaladas. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de iridio se puede describir como un octaedro distorsionado con el grupo fenilo metalado del resto 2-fenilpiridina en la posición *trans* con respecto al otro anillo de piridina ( $C(1)-Ir-N(2) = 167.2(3)^\circ$ ). En el plano perpendicular, el grupo fenilo metalado unido al átomo  $C(sp^3)$  está situado *trans* al anión cloruro ( $C(20)-Ir-Cl(1) = 168.8(2)^\circ$ ), mientras que el ligando carbonilo se encuentra *trans* al anillo de piridina de la unidad de 2-fenilpiridina ( $C(25)-Ir-N(1) = 171.6(3)^\circ$ ). De acuerdo con la presencia del grupo



**Figura 1.3.** Diagrama ORTEP del complejo **3** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados:  $Ir-C(1) = 2.018(8)$ ,  $Ir-C(20) = 2.031(7)$ ,  $Ir-C(25) = 1.858(9)$ ,  $Ir-N(1) = 2.042(6)$ ,  $Ir-N(2) = 2.144(6)$ ,  $Ir-Cl(1) = 2.4534(19)$ ;  $C(1)-Ir-N(2) = 167.2(3)$ ,  $C(25)-Ir-N(1) = 171.6(3)$ ,  $C(20)-Ir-Cl(1) = 168.8(2)$ ,  $N(1)-Ir-N(2) = 89.5(2)$ ,  $C(1)-Ir-C(20) = 98.7(3)$ .

carbonilo, el espectro infrarrojo de **3** contiene una banda de absorción a  $2011\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en diclorometano- $d_2$ , muestra una resonancia a 172.4 ppm (Figura AI.15).

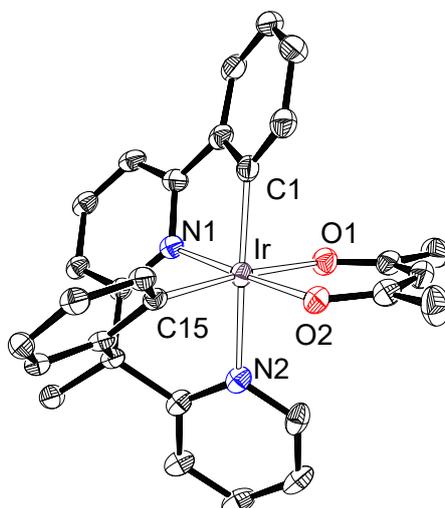
La fuente del ligando carbonilo de **3** es el disolvente de la reacción. Es bien conocida la capacidad del iridio y otros metales del grupo del platino para promover la deshidrogenación de alcoholes primarios a los aldehídos correspondientes,<sup>56</sup> que experimentan una descarbonilación promovida por el metal, para producir derivados carbonilo.<sup>57</sup> Para evitar la carbonilación del centro metálico, cambiamos el 2-etoxietanol por un alcohol secundario como 2-propanol y repetimos la reacción con el nuevo disolvente a reflujo. En este caso, tampoco se obtuvo el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6\text{tt}')_2]$  deseado, sino que precipitó la sal naranja  $[\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})(\kappa^2\text{-}N,N'\text{-H}_2\text{L}^1)][\text{IrCl}_2(\eta^4\text{-COD})]$  (**4**) con un rendimiento del 53%. El nuevo compuesto se caracterizó también mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.4 muestra la estructura del catión, que presenta la esperada disposición plano-cuadrada de ligandos alrededor de un centro  $d^8$ , con la dipiridina actuando como quelato ( $N(1)\text{-Ir-N}(2) = 81.00(17)^\circ$ ). Los enlaces olefínicos coordinados, que tienen longitudes de  $1.410(8)\text{ \AA}$  (C(25)–C(26)) y  $1.390(8)\text{ \AA}$  (C(29)–C(30)), son más largos que los enlaces C=C en la diolefina libre ( $1.34\text{ \AA}$ ),<sup>58</sup> como se esperaba, de acuerdo con el modelo habitual de enlace de Dewar-Chatt-Duncanson. En diclorometano, la dipiridina intercambia su posición entre las unidades  $\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$  del catión y el anión, incluso a 193 K. El proceso parece tener lugar mediante la disociación de la dipiridina y la subsiguiente coordinación al otro centro metálico, según los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de la sal, que muestran señales características de **2** y del ligando libre, además de resonancias muy anchas (Figura AI.16).



**Figura 1.4.** Diagrama ORTEP del catión de **4** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.137(5), Ir(1)–N(2) = 2.107(4), Ir(1)–C(25) = 2.134(6), Ir(1)–C(26) = 2.125(6), Ir(1)–C(29) = 2.144(6), Ir(1)–C(30) = 2.137(6), C(25)–C(26) = 1.410(8), C(29)–C(30) = 1.390(8); N(2)–Ir(1)–N(1) = 81.00(17).

La formación de **4** revela que la temperatura de reflujo de 2-propanol (83 °C) no es suficiente para que se produzca la activación del enlace *orto*-CH de los grupos fenilo del cromóforo. Por este motivo, volvimos a llevar a cabo la reacción usando ahora como disolvente 1-feniletanol, otro alcohol secundario, pero esta vez con un punto de ebullición más alto (204 °C). Así, el calentamiento de **2** con **1** en 1-feniletanol, a 140 °C durante 48 h, dio lugar a una mezcla compleja. Su posterior tratamiento con diclorometano produjo un sólido naranja (18%), que afortunadamente correspondió al dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^1)]_2$  (**5**), de acuerdo con su análisis elemental y con el espectro de masas MALDI-TOF ( $m/z$   $[\text{M}/2]^+$ : 562.0). Este resultado nos animó a tratar directamente la mezcla de reacción con K(acac) en THF, a 60 °C durante 90 min. Después de la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice, se obtuvo el complejo deseado  $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^1)(\text{acac})$  (**6**) como un sólido amarillo, con un rendimiento aislado del 34% respecto a **2**. La formación de **6** se confirmó

por análisis de difracción de rayos X. La figura 1.5 muestra que este complejo puede verse como un compuesto octaédrico de iridio(III) tris(heteroléptico), cuya esfera de coordinación está formada por tres unidades bidentadas diferentes, una 2-fenilpiridina ortometalada, una 2-bencilpiridina ortometalada y un acac. La estructura muestra la misma disposición del ligando tetradentado que en **3**, es decir, los grupos piridina mutuamente *cis* ( $\text{N}(1)\text{-Ir-N}(2) = 92.19(16)^\circ$ ) y el grupo fenilo de la fenilpiridina *trans* al átomo de nitrógeno de la bencilpiridina ( $\text{C}(1)\text{-Ir-N}(2) = 169.15(18)^\circ$ ). El poliedro de coordinación alrededor del átomo de iridio se completa con el ligando acac, que forma ángulos  $\text{O}(1)\text{-Ir-C}(15)$  y  $\text{O}(2)\text{-Ir-N}(1)$  de  $172.22(16)^\circ$  y  $175.98(15)^\circ$ , respectivamente.

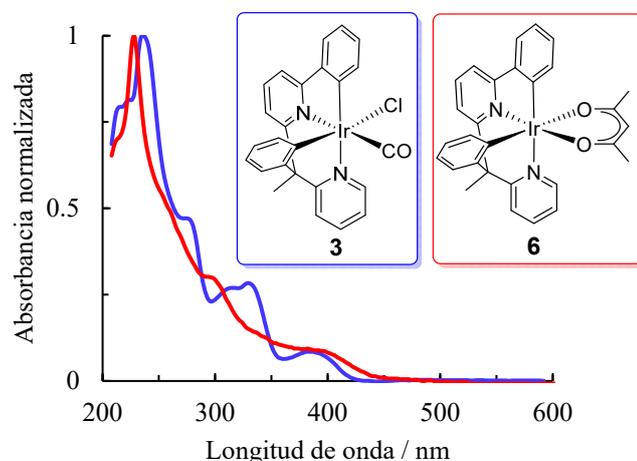


**Figura 1.5.** Diagrama ORTEP del complejo **6** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados: Ir–C(1) 1.996(5), Ir–C(15) 1.991(5), Ir–N(1) 1.976(4), Ir–N(2) 2.110(4), Ir–O(1) 2.148(4), Ir–O(2) 2.058(4); C(1)–Ir–N(2) 169.15(18), N(1)–Ir–O(2) 175.98(15), C(15)–Ir–O(1) 172.22(16), N(1)–Ir–N(2) 92.19(16), C(1)–Ir–C(15) 101.63(19).

#### 1.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos **3** y **6**

Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) de estos compuestos en disoluciones  $1 \times 10^{-4}$  M en 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) se muestran en la figura

1.6, mientras que la figura AI.1 muestra también los espectros UV-Vis calculados de **3** y **6**. La tabla 1.1 recoge una selección de los datos de absorción junto con las energías de



**Figura 1.6.** Espectros de absorción UV-Vis normalizados de **3** y **6** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) a 298 K.

**Tabla 1.1.** Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **3** y **6** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

$\lambda_{\text{exp}}^a$ (nm)	$\epsilon^a$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Energía de excitación $b$ (nm)	Fuerza del oscilador, $f^b$	Transición	Carácter de la transición $b$
<b>Complejo 3</b>					
				HOMO $\rightarrow$ LUMO+9 (19%)	$6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'+2\text{m}$
236	12160	232	0.0891	HOMO-4 $\rightarrow$ LLUMO+3 (14%), HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	$6\text{tt}'+1\text{m} \rightarrow 6\text{tt}'+2\text{m}$
274	5730	273	0.0237	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (79%)	$6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'+2\text{m}$
316	3280	312	0.0702	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (66%)	$6\text{tt}'+1\text{m} \rightarrow 6\text{tt}'$
330	3440	329	0.0258	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (93%)	$\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
384	1030	385 ( $\text{S}_1$ )	0.0249	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	$\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
476	40	443 ( $\text{T}_1$ )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (53%)	$\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
<b>Complejo 6</b>					
228	5730	239	0.0159	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+4 (41%)	$6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
258	2880	259	0.1275	HOMO $\rightarrow$ LUMO+7 (55%)	$\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
294	1730	298	0.175	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (48%)	$6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
344	730	363	0.0481	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (86%)	$\text{Ir}+6\text{tt}'+3\text{b} \rightarrow 6\text{tt}'$
408	400	426 ( $\text{S}_1$ )	0.0145	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)	$\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$
462	40	476 ( $\text{T}_1$ )	0	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (52%) HOMO $\rightarrow$ LUMO (27%)	$\text{Ir}+6\text{tt}'+3\text{b} \rightarrow 6\text{tt}'$ $\text{Ir}+6\text{tt}' \rightarrow 6\text{tt}'$

<sup>a</sup>en 2-MeTHF. <sup>b</sup>Obtenido mediante cálculos TD-DFT en THF.

excitación verticales calculadas, así como el carácter de las principales transiciones de los espectros UV-Vis. Para ambos complejos, las absorciones principales se pueden clasificar en tres zonas < 320 nm, 320–430 nm y > 430 nm. Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) dependiente del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G\*\*, en THF como disolvente) indican que las absorciones muy intensas de la región de más alta energía se deben a transiciones  $^1\pi-\pi^*$  intraligando e interligando, mientras que aquellas menos intensas entre 320–430 nm se deben a transiciones permitidas por el espín de transferencia de carga del iridio al ligando tetradentado 6tt' ( $^1\text{MLCT}$ ) junto con transiciones del ligando 6tt' a 6tt' (ILCT, para **3** y **6**) y del ligando acac a 6tt' (LLCT, para **6**) (Tabla 1.1 y Tablas AI.1 y AI.2). Las colas de absorción posteriores a 430 nm corresponden a transiciones  $^3\text{MLCT}$ , formalmente no permitidas por el espín, que son producidas por el fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio con alguna contribución de las transiciones  $^3\pi-\pi^*$ . El anexo I contiene una representación de los orbitales de **3** y **6** (Figuras AI.2 y AI.3) y las energías y análisis de población de los mismos (Tablas AI.3 y AI.4). En ambos complejos, el HOMO se encuentra distribuido entre el iridio (33% (**3**), 44%(**6**)), la fenilpiridina (42% (**3**), 26% (**6**)) y el fenilo del grupo bencilo (19% (**3**), 22% (**6**)), mientras que el LUMO se centra en la fenilpiridina (74% (**3**), 67% (**6**)) y en la piridina del grupo bencilpiridina (12% (**3**), 14% (**6**)).

Las propiedades redox de los nuevos emisores se estudiaron mediante voltametría cíclica, con el fin de obtener más información sobre sus orbitales moleculares. Los experimentos se realizaron en disolución de acetonitrilo, bajo atmósfera de argón, utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte (0.1 M). La tabla 1.2 recoge los potenciales medidos, referenciados frente al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , mientras que la figura AI.5 muestra los correspondientes voltamogramas. El complejo **3** exhibe una oxidación irreversible a 1.11 V, mientras que el complejo **6** presenta una oxidación cuasi reversible a 0.42 V. Sin

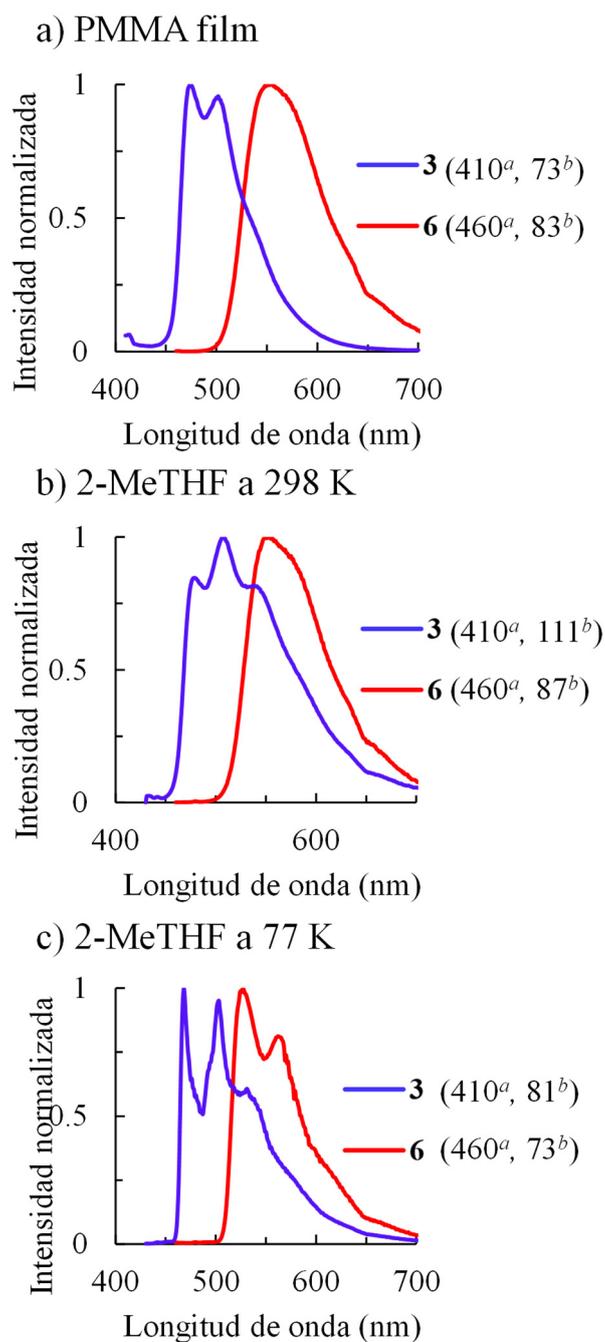
embargo, no se observaron picos de reducción dentro de la ventana de acetonitrilo, entre -2.9 y 1.7 V, para ninguno de los compuestos. Los niveles de energía HOMO obtenidos experimentalmente a partir de los respectivos potenciales de oxidación son comparables con los valores estimados mediante cálculos DFT: -5.91 frente a -5.71 eV para **3** y -5.22 frente a -5.05 eV para **6**. El menor potencial de oxidación de **6** es consistente con su nivel de energía HOMO más alto. Las diferencias de energía HOMO-LUMO (HLG) calculadas son 3.98 eV para **3** y 3.71 eV para **6**. Esta última es similar a la separación HOMO-LUMO encontrada para los complejos Ir{ $\kappa^2$ -C,N-[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R-py]}{ $\kappa^2$ -C,N-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-py]}(acac) (R = Br, Me o Ph)<sup>15d</sup> e Ir{ $\kappa^2$ -C,C-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-ImMe]}{ $\kappa^2$ -C,N-[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>-py]}(acac) (ImMe = N-metilimidazolilideno; R = H o F),<sup>16</sup> que muestran oxidaciones similares en el rango de 0.36 a 0.51 V y no muestran picos de reducción.

**Tabla 1.2.** Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **3** y **6**.

Complejo	$E^{\text{ox } a}$ (V)	obs (eV)		calcd (eV) <sup>b</sup>	
		HOMO <sup>c</sup>	HOMO	LUMO	HLG <sup>d</sup>
<b>3</b>	1.1 <sup>e</sup>	-5.91	-5.71	-1.73	3.98
<b>6</b>	0.42 <sup>f</sup>	-5.22	-5.05	-1.34	3.71

<sup>a</sup>Medido en disoluciones de acetonitrilo (1 x 10<sup>-3</sup> M) / Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) vs Fc/Fc<sup>+</sup> a 0.1 V/s, a temperatura ambiente. <sup>b</sup>Valores obtenidos de cálculos DFT. <sup>c</sup>HOMO = -(E<sup>ox</sup> vs Fc/Fc<sup>+</sup> + 4.8) eV. <sup>d</sup>HLG = LUMO - HOMO. <sup>e</sup>Potencial anódico. <sup>f</sup>E<sup>ox</sup><sub>1/2</sub>

Los complejos **3** y **6** son emisores fosforescentes bajo fotoexcitación, en polimetilmetacrilato (PMMA) dopado al 5% en peso a temperatura ambiente y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K (Figura 1.7, Tabla 1.3 y Figuras AI.6–AI.11). El complejo **3** emite en la región del azul-verde (468–508 nm), mientras que **6** emite en la región del verde (527–562 nm). Esta diferencia está de acuerdo con la separación HOMO-LUMO obtenida mediante cálculos DFT, menor para **6** que para **3**. Los espectros



**Figura 1.7.** Espectro de emisión de los complejos **3** y **6**. <sup>a</sup> $\lambda_{exc}$  / nm; <sup>b</sup> fwhm / nm.

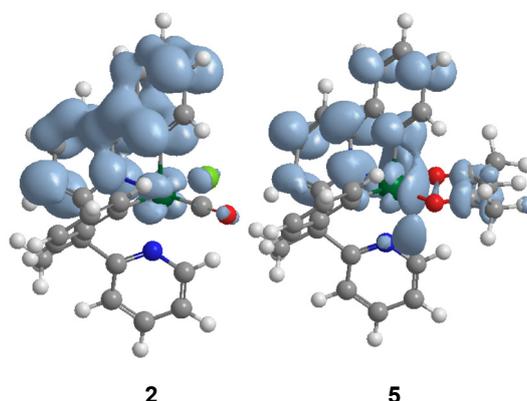
de emisión de **6** a temperatura ambiente muestran bandas anchas, mientras que los de **3** exhiben estructuras vibrónicas como se puede apreciar en las figuras 1.7a y 1.7b. Los espectros en 2-MeTHF a 77 K de ambos compuestos muestran estructuras finas vibrónicas. De acuerdo con las figuras 1.7b y 1.7c y con la distribución de la densidad de

**Tabla 1.3.** Datos de emisión para los complejos **3** y **6**.

Complejo	calc $\lambda_{em}$ (nm)	Medio ( $T$ , K)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\Phi$	$k_r^a$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}^b$ ( $s^{-1}$ )	$k_r/k_{nr}$
<b>3</b>	484	PMMA (298)	474, 502	1.1	0.87	$7.6 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	6.9
		2-MeTHF (298)	478, 508, 541	2.0	0.54	$2.7 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$	1.2
		2-MeTHF (77)	468, 503, 534 (sh)	2.9				
<b>6</b>	526	PMMA (298)	551	2.2	0.71	$3.3 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	2.4
		2-MeTHF (298)	552	2.3	0.66	$2.8 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	2.0
		2-MeTHF (77)	527, 562	4.5				

$$^a k_r = \Phi/\tau. \quad ^b k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau.$$

espín, calculada para el estado excitado  $T_1$  de estos complejos en sus geometrías de mínima energía (Figura 1.8), parece que el complejo **3** tiene un estado dominante  $^3LC$  centrado en el ligando, mientras que en el complejo **6** se da una competencia entre estados excitados centrados en el ligando ( $^3LC$ ) y de transferencia de carga del metal al ligando ( $^3MLCT$ ). Las emisiones se pueden atribuir a estados excitados  $T_1$ , que se originan principalmente mediante transiciones de transferencia de carga HOMO  $\rightarrow$  LUMO (**3**) y HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO y HOMO  $\rightarrow$  LUMO (**6**). De acuerdo con esto, se observa buena concordancia entre las longitudes de onda de los máximos de emisión experimentales y aquéllas calculadas mediante la diferencia de energía entre los estados optimizados  $T_1$  y  $S_0$ , en tetrahidrofurano (Tabla 1.3).

**Figura 1.8.** Distribuciones de densidad de espín del estado excitado  $T_1$  optimizados para los complejos **3** y **6** (valor de contorno 0.002 a.u.).

Los tiempos de vida son cortos y similares, situándose entre 1.1–4.5  $\mu\text{s}$  para ambos emisores. A temperatura ambiente, el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) de **3** en film de PMMA (0.87) es significativamente mayor que en disolución de 2-MeTHF (0.54); en consecuencia, la relación entre las constantes de velocidad radiativa ( $k_r$ ) y no radiativa ( $k_{nr}$ ) es más de 5 veces mayor en film que en disolución. Sin embargo, el complejo **6** muestra eficiencias similares en ambos medios (0.71 frente a 0.66) y, consecuentemente, ratios similares entre las constantes de velocidad. La longitud de onda de emisión de **6** (552 nm) sufre un desplazamiento batocrómico con respecto a la del complejo relacionado  $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}_2(\text{acac})$  (516 nm),<sup>9a</sup> que posee dos ligandos fenilpiridina ortometalados con los grupos piridina en *trans*.

### 1.5. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo ha revelado que el nuevo precursor orgánico 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina (**1**) permite acceder a complejos de iridio(III) del tipo  $[\text{6tt}^+1\text{m}+2\text{m}]$  y  $[\text{6tt}^+3\text{b}]$ , que son emisores eficientes en la región verde azulada y verde. Se preparan a partir del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  ajustando cuidadosamente las condiciones de reacción, en particular el disolvente, ya que los alcoholes primarios carbonilan el centro metálico y los secundarios deben de tener un punto de ebullición alto para promover la activación del enlace *orto*-CH de los grupos fenilo del proligando. El ligando diseñado impone una disposición mutuamente *cis* entre las dos unidades de piridina alrededor del centro metálico, lo que contrasta con lo que se observa generalmente para los compuestos que contienen dos ligandos 2-arilpiridina ortometalados. Los nuevos emisores poseen tiempos de vida cortos (1.1–4.5  $\mu\text{s}$ ) y rendimientos cuánticos altos (0.87–0.54), especialmente en PMMA (0.87 y 0.71).

## Capítulo 2

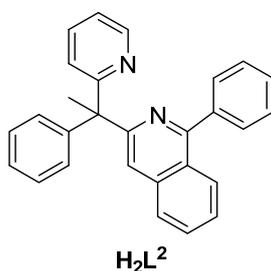
**Complejos fosforescentes de iridio(III) con un ligando tetradentado-*C,N,C',N'* dianiónico formado por unidades fenilisoquinolina y bencilpiridina ortometaladas**



## 2.1. Introducción

El complejo **6**, descrito en el capítulo anterior, se puede ver como un complejo emisor de iridio(III) tris(heteroléptico), ya que su esfera de coordinación está formada por tres unidades bidentadas diferentes, una 2-fenilpiridina ortometalada, otra de tipo 2-bencilpiridina ortometalada y un grupo acac. En este complejo, el LUMO está centrado principalmente en el grupo piridilo de la unidad 2-fenilpiridina, mientras que el HOMO-1 y HOMO se extienden sobre el metal, ambos grupos fenilo ortometalados y, en menor medida, sobre el grupo acac. La emisión verde se ha atribuido a un estado excitado  $T_1$ , originado principalmente por una mezcla de transiciones de transferencia de carga del HOMO-1 al LUMO y del HOMO al LUMO. Por lo tanto, con el fin de modificar la longitud de onda de emisión, se podrían llevar a cabo dos acciones diferentes: introducir sustituyentes en los grupos fenilo o reemplazar el grupo piridilo de la unidad 2-fenilpiridina por otro heterociclo. En este contexto, se debe mencionar que la presencia de sustituyentes fluoruro en el grupo fenilo de una 2-fenilpiridina ortometalada produce un desplazamiento de la emisión hacia el azul, respecto al cromóforo sin sustituyentes,<sup>11,29</sup> aunque su uso está limitado debido a problemas relacionados con la deshalogenación parcial de los grupos fenilo durante la evaporación térmica y/o durante el funcionamiento del OLED.<sup>5f,59</sup> Por el contrario, incrementar la conjugación del heterociclo fusionando anillos aromáticos produce un desplazamiento hacia el rojo.<sup>12</sup> De acuerdo con esto, decidimos reemplazar la unidad fenilpiridina del ligando tetradentado del complejo **6** por un grupo fenilisoquinolina, con el propósito de preparar emisores en la región del rojo, con una rigidez estructural similar a la de **6**. Además, deseábamos estudiar: cómo la rigidez del ligando tetradentado predetermina la estereoquímica de los compuestos [6tt'+3b], cuando se usa un grupo 2-arilpiridina ortometalado como ligando 3b; qué isómeros se pueden obtener y en qué condiciones experimentales.

Este capítulo describe la preparación de una nueva molécula orgánica, 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina ( $H_2L^2$ , Figura 2.1). Describe su coordinación a iridio, para generar un nuevo ligando dianiónico tetradentado- $C,N,C',N'$  ( $6tt'$ ). Analiza el estereocontrol en la formación de los isómeros [ $6tt'+3b$ ], cuando se usa un ligando de tipo 2-arilpiridina como unidad 3b. Describe el estudio de las propiedades fotofísicas de los nuevos complejos. Y, finalmente, demuestra la potencialidad práctica de esta clase de emisores, fabricando un dispositivo OLED basado en uno de ellos.

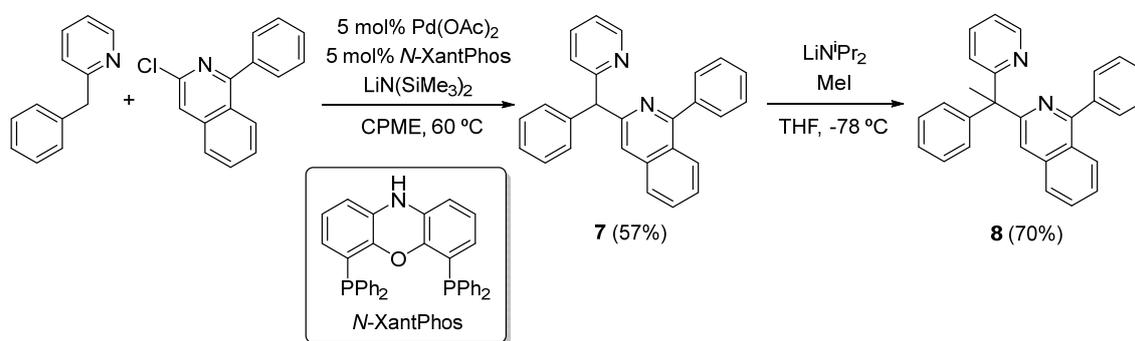


**Figura 2.1.** Precursor del ligando tetradentado usado en el capítulo 2.

## 2.2. Preparación de 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina

Esta molécula se sintetizó siguiendo los pasos que se muestran en el esquema 2.1. Inicialmente realizamos una reacción de *acoplamiento cruzado desprotonativo*,<sup>60</sup> entre 3-cloro-1-fenilisoquinolina y 2-bencilpiridina, catalizada por Pd(*N*-XantPhos), en presencia de LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y usando ciclopentil metil éter (CPME) como disolvente. La reacción dio 1-fenil-3-(fenil(piridin-2-il)metil)isoquinolina (**7**), que se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 57%. Este procedimiento se había utilizado satisfactoriamente para una variedad de haluros de arilo y sustratos con enlaces C(sp<sup>3</sup>)-H débilmente ácidos, incluyendo diarilmetanos,<sup>61</sup> alilbencenos,<sup>62</sup> sulfóxidos,<sup>63</sup> sulfonas,<sup>64</sup> amidas,<sup>65</sup> óxidos de fosfina bencílicos<sup>66</sup> y complejos  $\eta^6$ -areno de cromo derivados de tolueno y aminas bencílicas.<sup>67</sup> Además, había proporcionado un acceso rápido a una variedad de triarilmetanos con actividades biológicas interesantes.<sup>68</sup> Una vez llevado a cabo el

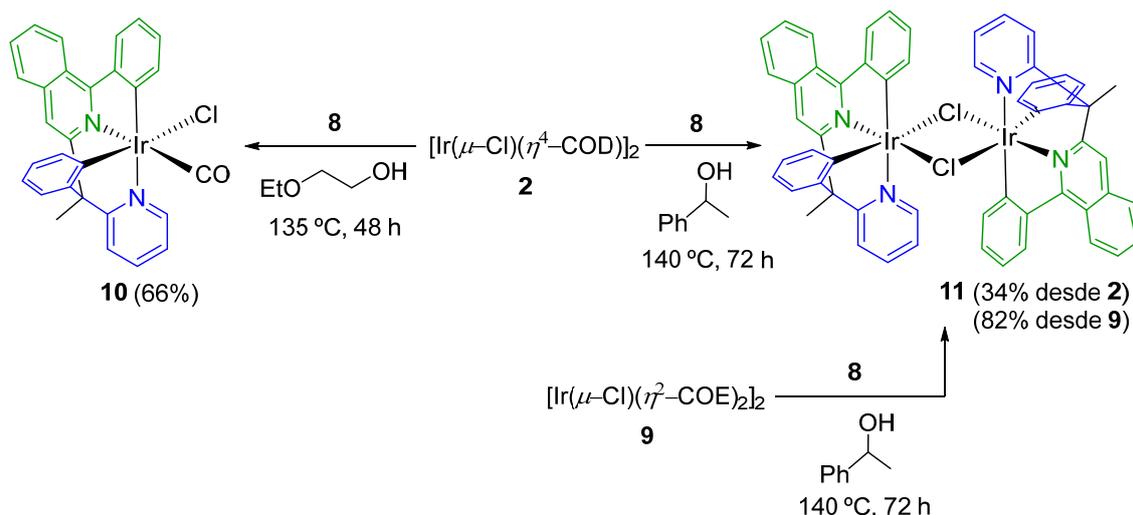
acoplamiento, se sustituyó el átomo de hidrógeno unido al C(sp<sup>3</sup>) por un grupo metilo, con el fin de evitar la formación de radicales tipo tritilo. El procedimiento implicó su extracción con diisopropilamido de litio en THF a -78 °C y el posterior tratamiento del anión con yoduro de metilo. Después de la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice, se obtuvo la molécula orgánica 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina (**8**) como un sólido blanco con un 70% de rendimiento.



**Esquema 2.1.** Preparación del proligando **8**.

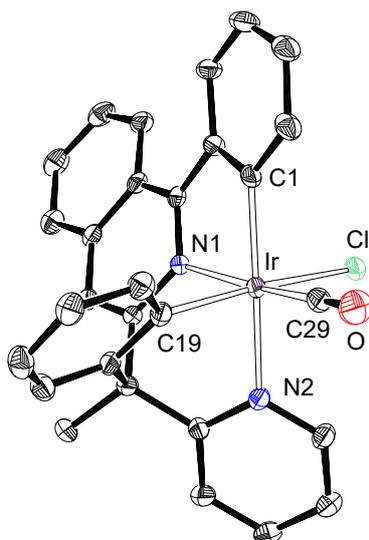
### 2.3. Coordinación del proligando **8** a iridio

Una vez sintetizada la molécula orgánica deseada, se estudió su coordinación a iridio con el propósito de preparar un dímero [Ir( $\mu$ -Cl)(6tt')<sub>2</sub>]. Este dímero debería servir como entrada a la química de los complejos de iridio(III) con un nuevo ligando tetradentado dianiónico. Con el fin de optimizar el procedimiento sintético, seleccionamos los dímeros [Ir( $\mu$ -Cl)( $\eta^4$ -COD)]<sub>2</sub> (**2**) y [Ir( $\mu$ -Cl)( $\eta^2$ -COE)]<sub>2</sub> (**9**) como precursores organometálicos y estudiamos sus reacciones con **8** en dos alcoholes diferentes: 2-etoxietanol, usado habitualmente para la preparación de los dímeros [Ir( $\mu$ -Cl)(3b)]<sub>2</sub>, y 1-feniletanol, utilizado en el capítulo anterior para la formación del dímero **5** (Esquema 2.2).



### Esquema 2.2. Preparación de los complejos **10** y **11**.

El tratamiento del complejo **2** con 1 equivalente de **8**, en 2-etoxietanol, a reflujo durante 48 h condujo al derivado carbonilo  $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C}, C'\text{-cis-N}, N'\text{-L}^2)\text{Cl}(\text{CO})$  (**10**), que se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 66% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La figura 2.2 demuestra la presencia del grupo carbonilo coordinado al centro de iridio y la generación del ligando tetradentado 6tt' como resultado de la coordinación del átomo de nitrógeno de ambos heterociclos del precursor orgánico y la activación de un enlace *orto*-CH de cada uno de los grupos fenilo. La molécula presenta una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de iridio, con el sustituyente fenilo del resto 1-fenilisoquinolina dispuesto *trans* al anillo piridilo del grupo 2-bencilpiridina ( $\text{C}(1)\text{-Ir-N}(2) = 168.31(13)^\circ$ ). El grupo carbonilo y el anión cloruro se encuentran en el plano perpendicular a la dirección  $\text{C}(1)\text{-Ir-N}(2)$  y están dispuestos *trans* a la unidad isoquinolina y el grupo fenilo restante, con ángulos  $\text{C}(29)\text{-Ir-N}(1)$  y  $\text{Cl-Ir-C}(19)$  de  $169.88(14)^\circ$  y  $170.53(10)^\circ$ , respectivamente. De acuerdo con la presencia del ligando carbonilo, el espectro IR del complejo **10** muestra una banda de absorción a  $2023\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu(\text{CO})$ , mientras que el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en diclorometano-*d*<sub>2</sub>, muestra un singlete a 172.6 ppm (Figura AII.47).

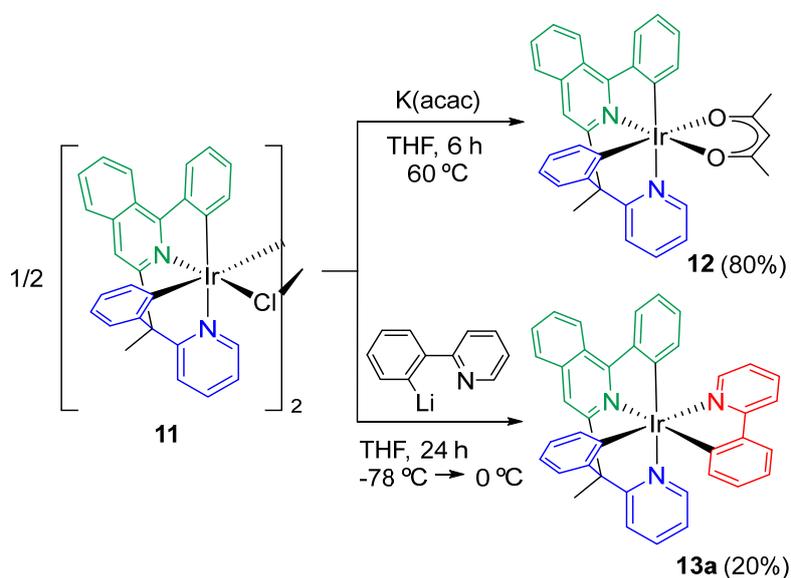


**Figura 2.2.** Diagrama ORTEP del complejo **10** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.012(4), Ir–C(19) = 2.035(3), Ir–C(29) = 1.849(4), Ir–N(1) = 2.054(3), Ir–N(2) = 2.124(3), Ir–Cl = 2.4651(9); C(1)–Ir–N(2) = 168.31(13), C(29)–Ir–N(1) = 169.88(14), Cl–Ir–C(19) = 170.53(10), N(1)–Ir–N(2), 91.72(11), C(1)–Ir–C(19) = 98.95(14).

La formación de **10** y su estructura están de acuerdo con las del complejo **3**, que se preparó bajo condiciones similares por reacción de **2** con la dipiridina **1**. En ambos casos, el ligando carbonilo proviene del disolvente de la reacción.<sup>56,57</sup> Con el fin de evitar la carbonilación del metal, llevamos a cabo la reacción en el alcohol secundario 1-feniletanol. La reacción de **2** con **8** en este alcohol, a 140 °C, durante 3 días da lugar a un sólido marrón, que de acuerdo con su espectro de masas MALDI-TOF ( $m/z$   $[M/2]^+$ : 612.2) y su análisis elemental, corresponde al dímero deseado  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^4\text{-cis-C,C}'\text{-cis-N,N}'\text{-L}^2)]_2$  (**11**). El rendimiento de la reacción es del 34%; sin embargo, mejora significativamente hasta un 82% cuando, bajo las mismas condiciones, se usa como precursor organometálico el dímero de iridio **9**, con la olefina cicloocteno, en lugar de **2** con la diolefina 1,5-ciclooctadieno.

## 2.4. Reacciones y complejos [6tt'+3b] que retienen la disposición del ligando tetradentado

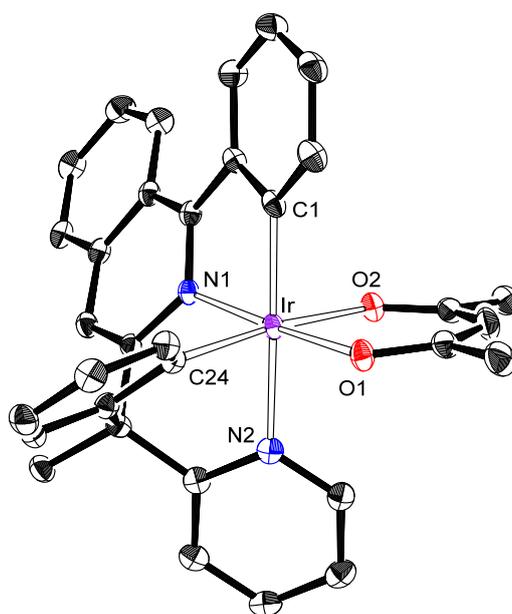
Una vez obtenido el compuesto de partida deseado,  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6\text{tt}')_2]$ , reemplazamos el anión cloruro de las unidades mononucleares de **11** por un ligando bidentado del tipo 3b. El propósito de esta sustitución era generar nuevas especies [6tt'+3b], que realmente serían [3b+3b'+3b''], ya que el ligando tetradentado 6tt' es ciertamente una unidad [3b+3b']. Para este propósito, seleccionamos K(acac) y Li[py-2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] como precursores del ligando 3b (Esquema 2.3).



**Esquema 2.3.** Preparación de los complejos **12** y **13a**.

El tratamiento del dímero **11** con K(acac), en THF, a 60 °C, durante 6 h conduce al derivado acetilacetonato  $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C}'\text{-cis-N,N}'\text{-L}^2)(\text{acac})$  (**12**), que se aisló como un sólido marrón rojizo con un rendimiento del 80%, después de su purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice. El complejo **12** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. Su estructura (Figura 2.3) muestra la misma disposición para los átomos dadores del ligando tetradentado que en el complejo **10** y es análoga a la del complejo relacionado **6**, con la unidad fenilisoquinolina ocupando la posición del grupo fenilpiridina de **6**. El poliedro alrededor del centro metálico se puede racionalizar como

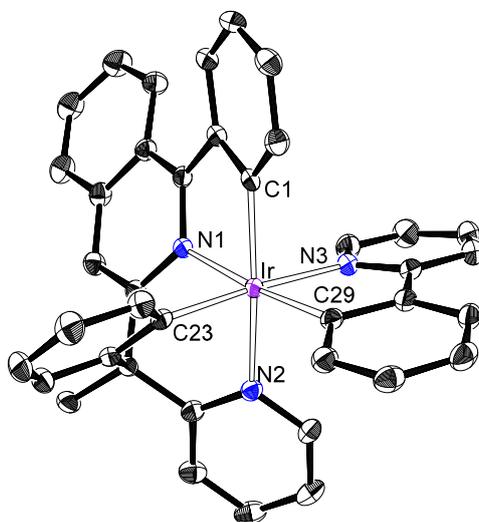
un octaedro distorsionado con el sustituyente fenilo de la unidad 2-fenilisoquinolina dispuesto *trans* al anillo piridilo de la unidad 2-bencilpiridina ( $C(1)-Ir-N(2) = 170.90(13)^\circ$ ), mientras el ligando acac se encuentra en el plano perpendicular con los átomos de oxígeno  $O(1)$  y  $O(2)$  situados *trans* al grupo isoquinolina ( $O(1)-Ir-N(1) = 174.77(11)^\circ$ ) y al grupo fenilo de la unidad bencílica ( $O(2)-Ir-C(24) = 172.29(13)^\circ$ ), respectivamente.



**Figura 2.3.** Diagrama ORTEP del complejo **12** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados:  $Ir-C(1) = 1.991(4)$ ,  $Ir-C(24) = 1.996(4)$ ,  $Ir-N(1) = 1.970(3)$ ,  $Ir-N(2) = 2.128(3)$ ,  $Ir-O(1) = 2.049(2)$ ,  $Ir-O(2) = 2.135(3)$ ;  $C(1)-Ir-N(2) = 170.90(13)$ ,  $O(1)-Ir-N(1) = 174.77(11)$ ,  $O(2)-Ir-C(24) = 172.29(13)$ .

El anión cloruro de las unidades mononucleares de **11** se puede reemplazar de manera similar por un ligando 2-fenilpiridina ortometalado. A diferencia del ligando acac, el grupo C,N-bidentado es asimétrico. Por tanto, manteniendo la disposición del ligando tetradentado, su coordinación puede dar lugar a dos isómeros diferentes: uno con los átomos de nitrógeno heterocíclicos en disposición facial (**13a**) y otro con estos átomos en disposición meridional (**13b**). En este último la unidad isoquinolina del ligando

tetradentado queda dispuesta *trans* al anillo piridilo del grupo bidentado. El tratamiento del dímero **11** con el derivado organolítico Li[py-2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], en THF, a temperatura ambiente, durante 24 h produce la sustitución esperada y da solamente uno de los posibles isómeros de Ir( $\kappa^4$ -*cis*-C,C'-*cis*-N,N'-L<sup>2</sup>){ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-py)} (**13**), de acuerdo con los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del sólido aislado (Figuras AII.50 y AII.51). Este sólido estaba formado por cristales rojos oscuros, adecuados para el análisis de difracción de rayos X, y se obtuvo con un rendimiento del 20% después de la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de alúmina neutra. La figura 2.4 muestra una vista de su estructura, que demuestra la disposición facial de los heterociclos nitrogenados, confirmando la formación de **13a**. Por tanto, el poliedro de coordinación alrededor del centro de iridio se puede describir como un octaedro distorsionado con el anillo piridilo del ligando 3b dispuesto *trans* al grupo fenilo de la unidad bencílica



**Figura 2.4.** Diagrama ORTEP del complejo **13a** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.005(3), Ir–C(23) = 2.023(3), Ir–C(29) = 2.032(3), Ir–N(1) = 2.067(2), Ir–N(2) = 2.110(2), Ir–N(3) = 2.110(2); N(1)–Ir–C(29) = 174.26(10), N(2)–Ir–C(1), 169.59(10) N(3)–Ir–C(23) = 175.77(10).

(N(3)–Ir–C(23) = 175.77(10)°), el anillo piridilo del resto 2-bencilpiridina situado en la posición *trans* respecto al sustituyente fenilo del heterociclo fusionado (N(2)–Ir–C(1) = 169.59(10)°) y este último en disposición *trans* al sustituyente fenilo del ligando 3b (N(1)–Ir–C(29) = 174.26(10)°).

La formación regioselectiva del isómero **13a** es destacable. Los emisores homolépticos de iridio(III) con los heterociclos nitrogenados en disposición facial son los más comunes, dado que esta disposición parece ser más estable que la meridional.<sup>11a,d,69</sup> Sin embargo, los emisores heterolépticos de la clase [3b+3b+3b'] con los heterociclos en disposición facial son muy escasos,<sup>11c,15a,70</sup> probablemente porque dichos heterociclos están ya en posición *trans* en los dímeros de partida, [Ir( $\mu$ -Cl)(3b)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, y las reacciones de estos dímeros ocurren con retención de la estereoquímica de los fragmentos mononucleares. Además, una vez que los emisores *mer*, cinéticamente favorecidos, se forman, la isomerización *mer-fac* tiene una energía de activación demasiado elevada. En este contexto, cabe señalar que los complejos hexacoordinados de iridio(III), diamagnéticos, muestran una alta energía de desdoblamiento octaédrico  $\Delta_0$ .<sup>71</sup> Por tanto, la energía de estabilización del campo del ligando hace a estos emisores inertes frente a los procesos iniciados mediante reacciones de disociación de ligandos. Hasta donde sabemos, los emisores heterolépticos [3b+3b'+3b''] estabilizados por tres unidades bidentadas diferentes basadas en heterociclos nitrogenados dispuestos *fac* son desconocidos hasta el momento.

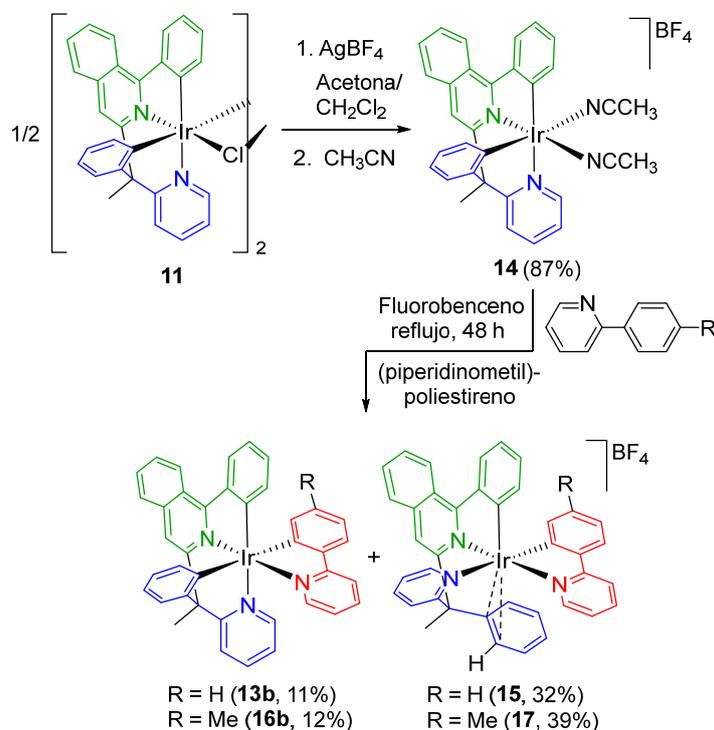
## 2.5. Intercambio de posición piridilo-bencilo en el ligando tetradentado

Nuestro grupo de investigación demostró en 2018 que el complejo solvato catiónico [Ir{ $\kappa^4$ -C,C',C',C'-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Im(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ImC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Im = imidazolilideno) facilita la activación heterolítica del enlace *orto*-CH del grupo fenilo de 2-arilpiridinas,

usando como base externa (piperidinometil)poliestireno. La activación conduce a los correspondientes emisores [6tt+3b]. Este catión bis(acetonitrilo) se preparó mediante la extracción del ligando yoduro del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-C,C',C',C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\}\}]_2$ , con una sal de plata, en acetona-diclorometano, seguida de la adición de acetonitrilo.<sup>29</sup> El éxito del procedimiento nos animó a extender la metodología a emisores [6tt'+3b] con ligandos tetradentados heterolépticos. El objetivo era comparar la estereoquímica de los compuestos formados con aquella obtenida a través del esquema 2.3.

El procedimiento usado para obtener el catión  $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C',C',C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\}\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ , partiendo de **11**, dio la sal  $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  (**14**). El nuevo complejo solvato se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 87%. La presencia de dos ligandos acetonitrilo inequivalentes en este catión está soportada por los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en diclorometano- $d_2$  (Figuras AII.56 y AII.57). El primero de ellos muestra dos singletes a 2.81 y 2.11 ppm, correspondientes a los grupos metilo, mientras que el segundo contiene dos singletes a 118.4 y 118.1 ppm, debidos a los átomos de carbono C(sp), y otros dos singletes a 4.7 y 3.5 ppm, correspondientes a los grupos metilo. Aunque el complejo **14** se puede considerar un análogo 6tt' del catión  $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C',C',C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\}\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ , ellos no muestran el mismo comportamiento (Esquema 2.4). El tratamiento de disoluciones de **14**, en fluorobenceno, con 1 equivalente de 2-fenilpiridina, en presencia de (piperidinometil)poliestireno, a reflujo, durante 48 h da una mezcla del isómero *mer*- $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^2)(\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)})]$  (**13b**) y la sal  $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C,N,N';}\eta^2\text{-C,C)HL}^2)\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}]\text{BF}_4$  (**15**). Bajo las mismas condiciones, el compuesto análogo 2-(*p*-tolil)piridina conduce a la mezcla de los derivados *p*-tolilo *mer*- $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^2)(\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)})]$  (**16b**) e  $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-$

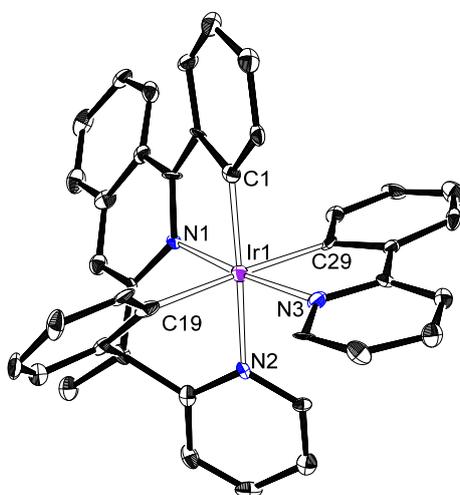
$C,N,N';\eta^2-C,C)HL^2)\{\kappa^2-C,N-(C_6H_3Me-py)\} ]BF_4$  (**17**). En ausencia de la base, usando 2-propanol a reflujo como disolvente, se formaron selectivamente las sales **15** y **17**.



**Esquema 2.4.** Preparación de los complejos **13b**, **14**, **15**, **16b** y **17**.

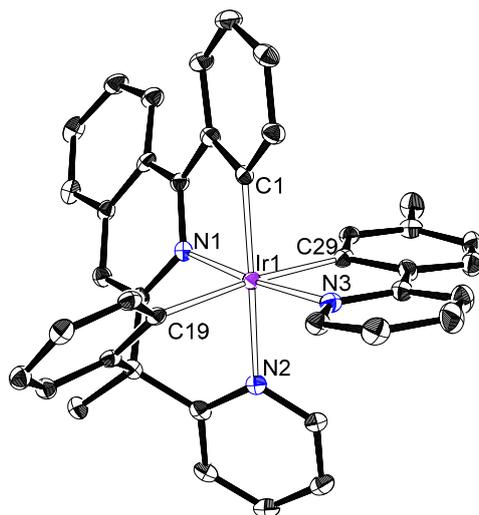
Los complejos neutros **13b** y **16b** se separaron de las respectivas sales mediante cromatografía en columna de alúmina básica, utilizando diclorometano como eluyente, y se aislaron como sólidos rojos oscuros con rendimientos del 11 y 12%, respectivamente. Ambos compuestos se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X. Sus estructuras demuestran la disposición meridional de los heterociclos nitrogenados. Además, prueban que la distribución de los átomos dadores del ligando tetradentado, en la esfera de coordinación del metal, no cambia con respecto a la disposición observada en **10**, **12** y **13a**. Las figuras 2.5 y 2.6 muestran una vista de una de las dos moléculas de **13b** y **16b**, químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes, que están presentes en las respectivas unidades asimétricas. Para ambos compuestos, el poliedro alrededor del centro de iridio se puede describir como un octaedro distorsionado con el

grupo piridilo del ligando **3b** dispuesto en posición *trans* al heterociclo de la unidad isoquinolina ( $\text{N}(1)\text{--Ir}(1)\text{--N}(3) = 175.0(3)$  y  $175.6(3)^\circ$  (**13b**),  $174.27(11)$  y  $175.49(10)^\circ$  (**16b**)), el grupo piridilo del fragmento 2-bencilpiridina situado en la posición *trans* respecto al sustituyente fenilo de la unidad isoquinolina ( $\text{N}(2)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 170.1(3)$  y  $171.1(3)^\circ$  (**13b**),  $171.28(12)$  y  $170.79(12)^\circ$  (**16b**)) y el fragmento fenilo del grupo bencilo dispuesto en posición *trans* al sustituyente fenilo del ligando **3b** ( $\text{C}(19)\text{--Ir}(1)\text{--C}(29) = 177.8(4)$  y  $178.9(3)^\circ$  (**13b**),  $173.84(12)$  y  $176.32(12)^\circ$  (**16b**)).



**Figura 2.5.** Diagrama ORTEP de una de las dos moléculas independientes de **13b** en la unidad asimétrica (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados:  $\text{Ir}(1)\text{--C}(1) = 1.993(9)$ ,  $1.996(9)$ ,  $\text{Ir}(1)\text{--C}(19) = 2.096(9)$ ,  $2.118(9)$ ,  $\text{Ir}(1)\text{--C}(29) = 2.080(9)$ ,  $2.071(9)$ ,  $\text{Ir}(1)\text{--N}(1) = 1.984(7)$ ,  $1.956(8)$ ,  $\text{Ir}(1)\text{--N}(2) = 2.126(7)$ ,  $2.138(7)$ ,  $\text{Ir}(1)\text{--N}(3) = 2.072(7)$ ,  $2.063(7)$ ;  $\text{N}(1)\text{--Ir}(1)\text{--N}(3) = 175.0(3)$ ,  $175.6(3)$ ,  $\text{N}(2)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 170.1(3)$ ,  $171.1(3)$ ,  $\text{C}(19)\text{--Ir}(1)\text{--C}(29) = 177.8(4)$ ,  $178.9(3)$ .

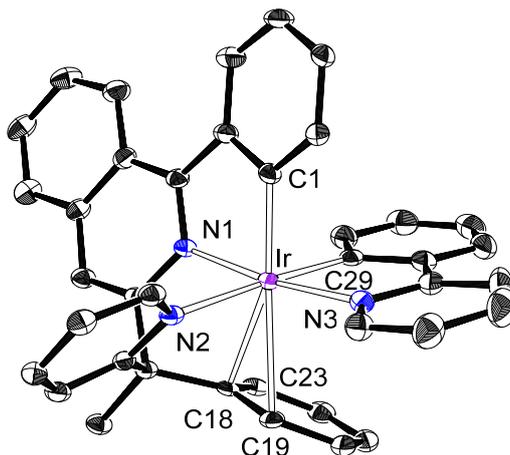
Los cationes de las sales **15** y **17** son el resultado de una reacción de transferencia de hidrógeno, en la esfera de coordinación del metal. Dicha transferencia tiene lugar desde el sustituyente arilo del ligando piridina entrante, al fragmento fenilo del grupo bencilo del ligando tetradentado. Además, tiene lugar un intercambio de posición entre los anillos



**Figura 2.6.** Diagrama ORTEP de una de las dos moléculas independientes de **16b** en la unidad asimétrica (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–C(1) = 1.994(3), 1.998(3), Ir(1)–C(19) = 2.098(3), 2.085(3), Ir(1)–C(29) = 2.083(3), 2.098(3), Ir(1)–N(1) = 1.996(3), 2.000(3), Ir(1)–N(2) = 2.124(3), 2.126(3), Ir(1)–N(3), 2.073(3), 2.061(3); N(1)–Ir(1)–N(3) = 174.27(11), 175.49(10), N(2)–Ir(1)–C(1), 171.28(12), 170.79(12), C(19)–Ir(1)–C(29) = 173.84(12), 176.32(12).

piridilo y fenilo de la unidad 2-bencilpiridina; es decir: a diferencia de los complejos descritos previamente en este capítulo, el grupo fenilo de la unidad 2-bencilpiridina y el sustituyente fenilo de la unidad fenilisoquinolina están dispuestos mutuamente *trans*. Ambos hechos se confirmaron mediante la estructura de difracción de rayos X del catión de **15** (Figura 2.7). Además, la estructura revela que el anillo piridina del ligando entrante se coordina en disposición *trans* al grupo isoquinolina (N(3)–Ir–N(1) = 172.17(11)°), como en los isómeros *mer* **13b** y **16b**. El entorno octaédrico alrededor del centro de iridio se completa con el sustituyente fenilo del ligando 3b dispuesto *trans* al anillo piridilo de la unidad 2-bencilpiridina. La coordinación  $\eta^2$  del anillo fenilo del grupo bencilo al átomo de iridio está fuertemente soportada por la longitud de los enlaces Ir–C(18) e Ir–C(19) de 2.443(3) y 2.559(3) Å,  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, y la separación Ir–C(23) de 3.225 Å ( $d_3$ ). Se ha propuesto que para evaluar el modo de coordinación de ligandos areno unidos al

centro metálico con baja hapticidad, resulta útil analizar las tres distancias M–C más cortas,  $d_1 < d_2 < d_3$ , mediante los parámetros  $\rho_1$  y  $\rho_2$  (ecs. 1 y 2). Para una coordinación  $\eta^2$ , se cumple que  $d_1 \approx d_2 < d_3$  y por tanto,  $\rho_2 > \rho_1 \approx 1$ .<sup>72</sup> Para **15**, los valores calculados para  $\rho_2$  y  $\rho_1$  son 1.32 y 1.05, respectivamente. Estos valores concuerdan bien con los calculados para los pocos complejos Ir( $\eta^2$ -areno) reportados previamente.<sup>73</sup>



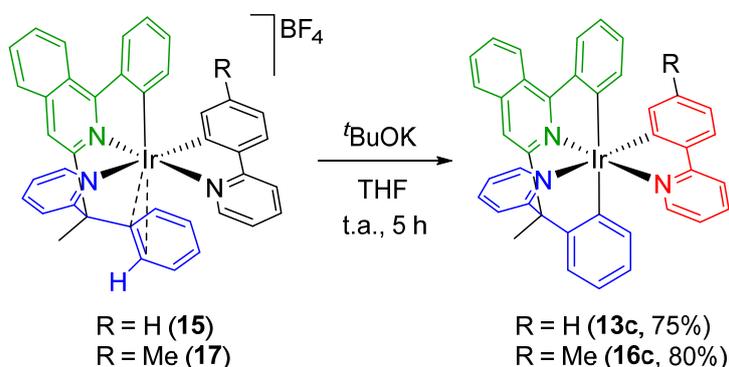
**Figura 2.7.** Diagrama ORTEP del catión de **15** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 1.987(3), Ir–C(18) = 2.443(3), Ir–C(19) = 2.559 (3), Ir–C(23) = 3.225(3), Ir–C(29) = 2.012(3), Ir–N(1) = 2.016(3), Ir–N(2) = 2.144(3), Ir–N(3) = 2.063(3); N(2)–Ir–C(29) = 175.07(12), N(3)–Ir–N(1) = 172.17(11), C(1)–Ir–C(18) = 155.22(13), C(1)–Ir–C(19) = 171.53(13).

$$\rho_1 = d_2/d_1 = \text{Ir–C(19)}/\text{Ir–C(18)} \quad (1)$$

$$\rho_2 = d_3/d_1 = \text{Ir–C(23)}/\text{Ir–C(18)} \quad (2)$$

La coordinación  $\eta^2$ -areno en las sales **15** y **17** aumenta la acidez del átomo de hidrógeno *orto* del doble enlace C–C coordinado. Como consecuencia, el tratamiento de disoluciones de estas sales, en THF, con 4 equivalentes de *tert*-butóxido de potasio, a temperatura ambiente, durante 5 h provoca su desprotonación y la formación de los

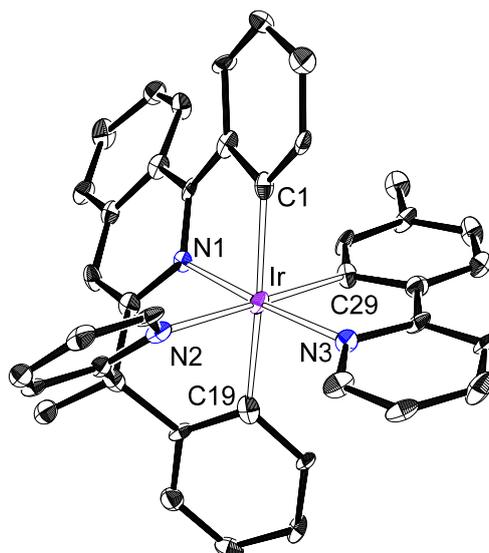
respectivos isómeros [6tt'+3b], **13c** y **16c** (Esquema 2.5). Estos compuestos se aislaron como sólidos rojos oscuros con rendimientos del 75 y 80%, respectivamente.



**Esquema 2.5.** Preparación de los complejos **13c** y **16c**.

La extracción del hidrógeno es un proceso estereoquímicamente limpio que no modifica la disposición meridional observada para los heterociclos nitrogenados del catión, como lo demuestra la estructura de **16c**, obtenida mediante difracción de rayos X (Figura 2.8). Así, el poliedro de coordinación alrededor del centro metálico de estos otros isómeros *mer* se puede describir como un octaedro distorsionado con el heterociclo del fragmento isoquinolina dispuesto *trans* al grupo piridina del ligando 3b ( $\text{N}(1)\text{-Ir-N}(3) = 176.0(3)^\circ$ ), mientras que el sustituyente fenilo del ligando 3b está en disposición *trans* al fragmento piridina de la unidad 2-bencilpiridina ( $\text{C}(29)\text{-Ir-N}(2) = 178.3(4)^\circ$ ). Los grupos fenilo del ligando tetradentado también están dispuestos mutuamente *trans* ( $\text{C}(1)\text{-Ir-C}(19) = 169.8(4)^\circ$ ).

Los isómeros **a-c** de estos emisores [6tt'+3b] son cinéticamente inertes y no se observó ningún tipo de isomerización entre ellos después de 3 días a reflujo en tolueno. Esto es consistente con la inercia de los complejos octaédricos de iridio(III) mencionada anteriormente.



**Figura 2.8.** Diagrama ORTEP del complejo **16c** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.079(10), Ir–C(19) = 2.078(10), Ir–C(29) = 2.026(9), Ir–N(1) = 2.020(7), Ir–N(2) = 2.140(8), Ir–N(3) = 2.060(7); N(1)–Ir–N(3) = 176.0(3), C(29)–Ir–N(2) = 178.3(4), C(1)–Ir–C(19) = 169.8(4).

## 2.6. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los nuevos emisores

Los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17**, en disoluciones  $1 \times 10^{-4}$  M, en 2-MeTHF se muestran en la figura AII.1, mientras que algunas absorciones seleccionadas se listan en las tablas 2.1 y AII.1–AII.9. Como en el capítulo anterior, estos espectros se racionalizaron con la ayuda de cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G\*\*), considerando THF como disolvente. Los orbitales moleculares se encuentran dibujados en las figuras AII.2–AII.10 y sus correspondientes composiciones se recogen las tablas AII.10–AII.18. El HOMO se extiende, en todos los casos, sobre el centro metálico (30–50%) y los grupos fenilo del ligando tetradentado (25–50%). En los isómeros **13** y **16** y los cationes **15** y **17**, este orbital se extiende además al ligando ortometalado 2-arylpiridina (10–25%). El LUMO está localizado sobre la unidad 2-fenilisoquinolina, aproximadamente un 70% en el heterociclo y cerca del 20% en el sustituyente fenilo.

**Tabla 2.1.** Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

$\lambda_{\text{exp}}^a$ (nm)	$\varepsilon^b$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Energía de excitación <sup>b</sup> (nm)	Fuerza del oscilador, $f^b$	Transición	Carácter de la transición <sup>b</sup>
<b>Complejo 10</b>					
265	6708	262	0.118	HOMO-9 → LUMO (31%), HOMO-3 → LUMO+2 (17%)	6tt'+1m→6tt'
365	1700	379	0.0894	HOMO-1 → LUMO (92%)	Ir+6tt'→6tt'
416	8140	424 (S <sub>1</sub> )	0.0565	HOMO → LUMO (96%)	Ir+6tt'→6tt'
550	90	549 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (44%) HOMO-1 → LUMO (42%)	Ir+6tt'→6tt'
<b>Complejo 12</b>					
242	31060	264	0.1216	HOMO-9 → LUMO (46%)	6tt'→6tt'
442	3740	449	0.0782	HOMO-1 → LUMO (82%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
484	2900	491 (S <sub>1</sub> )	0.0205	HOMO → LUMO (84%)	Ir+6tt'→6tt'
600	170	606 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO-1 → LUMO (72%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
<b>Complejo 13a</b>					
267	7930	288	0.095	HOMO-4 → LUMO (51%)	6tt'+3b→6tt'+3b
435	1540	447	0.0564	HOMO-1 → LUMO (89%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
503	350	515 (S <sub>1</sub> )	0.0044	HOMO → LUMO (98%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
590	70	590 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (48%) HOMO-2 → LUMO (24%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
<b>Complejo 13b</b>					
260	7055	266	0.0289	HOMO-7 → LUMO+2 (49%)	6tt'+3b→6tt'
390	903	403	0.0491	HOMO-2 → LUMO (93%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
502	140	511 (S <sub>1</sub> )	0.0304	HOMO → LUMO (98%)	Ir+6tt'→6tt'
574	33	593 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (45%) HOMO-1 → LUMO (37%)	Ir+6tt'→6tt'
<b>Complejo 13c</b>					
251	20000	267	0.0619	HOMO-8 → LUMO+2 (45%)	6tt'+3b→6tt'+3b
399	5100	406	0.0932	HOMO-2 → LUMO (89%)	Ir+6tt'→6tt'
503	840	533 (S <sub>1</sub> )	0.0092	HOMO → LUMO (98%)	Ir+6tt'→6tt'
600	220	608 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (59%) HOMO-2 → LUMO (32%)	Ir+6tt'→6tt'
<b>Complejo 15</b>					
254	10225	254	0.0107	HOMO-6 → LUMO + 2 (54%)	6tt'+3b→6tt'+3b
375	1860	387	0.0801	HOMO-1 → LUMO (85%)	Ir+3b→6tt'
460	530	479 (S <sub>1</sub> )	0.0274	HOMO → LUMO (95%)	Ir+3b→6tt'
566	65	572 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (53%) HOMO-1 → LUMO (36%)	Ir+3b→6tt'

**Tabla 2.1.** Continuación.

$\lambda_{\text{exp}}^a$ (nm)	$\varepsilon^b$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Energía de excitación <sup>b</sup> (nm)	Fuerza del oscilador, $f^b$	Transición	Carácter de la transición <sup>b</sup>
<b>Complejo 16b</b>					
262	8104	268	0.016	HOMO-7 → LUMO+2 (56%)	6tt'+3b→6tt'
394	1332	405	0.0517	HOMO-2 → LUMO (92%)	Ir+6tt'+3b→6tt'
501	236	514 (S <sub>1</sub> )	0.0293	HOMO → LUMO (98%)	Ir+6tt'→6tt'
569	84	594 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (47%) HOMO-1 → LUMO (35%)	Ir+6tt'→6tt'
<b>Complejo 16c</b>					
253	10440	267	0.0672	HOMO-8 → LUMO+2 (72%)	6tt'+3b→6tt'+3b
410	1960	407	0.0868	HOMO-2 → LUMO (86%)	Ir+6tt'→6tt'
526	230	537 (S <sub>1</sub> )	0.0087	HOMO → LUMO (98%)	Ir+6tt'→6tt'
590	60	611 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (59%) HOMO-2 → LUMO (32%)	Ir+6tt'→6tt'
<b>Complejo 17</b>					
233	16120	263	0.0513	HOMO-8 → LUMO+1 (47%)	6tt'+3b→6tt'+3b
387	2420	387	0.0732	HOMO-1 → LUMO (84%)	Ir+3b→6tt'
490	620	483 (S <sub>1</sub> )	0.0277	HOMO → LUMO (94%)	Ir+3b→6tt'
560	280	573 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO → LUMO (53%) HOMO-1 → LUMO (36%)	Ir+3b→6tt'

<sup>a</sup>en 2-MeTHF. <sup>b</sup>Obtenido mediante cálculos TD-DFT en THF.

Los espectros se pueden analizar dividiéndolos en tres regiones diferentes: < 300, 300–550 y > 550 nm. Las absorciones en la región de mayor energía son asignables a transiciones <sup>1</sup> $\pi$ - $\pi^*$  intraligando e interligando. Las bandas entre 300–550 nm se deben a transiciones permitidas por espín, que implican transferencia de carga del metal al ligando tetradentado junto con transferencia de carga intraligando y ligando-ligando. Las absorciones muy débiles, más allá de 550 nm, corresponden a transiciones formalmente no permitidas por espín, que resultan del fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio. Estas transiciones son principalmente HOMO → LUMO y HOMO-1 → LUMO (**10**, **12**, **13b**, **15**, **16b** y **17**) u HOMO-2 → LUMO (**13a**, **13c** y **16c**).

Las propiedades electroquímicas de los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17** se estudiaron mediante voltametría cíclica. La figura AII.12 muestra los voltamogramas, mientras que la tabla 2.2 recoge los potenciales de oxidación y reducción, referenciados frente a Fc/Fc<sup>+</sup>. Las medidas se llevaron a cabo en acetonitrilo, bajo atmósfera de argón. Esta tabla también contiene la energía del HOMO de los complejos, estimada a partir de los respectivos potenciales de oxidación, y la energía de los correspondientes LUMO, estimada a partir del potencial de reducción y/o del gap óptico obtenido del inicio de la emisión. Asimismo, se incluyen los valores de energía obtenidos mediante cálculos DFT.

**Tabla 2.2.** Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17**.

Complejo	$E^{\text{ox } a}$ (V)	$E^{\text{red } a}$ (V)	obs (eV)				calcd (eV) <sup>b</sup>		
			HOMO <sub>c</sub>	LUMO <sub>d</sub>	$E_{00}$ <sup>e</sup>	LUMO desde $E_{00}$	HOMO	LUMO	HLG <sup>f</sup>
<b>10</b>	1.13 <sup>g</sup>	-1.93	-5.93	-2.87	2.17	-3.76	-5.70	-2.09	3.61
<b>12</b>	0.42 <sup>h</sup>		-5.22		1.95	-3.27	-5.06	-1.79	3.27
<b>13a</b>	0.27 <sup>h</sup>		-5.07		1.99	-3.08	-4.90	-1.77	3.13
<b>13b</b>	0.21 <sup>g</sup>	-2.28	-5.01	-2.52	2.00	-3.01	-4.91	-1.75	3.16
<b>13c</b>	0.11 <sup>g</sup>	-2.18	-4.91	-2.62	1.97	-2.94	-4.87	-1.82	3.05
<b>15</b>	1.04 <sup>g</sup>	-1.88 -2.42	-5.84	-2.92	2.13	-3.71	-5.73	-2.38	3.35
<b>16b</b>	0.20 <sup>g</sup>	-2.28	-5.00	-2.52	2.00	-3.00	-4.88	-1.74	3.14
<b>16c</b>	0.09 <sup>g</sup>	-2.19	-4.89	-2.61	1.97	-2.92	-4.85	-1.81	3.04
<b>17</b>	1.01 <sup>g</sup>	-1.88 -2.40	-5.81	-2.92	2.13	-3.68	-5.69	-2.37	3.32

<sup>a</sup>Medido en disoluciones de acetonitrilo ( $1 \times 10^{-3}$  M) / Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) vs Fc/Fc<sup>+</sup> a 0.1 V/s, a temperatura ambiente. <sup>b</sup>Valores obtenidos de cálculos DFT. <sup>c</sup>HOMO =  $-[E^{\text{ox}} \text{ vs Fc/Fc}^+ + 4.8]$  eV. <sup>d</sup>LUMO =  $-[E^{\text{red}} \text{ vs Fc/Fc}^+ + 4.8]$  eV. <sup>e</sup> $E_{00}$  = inicio de la emisión en THF a 77 K. <sup>f</sup>HLG = LUMO – HOMO. <sup>g</sup>Potencial anódico. <sup>h</sup> $E^{\text{ox}}_{1/2}$ .

Todos los complejos exhiben picos de oxidación Ir(III)/Ir(IV). La naturaleza del proceso y el valor del potencial dependen de la clase de compuesto y su estereoquímica. La oxidación del derivado carbonilo **10** es irreversible y tiene lugar a 1.13 V. Los cationes de las sales **15** y **17** también sufren de una oxidación irreversible a potenciales ligeramente más bajos, 1.01 y 1.04 V, respectivamente. Por el contrario, la oxidación del derivado acac **12** es reversible con  $E^{\text{ox}}_{1/2} = 0.42$  V. El potencial de oxidación de los derivados 2-arilpiridina **13a–c** y **16b,c** está entre 0.09 y 0.27 V, siendo reversible para el isómero *fac* **13a** ( $E^{\text{ox}}_{1/2} = 0.27$  V) e irreversible para el resto. El carácter irreversible de la oxidación podría estar asociado a algún cambio estructural en las especies- $d^5$  insaturadas resultantes. Cabe señalar que el prisma trigonal es un poliedro habitual para compuestos hexacoordinados insaturados;<sup>74</sup> sin embargo, también podría darse simplemente una distorsión del octaedro original. Estos complejos no se degradan durante los experimentos de voltametría cíclica. Se llevaron a cabo múltiples ciclos sucesivos de oxidación-reducción y únicamente se observó una leve disminución en la intensidad del pico, que generalmente se debe a la adsorción del compuesto en el propio electrodo (Figura AII.13). El complejo carbonilo **10** posee una reducción irreversible a -1.93 V, mientras que los cationes **15** y **17** sufren dos reducciones irreversibles alrededor de -2.41 y -1.88 V, respectivamente. Los isómeros *mer* **13b,c** y **16b,c** muestran una reducción irreversible entre -2.18 y -2.28 V. Por otra parte, no se observa ninguna reducción para el compuesto acac **12** y el isómero *fac* **13a**. Las separaciones HOMO-LUMO obtenidas, tanto experimentalmente como mediante cálculos DFT, decrecen según la secuencia **10** > **15**  $\approx$  **17** > **12** > **13b**  $\approx$  **16b**  $\approx$  **13a** > **13c**  $\approx$  **16c**.

Los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17** son emisores fosforescentes en la región del rojo (601–732 nm), bajo fotoexcitación, en films de PMMA dopados con un 5% en peso de la muestra a temperatura ambiente, así como en disoluciones en 2-MeTHF

a temperatura ambiente y a 77 K (Figuras AII.14–AII.41). La tabla 2.3. reúne las longitudes de onda experimentales y calculadas, los tiempos de vida media observados, los rendimientos cuánticos y las constantes de velocidad radiativa y no radiativa.

**Tabla 2.3.** Datos de emisión para los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17**.

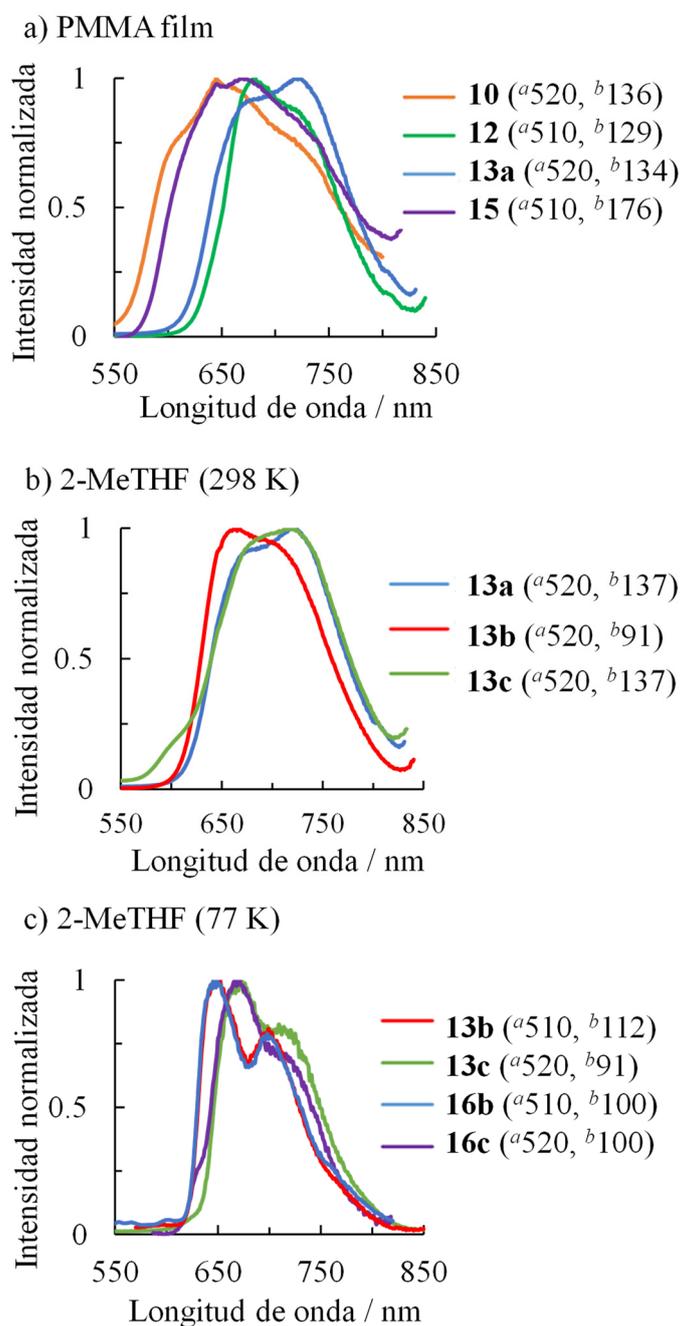
calcd $\lambda_{em}$ (nm)	Medio (T/K)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\Phi$	$k_r^a$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}^a$ ( $s^{-1}$ )	$k_r/k_{nr}$
<b>Complejo 10</b>							
626	PMMA (298)	645	1.4	0.08	$5.7 \times 10^4$	$6.6 \times 10^5$	0.1
	2-MeTHF (298)	645	2.6	0.13	$5.0 \times 10^4$	$3.4 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (77)	601, 647	3.8				
<b>Complejo 12</b>							
691	PMMA (298)	681	0.7	0.57	$8.1 \times 10^5$	$6.1 \times 10^5$	1.3
	2-MeTHF (298)	682	0.8	0.58	$7.4 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$	1.4
	2-MeTHF (77)	665, 715	1.2				
<b>Complejo 13a</b>							
672	PMMA (298)	679, 720	0.9	0.17	$1.9 \times 10^5$	$9.2 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (298)	676	1.5	0.25	$1.7 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$	0.3
	2-MeTHF (77)	650, 701	1.8				
<b>Complejo 13b</b>							
677	PMMA (298)	663	1.2	0.29	$2.4 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$	0.4
	2-MeTHF (298)	668	2.3	0.22	$9.6 \times 10^4$	$3.4 \times 10^5$	0.3
	2-MeTHF (77)	646, 699	1.3				
<b>Complejo 13c</b>							
699	PMMA (298)	694, 715	4.6	0.16	$3.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (298)	692	2.0	0.12	$6.0 \times 10^4$	$4.4 \times 10^5$	0.1
	2-MeTHF (77)	668, 709	1.3				
<b>Complejo 15</b>							
645	PMMA (298)	669	1.4	0.18	$1.3 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (298)	663	1.6	0.17	$1.1 \times 10^5$	$5.2 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (77)	617, 647	2.7				
<b>Complejo 16b</b>							
676	PMMA (298)	663	1.6	0.23	$1.4 \times 10^5$	$4.8 \times 10^5$	0.3
	2-MeTHF (298)	668	1.5	0.38	$2.5 \times 10^5$	$4.1 \times 10^5$	0.6
	2-MeTHF (77)	649, 698	2.2				
<b>Complejo 16c</b>							
695	PMMA (298)	681	2.1	0.13	$6.2 \times 10^4$	$4.1 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (298)	732	1.4	0.14	$1.0 \times 10^5$	$6.1 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (77)	671, 729	1.5				
<b>Complejo 17</b>							
652	PMMA (298)	678	1.2	0.16	$1.3 \times 10^5$	$7.0 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (298)	666	1.8	0.19	$1.1 \times 10^5$	$4.5 \times 10^5$	0.2
	2-MeTHF (77)	608, 652	3.6				

<sup>a</sup>Calculado de acuerdo a  $k_r = \phi/\tau$  y  $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$ .

Existe una buena concordancia entre las longitudes de onda experimentales y las calculadas a partir de la diferencia de energía entre los estados optimizados  $T_1$  y  $S_0$  en THF, sugiriendo que la emisión se puede atribuir a los estados excitados  $T_1$ . La emisión depende de la naturaleza del complejo y de la estereoquímica del isómero (Figura 2.9). Así, la longitud de onda del máximo de emisión se desplaza ligeramente hacia el naranja en la secuencia de  $\mathbf{13} \approx \mathbf{12} < \mathbf{15} < \mathbf{10}$ , de acuerdo con el aumento del gap HOMO-LUMO calculado; es decir, complejos arilpiridina  $\approx$  derivado acac < especies catiónicas < compuesto carbonilo (Figura 2.9 (a)). El máximo de emisión de los isómeros **b** también sufre un desplazamiento hacia el naranja con respecto a los máximos de los isómeros **a** y **c** (Figura 2.9 (b,c)). Por el contrario, la incorporación de un sustituyente metilo al grupo fenilo del ligando fenilpiridina **3b** no afecta a la longitud de onda de emisión (Figura 2.9 (c)). Un resultado similar se ha observado para los complejos  $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{R-py)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}\text{(acac)}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ), que muestran emisiones casi idénticas a pesar de tener un sustituyente diferente en el grupo arilo de uno de los ligandos 2-arilpiridina ortometalados.<sup>15d</sup>

Los tiempos de vida son cortos y se encuentran en un rango estrecho de 0.7 a 4.6  $\mu\text{s}$ . Los rendimientos cuánticos también dependen de la naturaleza química del emisor. Cabe destacar los del derivado acac **12**, cercanos a 0.60, tanto en film de PMMA al 5% en peso como en disolución de 2-MeTHF. Estos rendimientos son comparables con los reportados para el complejo relacionado  $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[OC-(CO}_2\text{CH}_3\text{)CHC(OCH}_3\text{)O]}\}$ , que posee dos ligandos 2-fenilisoquinolina ortometalados y un grupo acac asimétrico con un grupo carboxilato electroatractor y un grupo metoxi electrodonador como sustituyentes de los grupos carbonilo.<sup>12d</sup> Las sales **15** y **17**, así como los isómeros de los derivados 2-arilpiridina **13** y **16** muestran rendimientos cuánticos en el rango de 0.38–0.12 en los dos medios. Esta significativa disminución en el rendimiento

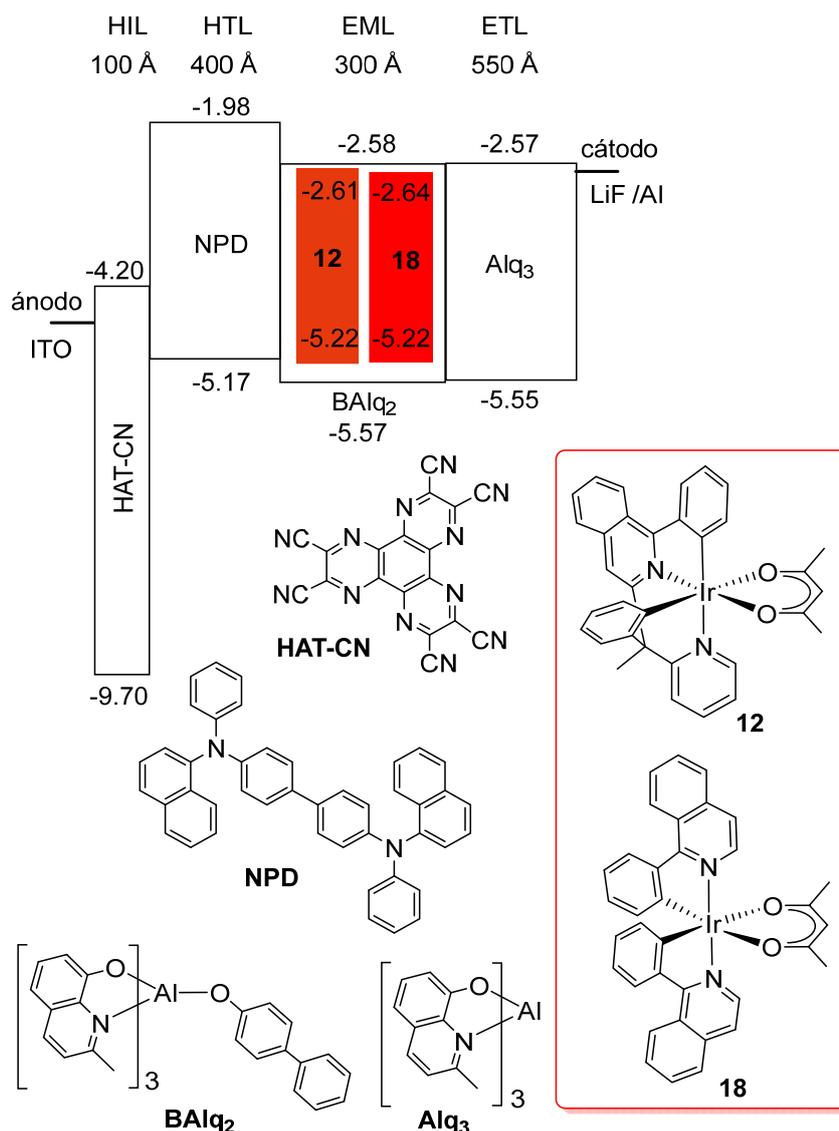
cuántico parece ser consecuencia de la disminución de la constante radiativa como resultado de la sustitución del grupo acac por el ligando C,N-dador.



**Figura 2.9.** (a) Espectros de emisión de **10**, **12**, **13a** y **15** en films de PMMA dopados al 5% en peso a 298 K. (b) Espectros de emisión de los isómeros **13a–c** en films de PMMA dopados al 5% en peso a 298 K. (c) Espectros de emisión de **13b,c** y **16b,c** en 2-MeTHF a 77 K.  $^a\lambda_{exc}$  / nm;  $^b$ fwhm / nm.

## 2.7. Propiedades electroluminiscentes de un dispositivo OLED basado en el complejo **12**

El derivado acac **12** presenta el mejor rendimiento cuántico entre los emisores sintetizados del tipo [6tt'+3b]. Por esta razón, decidimos evaluarlo como emisor en un dispositivo OLED y comparar dicho dispositivo con otro análogo basado en el conocido emisor rojo [3b+3b+3b'], Ir{ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-isoqui)}<sub>2</sub>(acac) (**18**).<sup>12a,75</sup> Ambos emisores se probaron en estructuras OLED de emisión inferior, que se fabricaron mediante evaporación térmica a alto vacío (< 10<sup>-7</sup> Torr). Los dispositivos constaron de un ánodo formado por una capa de óxido de indio y estaño (ITO) de 1150 Å de espesor y un cátodo constituido por una capa de fluoruro de litio de 10 Å, seguida de 1000 Å de aluminio. La pila orgánica constó, secuencialmente desde el ánodo hacia el cátodo, de las siguientes capas: 100 Å de dipiracino[2,3-*f*:2',3'-*h*]-quinoxalino-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrilo (HAT-CN) como inyector de huecos (HIL), 400 Å de *N,N'*-bis(naftalen-1-il)-*N,N'*-bis(fenil)bencidina (NPD) como transportador de huecos (HTL), 300 Å de bis(2-metil-8-quinolinato)-4-(fenilfenoxialuminio) (BALq<sub>2</sub>) dopado con un 9% de **12** o **18** como emisor (EML) y 550 Å de tris(8-hidroxiquinolinato) de aluminio (Alq<sub>3</sub>) como transportador de electrones (ETL). La figura 2.11 muestra la estructura esquemática de los dispositivos, los niveles de energía de las capas y las estructuras moleculares de los compuestos utilizados. Los dispositivos se encapsularon con una tapa de vidrio inmediatamente después de su fabricación. Antes de cerrar las cápsulas, se incorporó dentro un captador de humedad. La tapa se selló con una resina epoxi, dentro de una caja seca (< 1 ppm de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>).



**Figura 2.10.** Estructura del dispositivo OLED, niveles de energía (eV) y estructuras moleculares de los materiales usados.

Los datos del funcionamiento de ambos dispositivos se encuentran recogidos en la tabla 2.4, mientras que la figura 2.11 muestra los espectros de electroluminiscencia (EL) y las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) frente a densidad de corriente (J), densidad de corriente frente a voltaje (V), luminancia (L) frente a voltaje, eficiencia luminosa (LE) frente a luminancia y eficiencia energética (PE) frente a luminancia. El espectro de electroluminiscencia del dispositivo dopado con el emisor **12** muestra una banda con un máximo a 672 nm, en buena concordancia con sus espectros de

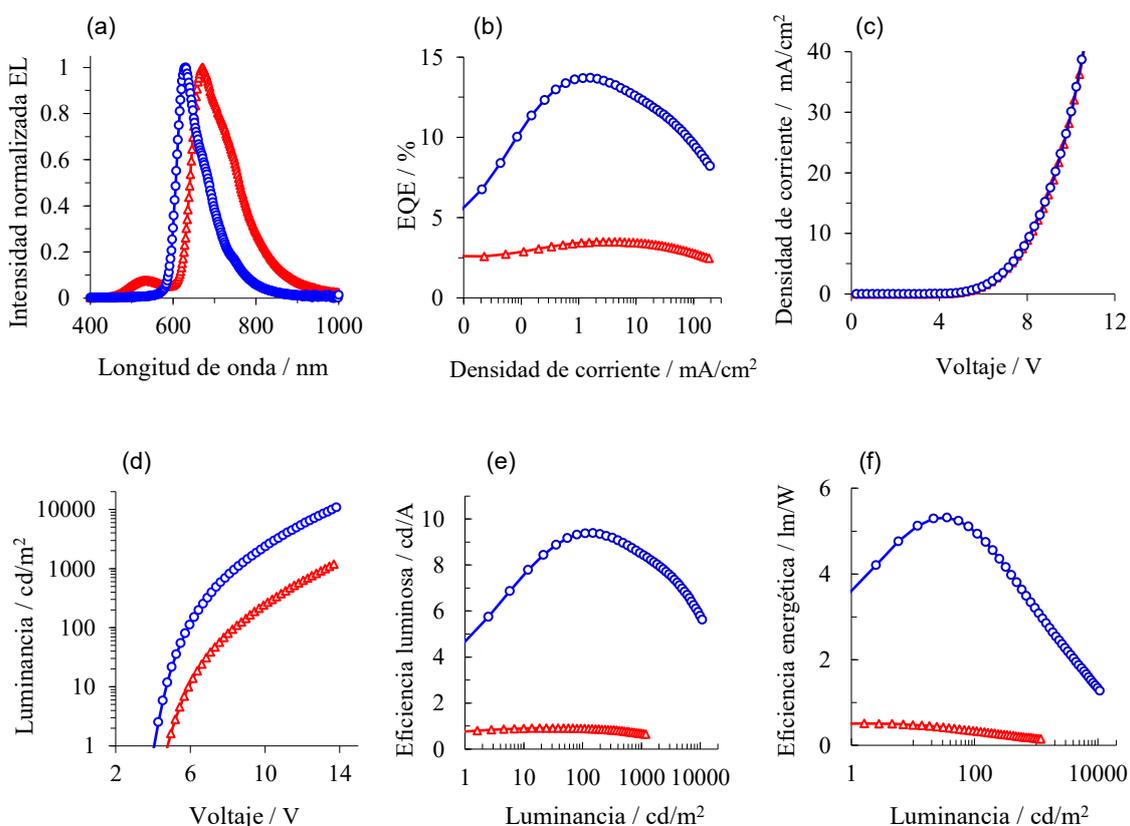
**Tabla 2.4.** Resumen del comportamiento de los dispositivos basados en los compuestos **12** y **18**.

	Emisor (9%)	12	18
	$\lambda_{\max}$ (nm)	672	630
	fwhm <sup>a</sup> (nm)	118	78
1931 CIE	CIE x	0.556	0.674
	CIE y	0.390	0.323
A 10 mA/cm <sup>2</sup>	Voltaje (V)	8.2	8.4
	LE <sup>b</sup> (cd/A)	0.9	8.5
	EQE <sup>c</sup> (%)	3.4	12.4
	PE <sup>d</sup> (lm/W)	0.3	3.2
	LT <sub>95%</sub> <sup>e</sup> (h)	17724	7522
A 80 mA/cm <sup>2</sup>	L <sub>0</sub> <sup>f</sup> (cd/m <sup>2</sup> )	603	5458
	LT <sub>95%</sub> <sup>e</sup> (h)	393	186

<sup>a</sup>Anchura total a media altura del máximo de emisión en el espectro de EL. <sup>b</sup>Eficiencia luminosa. <sup>c</sup>Eficiencia cuántica externa. <sup>d</sup>Eficiencia energética. <sup>e</sup>Tiempo al cual *L* decae a un 95% de su valor inicial. <sup>f</sup>Luminancia inicial.

fotoluminiscencia. La banda es 40 nm más ancha que la del emisor de referencia **18**, mientras que el máximo se encuentra desplazado 42 nm hacia el rojo (Figura 2.11 (a)). El espectro muestra además un pico débil a 530 nm, que se puede atribuir al compuesto Alq<sub>3</sub> de la capa transportadora de electrones. Debido probablemente a que el nivel HOMO de **12** es bastante profundo, -5.22 eV, los huecos no se pueden atrapar de manera eficiente en la capa emisora y pueden migrar hacia la capa transportadora de electrones de Alq<sub>3</sub>, provocando cierta recombinación y emisión en esta última. El dispositivo que contiene el compuesto **12** como emisor alcanzó una eficiencia cuántica externa del 3.4% a 10 mA/cm<sup>2</sup>, frente a un 12.4% para del complejo **18** (Figura 2.11 (b)). Las curvas de densidad de corriente frente a voltaje de ambos dispositivos presentan perfiles muy similares (Figura 2.11 (c)). Sin embargo, la luminancia es más baja para el dispositivo dopado con **12** que para el dopado con **18** (Figura 2.11 (d)). Además, el primero muestra eficiencia

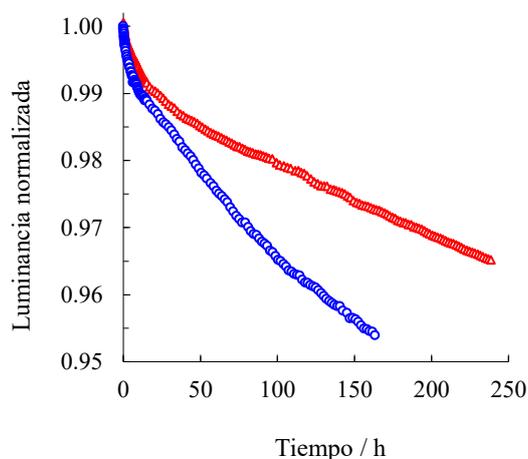
luminosa (Figura 2.11 (e)) y eficiencia energética (Figura 2.11 (f)) bajas debido a que una parte significativa de la emisión de **12** está fuera del rango visible ( $> 780$  nm). Los dispositivos OLED descritos recientemente que se basan en emisores de iridio [**3b+3b+3b'**], con coordenadas cromáticas CIE similares a las del dispositivo dopado con **12**, exhiben eficiencias cuánticas externas en el rango de 0.2–31.2% a 20–100 mA/cm<sup>2</sup> y luminancias en el rango de 288–48617 cd/m<sup>2</sup> a 20–10000 mA/cm<sup>2</sup>.<sup>16,76</sup>



**Figura 2.11.** Funcionamiento de los dispositivos basados en **12** ( $\Delta$ ) y **18** ( $\circ$ ): (a) Espectros de EL. (b) EQE frente a J, (c) J frente a V, (d) L frente a V, (e) LE frente a L, (f) PE frente a L.

Se chequeó también el tiempo de vida de ambos dispositivos a temperatura ambiente, bajo condiciones aceleradas, con una densidad de corriente de 80 mA/cm<sup>2</sup>, con el fin de tener una idea comparativa de la obsolescencia de los dispositivos. El tiempo al cual la luminancia cae al 95% de su valor inicial (LT<sub>95%</sub>), a 10 mA/cm<sup>2</sup>, se calculó

asumiendo un factor de aceleración de 2. Como se puede observar en la tabla 2.4 y la figura 2.12, el valor de  $LT_{95\%}$ , a la misma densidad de corriente, es notablemente superior para el OLED dopado con **12** que para aquel dopado con **18** (393 h frente a 186 h). Esto es consistente con una energía significativamente más baja del excitón de **12**, dado que está desplazado hacia el rojo respecto al de **18**. En este contexto, se debe señalar que una mayor energía de excitón causa mayores daños al dispositivo.<sup>77</sup>



**Figura 2.12.** Luminancia normalizada de los dispositivos dopados con el complejo **12** ( $\Delta$ ) y **18** ( $\circ$ ) frente al tiempo a una densidad de corriente constante de  $80 \text{ mA/cm}^2$ .

## 2.8. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo ha demostrado que la molécula orgánica 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina, que se ha preparado mediante un proceso de *acoplamiento cruzado desprotonativo* catalizado por paladio, reacciona con el precursor de iridio  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-COE})_2]_2$  para dar un dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6\text{tt}')]_2$  como consecuencia de la ortometalación de los grupos fenilo y la coordinación de los heterociclos nitrogenados. Este dímero permite acceder a emisores rojos de iridio(III) del tipo  $[6\text{tt}'+3\text{b}]$ , realmente tris(heterolépticos)  $[3\text{b}+3\text{b}'+3\text{b}'']$ , dado que el ligando tetradentado es la unión de dos unidades bidentadas 3b y 3b' diferentes: una 2-fenilisoquinolina ortometalada y una 2-bencilpiridina ortometalada. El ligando bidentado

dador de 3e que completa la esfera de coordinación es un grupo acac o un ligando 2-arilpiridina ortometalado.

La unión entre los grupos 2-fenilisoquinolina y 2-bencilpiridina ortometalados disminuye el número de estereoisómeros posibles de la estructura  $[6tt'+3b]$ , con respecto a los de un emisor  $[3b+3b'+3b'']$  con tres unidades 3b bidentadas independientes. Dicha unión permite además un mayor estereocontrol. Así, de las cuatro disposiciones alrededor del átomo de iridio concebibles para dos ligandos 3b y 3b' independientes, tales como una 1-fenilisoquinolina y una 2-bencilpiridina ortometaladas: fenilo-*trans*-piridina, fenilo-*trans*-fenilo, fenilo-*trans*-isoquinolina y piridina-*trans*-isoquinolina, sólo las dos primeras se observan para el ligando 6tt' en los emisores  $[6tt'+3b]$ , siendo claramente la primera de ellas la más común. La disposición fenilo-*trans*-fenilo se genera a partir de la disposición fenilo-*trans*-piridina e implica un intercambio de posición entre los anillos piridilo y fenilo de la unidad 2-bencilpiridina. El intercambio se produce en las reacciones de un precursor solvato catiónico  $[\text{Ir}(6tt')\text{S}_2]^+$  con moléculas del tipo 2-arilpiridina. Estas reacciones implican una transferencia de hidrógeno desde el sustituyente arilo del ligando piridina entrante a la unidad fenilo del grupo bencilo, del ligando tetradentado, en la esfera de coordinación del metal. La transferencia da lugar a intermedios  $\eta^2$ -areno, que conducen a los productos finales  $[6tt'+3b]$  mediante desprotonación del doble enlace coordinado del areno. Esto ocurre a una temperatura moderada, alrededor de 80 °C, que favorece la formación de isómeros *mer*, con el heterociclo entrante dispuesto *trans* a la unidad isoquinolina. La preparación de los isómeros *fac*  $[6tt'+3b]$  es posible, a temperatura ambiente, a través de la sustitución directa del anión cloruro del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6tt')]_2$  por un ligando 2-fenilpiridina ortometalado.

El emisor fosforescente resultante de la sustitución del anión cloruro del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6tt')]_2$  por el ligando bidentado acac, que muestra una disposición fenilo-*trans*-

piridina para el ligando tetradentado, es destacable. Sus rendimientos cuánticos, en torno al 0.60, son superiores a los del resto de emisores preparados en este capítulo (0.08–0.38). Además, se ha utilizado para la fabricación de un dispositivo OLED con un máximo de emisión a 672 nm, coordenadas CIE (0.556, 0.390), una luminosidad máxima de 0.9 cd/m<sup>2</sup> y una eficiencia cuántica externa del 3.4%, operando a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

En resumen, en este capítulo se ha descrito la síntesis de una molécula orgánica nueva que permite la preparación de emisores fosforescentes rojos de iridio(III), con tres unidades bidentadas diferentes y un mejor estereocontrol de las estructuras resultantes. También se ha mostrado su coordinación a iridio, la síntesis de los emisores, sus propiedades fotofísicas y la aplicabilidad a la fabricación de dispositivos OLED de uno de los emisores.

## Capítulo 3

**Complejos de iridio(III) tris(heterolépticos) de tipo encapsulado con un ligando hexadentado- $C,N,C',N',C,N$  formado por una unidad fenilpiridina y dos bencilpiridinas ortometaladas**

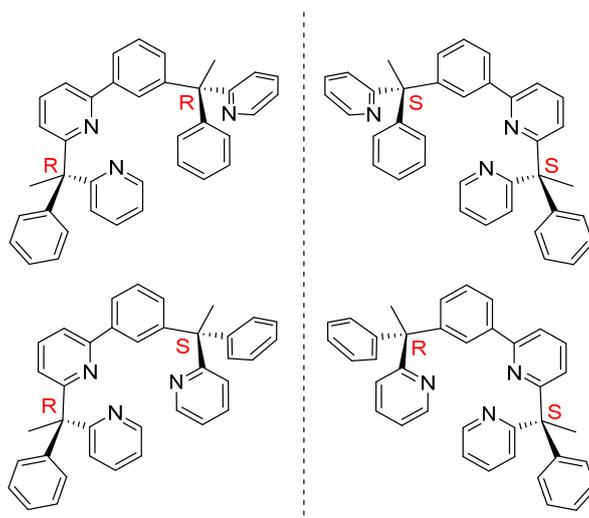


### 3.1. Introducción

El uso de ligandos hexadentados representa un paso más allá en la estrategia de aumentar la denticidad de los ligandos, para sintetizar compuestos de iridio(III) tris(heterolépticos) [3b+3b'+3b''], basados en la unión de diferentes grupos bidentados. Éstos deberían aumentar la fuerza de la interacción metal-ligando, con respecto a los tetradentados, así como disminuir el número de estereoisómeros y prevenir la formación de mezclas, resultado de los equilibrios de redistribución de los ligandos bidentados. Sin embargo, su uso en química organometálica y de coordinación es incluso menos frecuente que la utilización de los tetradentados. El interés de estos ligandos se centra principalmente en su aplicación para encapsular iones metálicos.<sup>78</sup> Los ligandos hexadentados no se han empleado en tecnología PhOLED, aunque sí se han preparado unos pocos emisores de iridio(III) con esta clase de grupos. Estos ligandos tienen estructuras tripodales, formadas por brazos flexibles unidos al sustituyente fenilo ortometalado o al heterociclo de tres unidades independientes e iguales de tipo 2-fenilpiridina.<sup>51,79</sup> Por tanto, estos emisores son complejos homolépticos que coordinan un ligando formalmente hexadentado.

Nuestro interés en el desarrollo de emisores para tecnología PhOLED<sup>16,30,80</sup> nos impulsó a diseñar la molécula 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina (**H<sub>3</sub>L<sup>3</sup>**) como precursor del primer emisor formalmente tris(heteroléptico) de iridio(III), basado en un ligando hexadentado. Esta molécula está formada por un grupo 2-fenilpiridina y dos unidades 2-bencilpiridina ligeramente diferentes entre sí. La diferencia entre ellas reside en la unión con la unidad 2-fenilpiridina. Aunque en ambos casos, dicha unión tiene lugar a través de los respectivos átomos C(sp<sup>3</sup>) bencílicos, que actúan como conectores, una 2-bencilpiridina se une al sustituyente fenilo de la unidad 2-fenilpiridina mientras que la otra se conecta al

heterociclo. A pesar de que la diferencia es sutil, la asimetría debería ser suficiente para promover contribuciones diferentes de las unidades 2-bencilpiridina a los orbitales frontera del emisor. Una síntesis no diastereoselectiva de esta molécula debería dar la mezcla racémica de los diastereoisómeros  $\text{H}_3\text{L}^3_{\text{RR}}\text{-H}_3\text{L}^3_{\text{SS}}$  y  $\text{H}_3\text{L}^3_{\text{RS}}\text{-H}_3\text{L}^3_{\text{SR}}$  que se muestran en la figura 3.1.

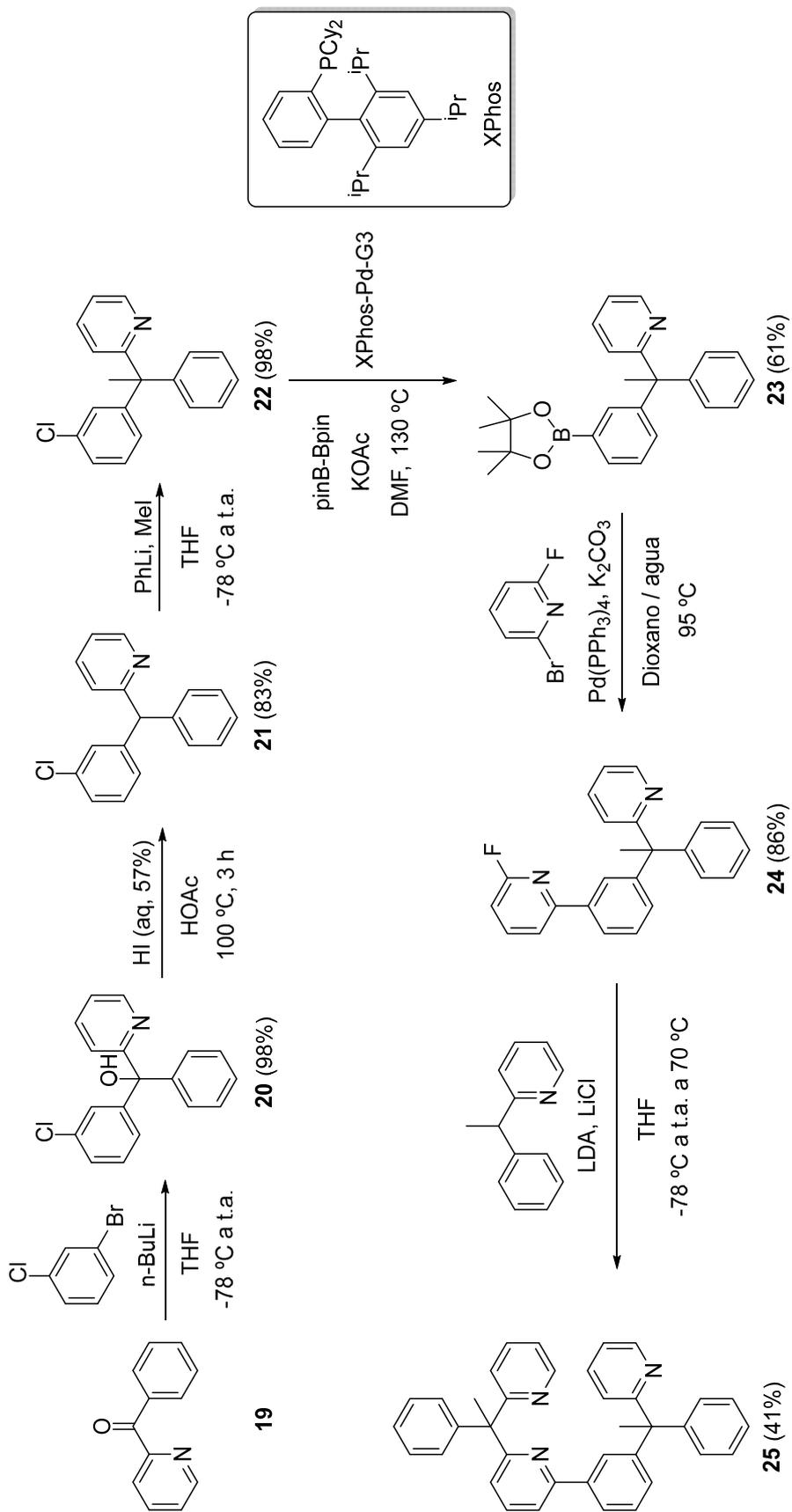


**Figura 3.1.** Diastereoisómeros del proligando  $\text{H}_3\text{L}^3$ .

Este capítulo describe la preparación de la molécula diseñada, su coordinación a iridio, las propiedades fotofísicas de los compuestos fosforescentes resultantes y los primeros dispositivos OLED basados en un emisor con un ligando hexadentado.

### 3.2. Preparación de 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina

El esquema 3.1 muestra el procedimiento que se siguió para preparar la molécula orgánica diseñada. El procedimiento global involucró un total de seis pasos, que se pueden agrupar en tres etapas: (i) introducción de un fragmento fenilo sobre el grupo metileno de una 2-bencilpiridina; (ii) acoplamiento de este fenilo con un grupo piridilo y (iii) unión del último con una segunda 2-bencilpiridina a través de su unidad metileno.



Esquema 3.1. Preparación del prolifigando **25**.

La primera etapa consta de tres pasos. En el primero, la cetona 2-benzoilpiridina (**19**) se usó como equivalente sintético de la unidad inicial 2-bencilpiridina, utilizada para introducir el fragmento fenilo de la unidad 2-fenilpiridina. El acoplamiento de los fragmentos se consiguió mediante el uso de un reactivo organolítico. La cetona se disolvió en THF y se trató con 3-clorofenillitio, que se generó *in situ*. La adición nucleofílica del reactivo organometálico sobre el grupo carbonilo, seguida por la hidrólisis del alcoholato resultante,<sup>81</sup> dio lugar al alcohol (3-clorofenil)(fenil)(piridin-2-il)metanol (**20**), que se aisló como un aceite naranja con un rendimiento casi cuantitativo. El segundo paso fue la desoxigenación directa del alcohol para formar el compuesto 2-((3-clorofenil)(fenil)metil)piridina (**21**), que se aisló como un aceite marrón con un rendimiento del 83%. La reacción se llevó a cabo en ácido acético, a 100 °C, usando una disolución acuosa de ácido yodhídrico, como reactivo desoxigenante. El uso de este procedimiento merece algún comentario adicional. Los procesos de desoxigenación de alcoholes, generalmente, están mediados por metales. La metodología Barton-McCombie es probablemente el método más representativo, aunque implica varios pasos y la utilización de hidruro de estaño tóxico limita su aplicación desde un punto de vista industrial.<sup>82</sup> Los derivados de titanio(III) están ganando protagonismo en los últimos años, como un método alternativo. La razón es que permiten llevar a cabo la desoxigenación en un solo paso.<sup>83</sup> La desoxigenación en un paso sin el uso de metales, como el método empleado aquí, es un desafío,<sup>84</sup> debido a la alta estabilidad e inercia cinética del enlace C–O. Como consecuencia se ha usado poco.<sup>85</sup> En este contexto, cabe señalar que los ácidos de Brønsted, como el yodhídrico, son agentes desoxigenantes prometedores debido a su versatilidad.<sup>86</sup> Una vez formado **21**, el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono C(sp<sup>3</sup>) se sustituyó por un grupo metilo, en el tercer paso, con el fin de prevenir la formación de radicales tipo tritilo. El intercambio se llevó a cabo en

THF, a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mediante la extracción del protón con fenillitio y la posterior captura del anión resultante con yoduro de metilo. El derivado metilado análogo de **21**, 2-(1-(3-clorofenil)-1-feniletíl)piridina (**22**), se obtuvo como un aceite marrón con un rendimiento casi cuantitativo.

La segunda etapa consta de los pasos cuatro y cinco. Una vez generado en la primera etapa un fragmento fenilo con dos sustituyentes en posiciones 1 y 3, un grupo 2-bencilpiridina unido por la unidad metileno y un cloruro, se abordó la formación de la unidad 2-fenilpiridina. El proceso se llevó a cabo aprovechando el sustituyente cloruro, que se reemplazó por un grupo pinacolborilo (Bpin) en el cuarto paso. La finalidad de tal sustitución era realizar posteriormente una reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, con 2-bromo-6-fluoropiridina en el quinto paso. La borilación de **22** condujo al compuesto 2-(1-fenil-1-(3-pinacolborilfenil)etil)piridina (**23**). Se llevó a cabo con pinB-Bpin, en presencia de 4 equivalentes de acetato de potasio, a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando un 5% mol del complejo  $\text{Pd}(\text{OMs})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)\}(\text{XPhos})$  (XPhos-Pd-G3; OMs = metanosulfonato, XPhos = 2-(diclohexilfosfino)-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenilo) como precursor del catalizador<sup>87</sup> y dimetilformamida como disolvente. Previamente, el complejo de Buchwald XPhos-Pd-G3 se había utilizado para llevar a cabo de forma eficaz la borilación directa de una variedad de haluros de arilo.<sup>88</sup> Aunque durante el transcurso de la reacción se formó un sólido negro, probablemente debido a la descomposición del precursor del catalizador a paladio(0), la borilación de Miyaura del haluro de arilo<sup>89</sup> se produjo de manera eficiente después de 3 h. Así, el producto borilado **23** se aisló como una espuma ligeramente amarilla con un rendimiento del 61%, tras la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de sílica gel. El acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura<sup>90</sup> entre **23** y 2-bromo-6-fluoropiridina se llevó a cabo en una mezcla de dioxano:agua como disolvente, a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando un 10% mol del derivado de

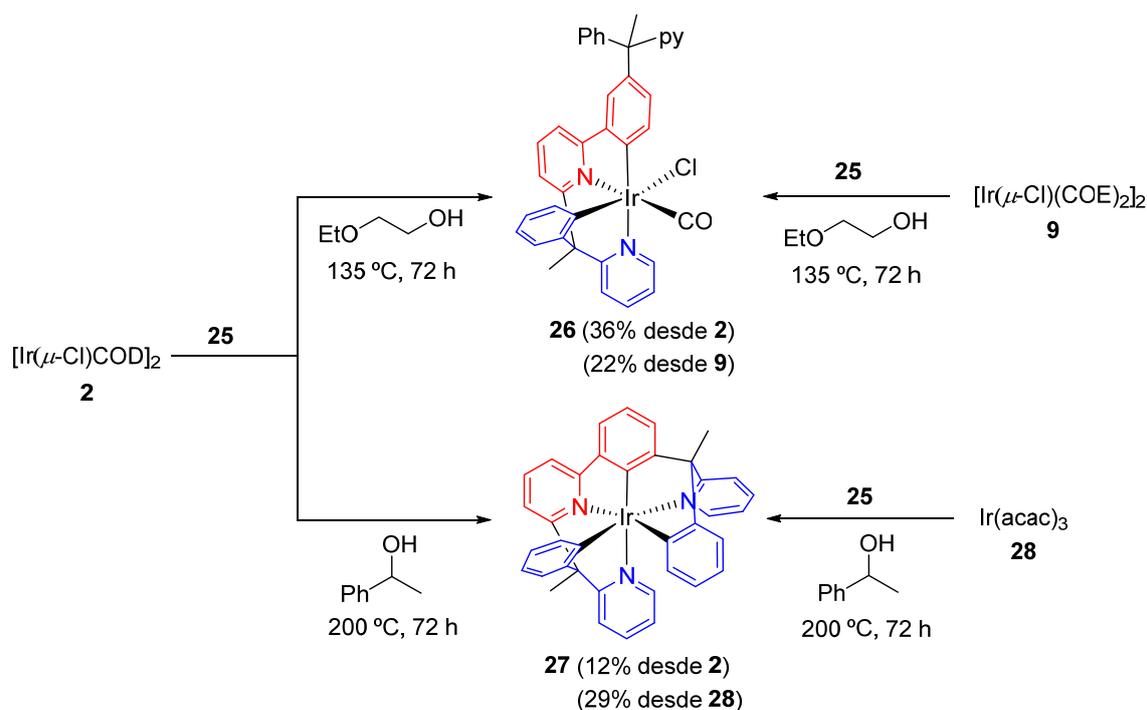
paladio Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor del catalizador y 3 equivalentes de carbonato de potasio como base. Bajo estas condiciones, el acoplamiento se completó en 3 h. Así, después de la correspondiente purificación del crudo de reacción, mediante cromatografía en columna de sílica gel, el compuesto de tipo 2-fenilpiridina, 2-fluoro-6-(3-(1-fenil-1-(piridina-2-il)etil)fenil)piridina (**24**), se aisló como un aceite amarillo pálido, con un rendimiento del 86%.

La presencia del sustituyente fluoruro en el grupo piridilo de la unidad 2-fenilpiridina facilitó la incorporación de la segunda 2-bencilpiridina en la última etapa, que consta de un solo paso, el sexto. La sustitución nucleofílica aromática de este sustituyente por el anión 1-fenil-1-(piridin-2-il)etan-1-uro, resultante de la desprotonación del átomo de carbono C(sp<sup>3</sup>) terciario de 2-(1-feniletil)piridina, condujo a la molécula deseada 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina (**25**). Su formación está de acuerdo con lo observado para 2-fluoro-6-fenilpiridina en la síntesis del proligando **1**, utilizado en el primer capítulo. La reacción se llevó a cabo en THF y el compuesto deseado se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento aislado del 41%, aproximadamente un 17% con respecto a **19**, después de un laborioso tratamiento que incluyó la purificación mediante cromatografía de columna en sílica gel. El proligando **25** se aisló como la mezcla de diastereoisómeros que se muestra en la figura 3.1. Estos isómeros son indistinguibles en espectroscopía de RMN.

### 3.3. Coordinación del proligando **25** a iridio

Nuestra primera opción fue probar el dímero **2** como precursor metálico. Como hemos visto en los capítulos anteriores, este compuesto coordina los heterociclos de los proligandos **1** y **8** y promueve la activación de uno de los enlaces *orto*-CH de los sustituyentes fenilo. En ambos casos, los productos contienen el ligando tetradentado de 6 electrones 6tt' esperado. Sin embargo, el producto que resulta depende de las

condiciones de reacción y de la naturaleza primaria o secundaria del alcohol utilizado como disolvente. Así, hemos visto que se forman los derivados mononucleares carbonilo  $[\text{Ir}(6\text{tt}')\text{Cl}(\text{CO})]$  con el alcohol primario 2-etoxietanol, a reflujo, mientras que el carácter secundario de 1-feniletanol impide la decarbonilación del alcohol y permite la formación de los dímeros  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(6\text{tt}')_2]$ . La naturaleza del disolvente alcohólico de la reacción de **2** con el nuevo proligando **25** también tiene una influencia significativa en el resultado de la reacción. En este caso, no sólo influye en el tipo de producto que se forma, sino también en la clase de ligando que se genera, dado que se observan dos modos de coordinación diferentes (Esquema 3.2).

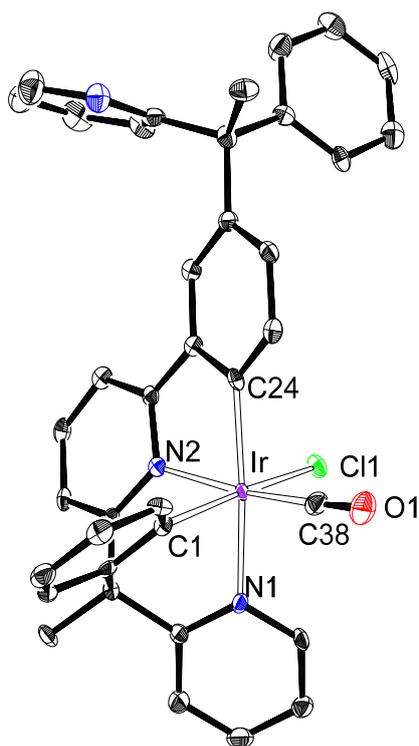


**Esquema 3.2.** Síntesis de los complejos **26** y **27**.

El tratamiento de suspensiones de **2**, en 2-etoxietanol, con 2 equivalentes de **25**, durante 72 h, a reflujo condujo al derivado carbonilo  $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C}'\text{-cis-N,N}'\text{-HL}^3)\text{Cl}(\text{CO})$  (**26**). De manera consistente con los complejos  $[\text{Ir}(6\text{tt}')\text{Cl}(\text{CO})]$ , **3** y **10**, la formación de **26** implica la ortometalación selectiva de la unidad 2-bencilpiridina, conectada al grupo

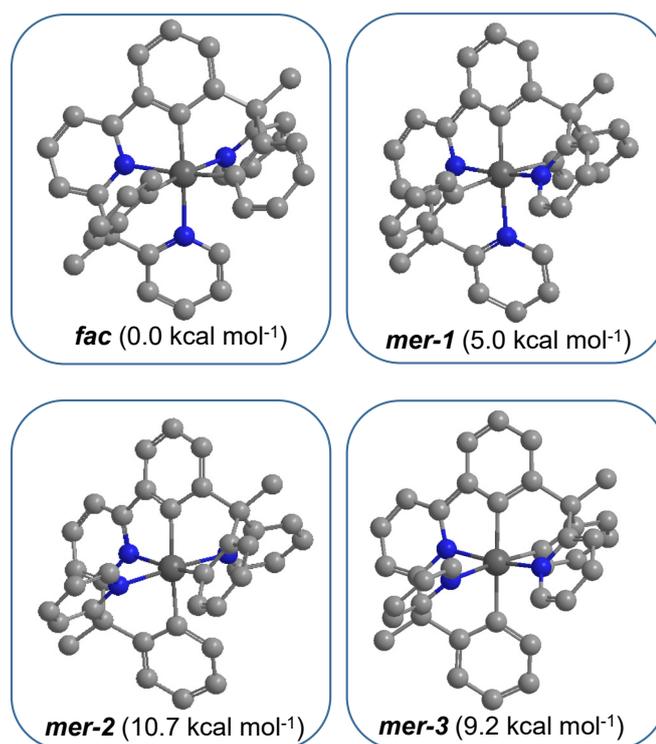
piridilo de la unidad 2-fenilpiridina, además de la ortometalación de esta última y la decarbonilación del alcohol. El complejo **26** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 36%. Su separación del crudo de reacción, que contenía una cantidad significativa de productos de descomposición, se llevó a cabo mediante cromatografía en columna de alúmina neutra. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del sólido obtenido (Figuras AIII.24 y AIII.25) revelan que los diastereoisómeros resultantes de la reacción de **2** con los dos pares de enantiómeros  $\text{H}_3\text{L}^3_{\text{RR}}\text{-H}_3\text{L}^3_{\text{SS}}$  y  $\text{H}_3\text{L}^3_{\text{RS}}\text{-H}_3\text{L}^3_{\text{SR}}$  son también indistinguibles en RMN. El complejo se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 3.2) demuestra la preferencia del centro metálico por la unidad 2-bencilpiridina unida al grupo piridilo. La coordinación alrededor del átomo de iridio es la octaédrica esperada, con los heterociclos del ligando 6tt' dispuestos mutuamente *cis* ( $\text{N}(1)\text{-Ir-N}(2) = 90.54(17)^\circ$ ). El grupo fenilo de la unidad 2-fenilpiridina está situado en posición *trans* al anillo piridilo de la unidad 2-bencilpiridina ( $\text{C}(24)\text{-Ir-N}(1) = 168.42(18)^\circ$ ), mientras que el fragmento fenilo de la unidad 2-bencilpiridina está en posición *trans* al anión cloruro ( $\text{C}(1)\text{-Ir-Cl} = 167.87(15)^\circ$ ). Por su parte, el ligando carbonilo se sitúa *trans* al heterociclo de la unidad 2-fenilpiridina ( $\text{C}(38)\text{-Ir-N}(2) = 170.7(2)^\circ$ ). De acuerdo con la presencia de un ligando carbonilo en **26**, su espectro de IR muestra una banda característica  $\nu(\text{CO})$  a  $2017\text{ cm}^{-1}$  y el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en diclorometano-*d*<sub>2</sub> contiene un singlete a 172.3 ppm (Figura AIII.25).

El uso de 1-feniletanol en vez de 2-etoxietanol condujo a la ortometalación de los dos sustituyentes bencilpiridina de la 2-fenilpiridina de **25**. Dada la presencia de dos centros quirales en cada isómero de la mezcla racémica, se pueden obtener pares enantioméricos de hasta cuatro diastereoisómeros diferentes, en el complejo resultante



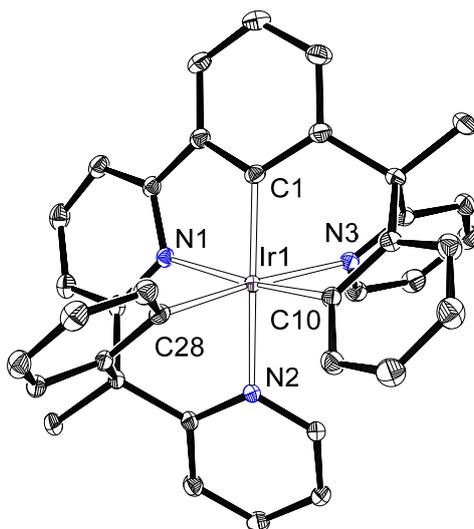
**Figura 3.2.** Diagrama ORTEP del complejo **26** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.029(5), Ir–C(24) = 2.033(5), Ir–N(1) = 2.137(4), Ir–N(2) = 2.058(4), Ir–Cl(1) = 2.4604(13), Ir–C(38) = 1.846(6); C(1)–Ir–Cl(1) = 167.87(15), C(38)–Ir–N(2) = 170.7(2), C(24)–Ir–N(1) = 168.42(18), N(1)–Ir–N(2) = 90.54(17), C(1)–Ir–C(24) = 98.7(2).

[Ir(9h)] (9h = ligando hexadentado dador de 9 electrones); uno de ellos con disposición facial de los carbonos y los heteroátomos y los otros con una disposición meridional (Figura 3.3). El primero debe provenir de la reacción selectiva de  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{RR}-\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{SS}$  con **2**, mientras que los otros tres resultarían de reacciones de ambos pares de enantiómeros  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{RR}-\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{SS}$  y  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{RS}-\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3_{SR}$ . Cálculos DFT (B3LYPG-D3//SDD(f)6-31G\*\*) revelaron que el isómero *fac* es entre 5.0 y 10.7 kcal mol<sup>-1</sup> más estable que los isómeros *mer*. De acuerdo con esto, el tratamiento de suspensiones de **2**, en 1-feniletanol, con 2 equivalentes de **25**, durante 72 h, a reflujo codujo a un sólido marrón. De este sólido se separó el isómero más estable *fac*-Ir( $\kappa^6-C,N,C',N',C,N-L^3$ ) (**27**) como un sólido naranja,



**Figura 3.3.** Estabilidad relativa (G en THF) de los isómeros que pueden formarse en la reacción de **2** con **25**, con un ligando hexadentado.

con un rendimiento del 12%, mediante cromatografía en columna de alúmina neutra. Su formación se sustenta en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del sólido obtenido (Figuras AIII.26 y AIII.27) y en el análisis de difracción de rayos X de un monocristal. La estructura, que contiene ambos enantiómeros cristalográficamente independientes ( $\Lambda$ -*fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C,N-L<sup>3</sup><sub>RR</sub> y  $\Delta$ -*fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C,N-L<sup>3</sup><sub>SS</sub>)) en la unidad asimétrica, demuestra la coordinación de los tres heterociclos al centro de iridio junto con la ortometalación de los tres grupos fenilo, así como la disposición facial de ambos tipos de átomos, carbono y nitrógeno. La figura 3.4 muestra el enantiómero  $\Lambda$ -*fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C,N-L<sup>3</sup><sub>RR</sub>). Los ángulos *trans* N–Ir–C, que se encuentran en el rango de 166–175°, son consistentes con una alta estabilidad molecular.



**Figura 3.4.** Diagrama ORTEP del enantiómero  $\Lambda$ -*fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C,N-L<sup>3</sup>RR) del complejo **27** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–C(1) = 1.986(3), 1.981(2), Ir(1)–C(10) = 2.030(3), 2.018(3), Ir(1)–C(28) = 2.035(3), 2.028(3), Ir(1)–N(1) = 2.087(2), 2.094(2), Ir(1)–N(2) = 2.099(2), 2.097(2), Ir(1)–N(3) = 2.148(2), 2.147(2); N(1)–Ir(1)–C(10) = 167.82(9), 166.74(9), N(2)–Ir(1)–C(1) = 166.72(10), 166.18(10), N(3)–Ir(1)–C(28) = 175.39(9), 173.73(9).

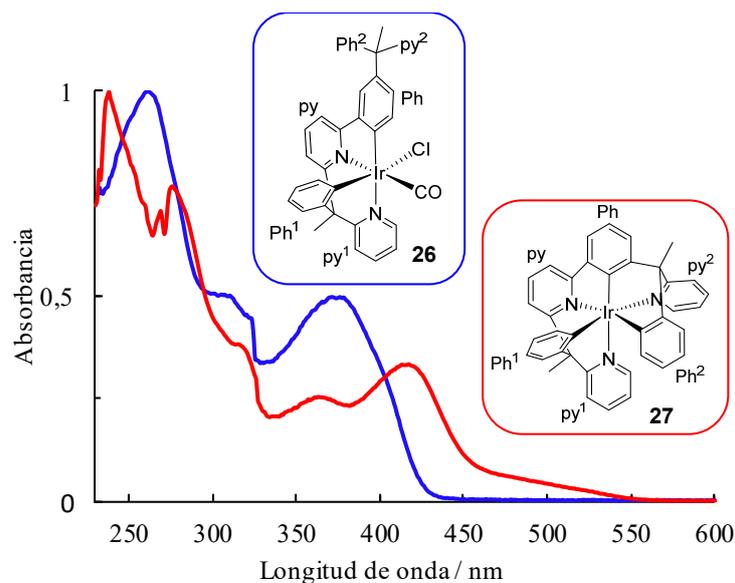
Habiendo demostrado que el proligando **25** es capaz de generar complejos con ligandos 6tt' y 9h, dependiendo del disolvente de reacción, decidimos optimizar la preparación de los complejos que contienen dichos ligandos. En el capítulo anterior vimos que el uso del dímero de iridio **9**, con la olefina cicloocteno, en lugar de **2**, con la diolefina 1,5-ciclooctadieno, incrementaba el rendimiento en la preparación del correspondiente dímero [Ir( $\mu$ -Cl)(6tt')]<sub>2</sub> (**11**) de un 34% a un 84%. Este resultado nos animó a cambiar el precursor de iridio para las reacciones mostradas en el esquema 3.2. Desafortunadamente, ninguno de los dos intentos mejoró los rendimientos de las preparaciones de **26** y **27**. El rendimiento con que fue aislado el complejo carbonilo **26** disminuyó a un 22%, mientras que el complejo con el ligando hexadentado **27** no llegó a formarse. Un precursor alternativo, que se ha utilizado en ocasiones con éxito para sintetizar complejos de iridio(III) con un ligando hexadentado, es el derivado tris(acetilacetato) Ir(acac)<sub>3</sub>

(28).<sup>51a,c,79</sup> Su uso dobló el rendimiento de la preparación de **27**, que alcanzó un 29% (Esquema 3.2). Una de las razones que puede justificar el rendimiento relativamente bajo en la preparación de **27**, con los precursores investigados, podría estar relacionada con el hecho de que sólo la mitad de **25**,  $\text{H}_3\text{L}^3_{\text{RR}}\text{-H}_3\text{L}^3_{\text{SS}}$ , es capaz de formar el producto.

### 3.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos **26** y **27**

Los espectros UV-Vis de **26** y **27**, en disoluciones  $1 \times 10^{-4}$  M, en 2-MeTHF presentan perfiles típicos de especies de iridio(III) hexacoordinadas. Muestran las tres regiones de energía usuales:  $< 300$ ,  $350\text{--}450$  y  $> 450$  nm (Figura 3.5). La tabla 3.1 recoge una selección de las bandas de absorción junto con las transiciones que las generan. Se asignaron con ayuda de cálculos TD-DFT (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G\*\*). Como en los casos anteriores, los cálculos se realizaron considerando THF como disolvente. Las bandas de mayor energía ( $< 300$  nm) se deben a transiciones  $^1\pi\text{-}\pi^*$  intraligando. Las bandas entre 350 y 450 nm corresponden a transferencias de carga permitidas por espín desde el centro de iridio a los heterociclos, combinadas con transiciones desde los grupos fenilo a los anillos piridilo. Las absorciones débiles que aparecen por encima de 450 nm se asignaron a transiciones formalmente prohibidas por espín (Tablas AIII.1 y AIII.2). Estas últimas son resultado del fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio. Tienen lugar principalmente desde el HOMO al LUMO. Las figuras AIII.2 y AIII.3 muestran una representación gráfica de los orbital de ambos compuestos, mientras que su distribución se recoge en las tablas AIII.3 y AIII.4. De manera consistente con los complejos previos, el HOMO de ambas moléculas se deslocaliza entre el centro metálico y los grupos fenilo, mientras que el LUMO se extiende sobre los heterociclos.

Las energías de los HOMO obtenidas mediante cálculos DFT están de acuerdo con las obtenidas experimentalmente a partir del estudio electroquímico de ambos



**Figura 3.5.** Espectros de absorción UV-Vis normalizados de **26** y **27** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) a 298 K.

**Tabla 3.1.** Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **26** y **27** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

$\lambda_{\text{exp}}^a$ (nm)	$\epsilon^b$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Energía de excitación <sup>b</sup> (nm)	Fuerza del oscilador, $f^b$	Transición	Carácter de la transición <sup>b</sup>
<b>Complejo 26</b>					
261	15160	267	0.0312	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (39%), HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO (11%)	Ph + Ph <sup>1</sup> + Ph <sup>2</sup> + py <sup>2</sup> + Cl $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
305	7660	299	0.0348	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (76%)	Ir + Ph + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py <sup>1</sup>
376	7560	391 (S <sub>1</sub> )	0.0262	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	Ir + Ph + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
455	100	452 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (61%), HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (12%)	Ir + Ph + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
<b>Complejo 27</b>					
274	16915	267	0.0061	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO+1 (72%)	Ph <sup>1</sup> + Ph <sup>2</sup> $\rightarrow$ py <sup>1</sup> + py <sup>2</sup>
361	557	370	0.0473	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (73%)	Ir + Ph <sup>2</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>2</sup>
419	7330	411	0.0819	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (86%)	Ir + Ph <sup>2</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
455	1870	457 (S <sub>1</sub> )	0.0565	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	Ir + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
509	70	499 (T <sub>1</sub> )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (83%)	Ir + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>

<sup>a</sup>en THF. <sup>b</sup>Obtenido mediante cálculos TD-DFT en THF.

complejos (Tabla 3.2). La figura AIII.5 muestra los voltamogramas cíclicos, que se midieron en disolución de acetonitrilo, bajo atmósfera de argón, utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte. Ambos muestran una oxidación de Ir(III) a Ir(IV), que aparece a 1.10 V para **26** y a 0.14 V para **27**, frente al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . El alto potencial anódico observado para **26** concuerda con los de los complejos  $[\text{Ir}(\text{6tt}')\text{Cl}(\text{CO})]$ , **3** y **10** ( $\approx 1.1$  V), mientras que el potencial anódico del complejo **27** se encuentra dentro del rango de los observados para los emisores de la clase  $[\text{6tt}' + 3\text{b}]$ , **13a-c** y **16b,c** (0.09–0.21 V). La notable diferencia entre ambos valores está asociada a la presencia del ligando carbonilo en **26**, que estabiliza significativamente el HOMO. La oxidación de **26** es irreversible, mientras que la de **27** es cuasi reversible. El carácter irreversible de la oxidación de **26** no es sorprendente, ya que el ligando carbonilo es ácido y, por tanto, debería desestabilizar la especie oxidada. No se observaron picos de reducción dentro de la ventana del disolvente para ninguno de los compuestos.

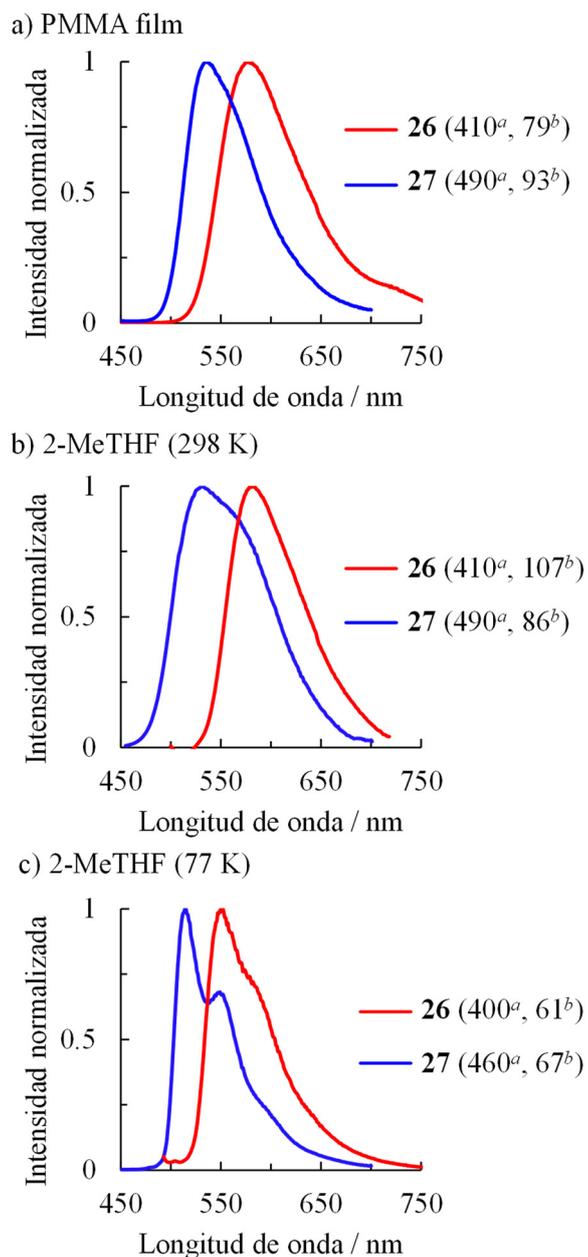
**Tabla 3.2.** Potenciales de oxidación y energías de los orbitales moleculares para los complejos **26** y **27**.

Complejo	$E^{\text{ox } a}$ (V)	obs (eV)		calcd (eV) <sup>b</sup>	
		HOMO <sup>c</sup>	HOMO	LUMO	HLG <sup>d</sup>
<b>26</b>	1.10 <sup>e</sup>	-5.91	-5.64	-1.74	3.90
<b>27</b>	0.14 <sup>f</sup>	-4.94	-4.75	-1.29	3.46

<sup>a</sup>Medido en disoluciones de acetonitrilo/ $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  (0.1 M), vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . <sup>b</sup>Valores DFT calculados. <sup>c</sup>HOMO =  $-[E^{\text{ox}} \text{ vs } \text{Fc}/\text{Fc}^+ + 4.8]$  eV. <sup>d</sup>HLG = LUMO – HOMO. <sup>e</sup>Potencial anódico. <sup>f</sup> $E_{1/2}^{\text{ox}}$

Los complejos **26** y **27** son emisores fosforescentes bajo fotoexcitación. Las medidas se llevaron a cabo en films de PMMA dopado al 5% en peso, a temperatura ambiente y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K. La figura 3.6 muestra los espectros registrados bajo dichas condiciones. Las emisiones ocurren desde los respectivos estados excitados  $T_1$ , tal como sugiere la buena concordancia existente entre

las longitudes de onda experimentales y las calculadas a partir de la diferencia de energía entre los estados optimizados T<sub>1</sub> y S<sub>0</sub>, considerando THF, como disolvente.



**Figura 3.6.** Espectros de emisión de **26** y **27**.  $^a\lambda_{exc}$  / nm;  $^b$ fwhm / nm.

El perfil de las bandas de emisión de ambos compuestos es similar. Los valores de la anchura a media altura (fwhm) dependen del medio de la medida y se encuentran en rangos muy parecidos de 61–107 nm para **26** y 67–93 nm para **27**. La principal diferencia

entre los espectros de ambos complejos se observa en la energía de los máximos de emisión. El complejo **26** es un emisor verde con máximos entre 515 y 549 nm. La presencia del ligando carbonilo produce un incremento del gap HOMO-LUMO con respecto a **27** (Tabla 3.2). Así, el complejo **27**, con menor separación HOMO-LUMO, emite en la región amarilla del espectro electromagnético, con sus máximos entre 552 y 587 nm. Los tiempos de vida son cortos, situándose en el rango de 0.6 a 8.4  $\mu\text{s}$ . Los rendimientos cuánticos son moderados y similares para ambos compuestos en PMMA, alrededor de 0.40. Este valor se mantiene para el complejo **27**, en 2-MeTHF, a temperatura ambiente. Sin embargo, se reduce a la mitad en el caso de **26**. Esta reducción está asociada con una disminución de la constante radiativa de **26**, que es aproximadamente un orden de magnitud menor que la de **27**. Esta variación sugiere diferencias significativas en la solvatación de ambos compuestos, probablemente relacionadas con la diferente naturaleza de los ligandos polidentados. Como consecuencia de esta situación, la relación entre las constantes radiativa y no radiativa es la misma para ambos compuestos, en PMMA, e igual a la de **27** en disolución a temperatura ambiente (0.7). La relación en 2-MeTHF disminuye hasta 0.2 en el caso de **26** (Tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Datos de emisión para los complejos **26** y **27**.

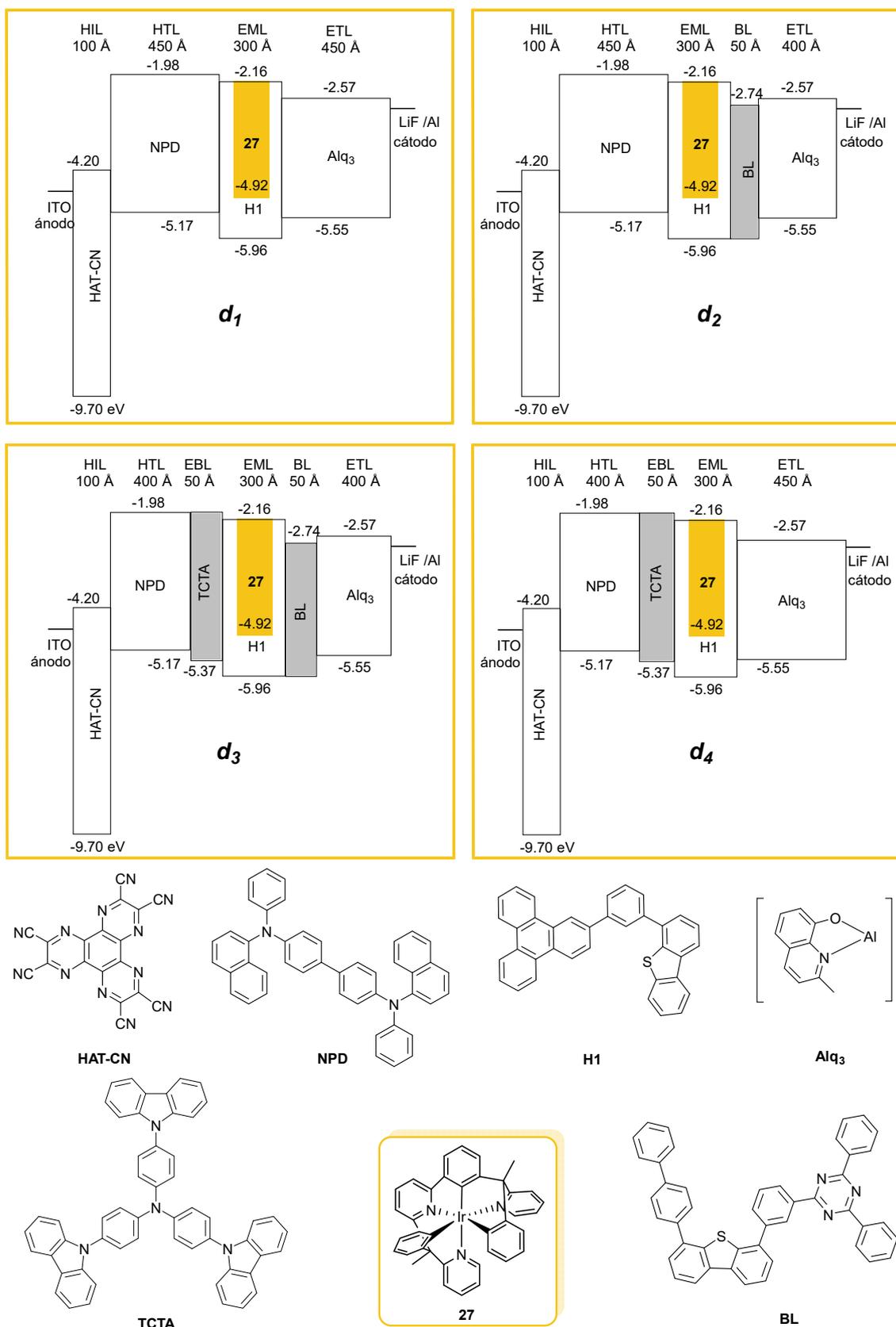
Complejo	calcd $\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Medio (T/K)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Phi$	$k_r^a$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{nr}}^a$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_r/k_{\text{nr}}$
<b>26</b>	507	PMMA (298)	529	1.7	0.43	$2.5 \times 10^5$	$3.4 \times 10^5$	0.7
		2-MeTHF (298)	535	3.7	0.18	$4.9 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$	0.2
		2-MeTHF (77)	515, 549	8.4				
<b>27</b>	566	PMMA (298)	576	1.4	0.41	$2.9 \times 10^5$	$4.2 \times 10^5$	0.7
		2-MeTHF (298)	581	0.6	0.42	$7.0 \times 10^5$	$9.5 \times 10^5$	0.7
		2-MeTHF (77)	552, 587	7.7				

<sup>a</sup>Calculado de acuerdo a  $k_r = \phi/\tau$  y  $k_{\text{nr}} = (1 - \phi)/\tau$ .

### 3.5. Propiedades electroluminescentes de dispositivos OLED basados en el complejo 27

Nuestro interés en conocer la aplicabilidad de los compuestos de iridio(III) tris(heterolépticos), de tipo encapsulado, en la fabricación de dispositivos OLED nos llevó a evaluar el comportamiento del complejo 27, como emisor fosforescente amarillo, en cuatro dispositivos de emisión inferior. La figura 3.7 muestra la configuración de los cuatro dispositivos  $d_1$ – $d_4$ , incluyendo los niveles de energía y el espesor de las capas, así como las estructuras moleculares de los compuestos utilizados.

Los dispositivos se fabricaron mediante evaporación térmica a alto vacío ( $< 10^{-7}$  Torr). Inmediatamente después de su fabricación, se encapsularon dentro de una caja seca ( $< 1$  ppm de  $H_2O$  y  $O_2$ ). Antes del cierre de la capsula, se incorporó un absorbente de humedad. La capsula se cerró con una tapa de vidrio y posteriormente se selló con una resina epoxi. Los cuatro dispositivos contuvieron un ánodo, formado por una capa de 750 Å de óxido de indio y estaño (ITO), y un cátodo, constituido por una capa de fluoruro de litio de 10 Å y otra de 1000 Å de aluminio. Los componentes de la estructura del dispositivo más simple  $d_1$ , dispuestos secuencialmente desde el ánodo hacia el cátodo, fueron: 100 Å de HAT-CN que actuó como inyector de huecos (HIL), 450 Å de NPD como material para el transporte de huecos (HTL), 300 Å de H1 dopado con un 9% del complejo 27 como emisor (EML) y 450 Å de Alq<sub>3</sub> como transportador de electrones (ETL). Con el propósito de mejorar las características de este primer dispositivo, se fabricaron los dispositivos  $d_2$ – $d_4$ . Estos dispositivos perseguían diferentes objetivos. Para alcanzarlos, sus estructuras sufrieron distintas modificaciones respecto a la estructura de  $d_1$  (Figura 3.7). El dispositivo  $d_2$  se construyó con el objetivo de evitar que los huecos y excitones se filtrasen a la capa transportadora de electrones de Alq<sub>3</sub>, que tiene un triplete



**Figura 3.7.** Niveles de energía de las diferentes capas de los dispositivos y materiales empleados en su fabricación.

de baja energía. El filtrado provocaría la extinción de ambos. Con este fin, se introdujo una capa de 50 Å del material bloqueante de huecos BL ( $T_1 = 2.56$  eV) entre la capa emisora y la de Alq<sub>3</sub>. Simultáneamente, la anchura de esta última capa se redujo a 400 Å. El dispositivo ***d*<sub>3</sub>** exhibe la estructura más completa. Con el fin de bloquear electrones y excitones, evitando que escapen a la capa transportadora huecos de NPD, que tiene un triplete de baja energía, ***d*<sub>3</sub>** incorpora una capa de 50 Å del compuesto TCTA (EBL), que tiene un triplete de alta energía ( $T_1 = 2.76$  eV), entre las capas transportadora de huecos y emisora de ***d*<sub>2</sub>**. La incorporación de la nueva capa se acompañó con la reducción del grosor de la capa transportadora de huecos a 400 Å. El mejor confinamiento de los excitones debería mejorar la eficiencia cuántica externa del dispositivo. Finalmente, para evaluar la importancia relativa de las dos capas adicionales introducidas, se construyó el dispositivo ***d*<sub>4</sub>** eliminando la capa de BL de ***d*<sub>3</sub>** y aumentando el espesor de la capa de transporte de electrones a 450 Å. Debe notarse que el grosor total de la pila orgánica se mantuvo constante en todos los dispositivos; la ausencia de las capas de bloqueo de electrones o huecos se compensó con el espesor extra de las capas de transporte de huecos y electrones, respectivamente. Este diseño se realizó para eliminar posibles distorsiones en la medida de la eficiencia debidas a cambios relacionados con los espesores de las capas orgánicas. La tabla 3.4 resume los datos del funcionamiento de los dispositivos, incluyendo las características de emisión y los valores de voltaje de encendido, eficiencia luminosa (LE), eficiencia cuántica externa (EQE) y eficiencia energética (PE). Todos estos valores son dados a una luminancia de 600 cd/m<sup>2</sup>.

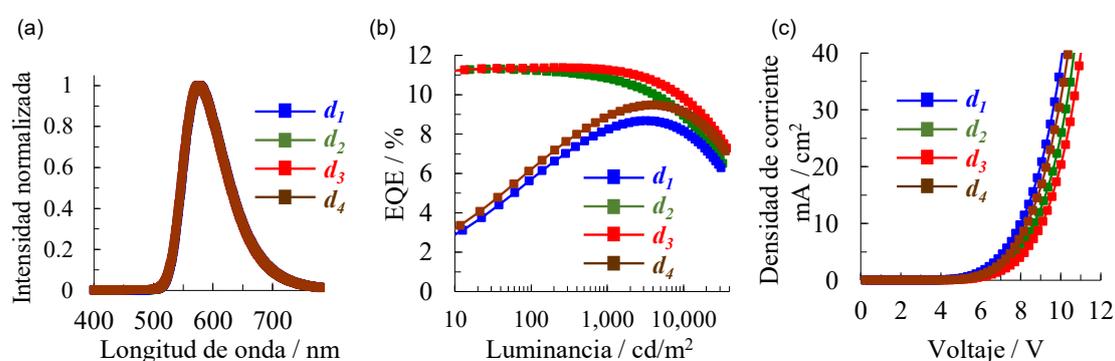
El complejo **27** proporcionó una emisión amarilla con coordenadas CIE ( $x, y$ ) ~ (0.52, 0.48), un máximo de emisión a 576 nm, una anchura a media altura de la banda de 84 nm y un *offset* de emisión por debajo de 525 nm (Figura 3.8(a)). Esto corresponde a

**Tabla 3.4.** Resumen del comportamiento de los dispositivos  $d_1$ – $d_4$ .

Dispositivo	1931 CIE <sup>a</sup>		$\lambda_{\max}$ (nm)	fwhm <sup>b</sup> (nm)	at 600 cd/m <sup>2</sup>			
	x	y			Voltaje (V)	LE <sup>c</sup> (cd/A)	EQE <sup>d</sup> (%)	PE <sup>e</sup> (lm/W)
$d_1$	0.520	0.477	576	84	6.6	21.4	7.8	10.2
$d_2$	0.519	0.478	576	84	6.7	30.3	11.0	14.1
$d_3$	0.517	0.479	576	84	7.1	31.3	11.3	13.8
$d_4$	0.518	0.478	576	85	6.9	23.2	8.4	10.6

<sup>a</sup>Coordenadas cromáticas. <sup>b</sup>Anchura total a media altura del máximo de emisión en el espectro de EL.

<sup>c</sup>Eficiencia luminosa. <sup>d</sup>Eficiencia cuántica externa. <sup>e</sup>Eficiencia energética.



**Figura 3.8.** (a) Espectro de emisión de los dispositivos medidos a 10 mA/cm<sup>2</sup>. (b) Eficiencia cuántica externa frente a luminancia. (c) Densidad de corriente frente a voltaje.

una energía de emisión del triplete de más de 2.35 eV. Para confinar eficientemente los excitones de alto triplete, se requieren capas de materiales con tripletes de alta energía alrededor de la capa emisora. Sin embargo, tanto el compuesto NPD, que actúa como transportador de huecos ( $T_1 = 2.29$  eV), como el derivado Alq<sub>3</sub>, que opera como transportador de electrones ( $T_1 \sim 2.0$ – $2.1$  eV), tienen un triplete de menor energía. Por tanto, no pueden confinar eficientemente los excitones dentro de la capa emisora. Como consecuencia, el dispositivo más simple  $d_1$ , sin las capas adicionales de los compuestos BL y TCTA, tiene la eficiencia cuántica externa más baja de los cuatro, 7.8%. La introducción del material BL, bloqueador de huecos, entre la capa emisora y la de Alq<sub>3</sub> evita que los huecos y excitones se filtren a esta última, tal como se esperaba. Como

consecuencia, la configuración de  $d_2$  mejora la eficiencia cuántica externa del dispositivo en un 40% con respecto a  $d_1$ , alcanzando un valor del 11.0%. Una ligera mejora adicional se consiguió al añadir la capa de bloqueo de excitones y electrones de TCTA entre la capa emisora y la transportadora de huecos. Así, el dispositivo  $d_3$  muestra una eficiencia cuántica externa del 11.3%, el valor más alto de los cuatro. El efecto de la capa de BL es significativamente mayor que el efecto de la de TCTA, en la mejora de la eficiencia cuántica externa, como lo pone de manifiesto el dispositivo  $d_4$ . Este último, que tiene el compuesto bloqueante de electrones y excitones TCTA como única capa adicional, alcanza una eficiencia cuántica externa del 8.4%; un valor significativamente menor que el del dispositivo  $d_2$ , que contiene la capa de BL, bloqueadora de huecos. La zona de recombinación se localiza dentro de la capa emisora. Como se deduce de los niveles de energía que muestra la figura 3.7, el emisor transporta los huecos, mientras que el anfitrión transporta los electrones. De acuerdo con esto, lo más probable es que la posición de la zona de recombinación se encuentre más próxima a la capa transportadora de electrones que a la transportadora de huecos. La figura 3.8(b) aporta una evidencia adicional de la influencia marcadamente diferente que tienen las capas de los compuestos BL y TCTA sobre la eficiencia cuántica externa de los dispositivos, como cabe esperar de la posición, próxima a la capa transportadora de electrones, de la zona de recombinación. La eficiencia de los dispositivos  $d_1$  y  $d_4$ , que no contienen la capa de BL, es muy baja a baja luminancia ( $10\text{--}100\text{ cd/m}^2$ ), pero aumenta significativamente al aumentar ésta; en cambio, la eficiencia de los dispositivos  $d_2$  y  $d_3$ , que contienen la capa de BL, se mantiene en valores muy elevados incluso a baja luminancia. La zona de recombinación parece propagarse hacia el lado de la capa de transporte de huecos, con el aumento de densidad de corriente y luminancia. Como consecuencia, el efecto de los compuestos BL y TCTA sobre la eficiencia de los dispositivos es similar, a luminancias

mayores de 10000 cd/m<sup>2</sup>. Las curvas de densidad de corriente frente a voltaje de los cuatro dispositivos presentan perfiles semejantes con voltajes de encendido entre 6.6 y 7.1 V (Figura 3.8(c)).

### 3.6. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo ha revelado que emisores de iridio(III) formalmente tris(heterolépticos) de tipo encapsulado de la clase [Ir(9h)], con una disposición facial de los átomos de carbono y nitrógeno, son accesibles cuando la molécula orgánica responsable de la formación del ligando hexadentado h se diseña adecuadamente. Una vez aislado el proligando orgánico, se deben tener en cuenta varios detalles para su coordinación al centro de iridio. Proceso que da lugar a la síntesis del emisor. Estos detalles están relacionados con el precursor metálico y el disolvente de reacción. Se ha comprobado que aunque el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  sirve como precursor, el derivado tris(acetilacetato)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  es un material de partida más apropiado para la síntesis del emisor [Ir(9h)]. Asimismo, se ha observado que los alcoholes secundarios de alto punto de ebullición son más adecuados que los alcoholes primarios, ya que los primeros previenen la posible carbonilación del metal, que inhibe la coordinación total del proligando. La última parte del capítulo demuestra que esta clase de emisores tiene aplicabilidad en la fabricación de dispositivos OLED, habiéndose obtenido unos resultados más que razonables.

En resumen, en este capítulo se ha descrito el proceso completo hasta llegar a la fabricación de un dispositivo OLED, que contiene el primer emisor de iridio(III) formalmente tris(heteroléptico) de tipo encapsulado. Dicho dispositivo posee un máximo de emisión a 576 nm, una eficiencia cuántica externa del 11.3% y una eficiencia luminosa de 31.3 cd/A a 600 cd/m<sup>2</sup>.

## Capítulo 4

**Complejos de iridio(III) tris(heterolépticos) de tipo encapsulado con un ligando hexadentado- $C,N,C',N',C'',N''$  formado por unidades fenilpiridina, bencilpiridina y etilpiridina metaladas**



#### 4.1. Introducción

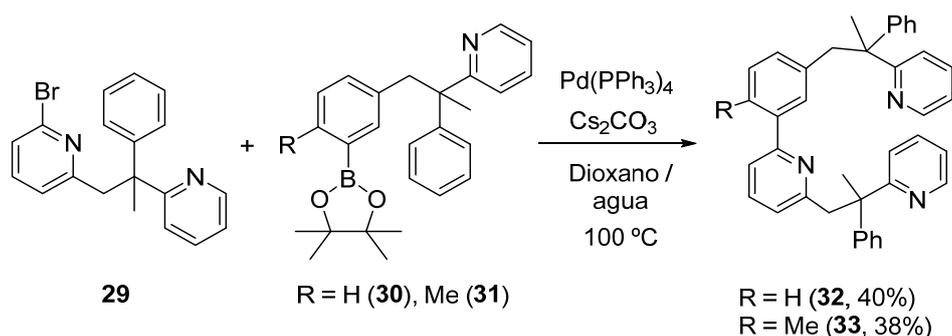
El proligando **25** puede verse como una 2-fenilpiridina unida a través de las unidades fenilo y piridilo al grupo metileno de dos 2-bencilpiridinas, que llevan un sustituyente metilo en el átomo de carbono bencílico. Empleando esta molécula, hemos generado el emisor **27**. El centro metálico de este complejo está encapsulado por las unidades ortometaladas de los fragmentos 2-fenilpiridina y 2-bencilpiridina. El complejo **27** representa por tanto el primer ejemplo de un emisor de tipo encapsulado formalmente tris(heteroléptico), ya que los fragmentos 2-bencilpiridina son formalmente diferentes debido a que están unidos a distintos grupos, fenilo y piridilo; si bien, este complejo es en realidad un modelo de emisor bis(heteroléptico) de la clase  $[3b+3b+3b']$ .<sup>9,11,12,55,80b,91</sup>

La transformación del proligando **25** en el ligando 9h de **27** implica la coordinación de los heteroátomos y la activación de un enlace *orto*-CH de cada uno de los grupos fenilo. En este capítulo mostramos que la inserción de un grupo CH<sub>2</sub> entre la unidad 2-fenilpiridina y el átomo de carbono bencílico de los grupos 2-bencilpiridina origina una asimetría en el proceso de activación de los enlaces C–H. El resto 2-bencilpiridina unido al grupo fenilo de la unidad 2-fenilpiridina experimenta la activación de un enlace C(sp<sup>3</sup>)–H del sustituyente metilo, sobre el carbono bencílico, en lugar de la activación C(sp<sup>2</sup>)–H del grupo fenilo observada para **25**. Como resultado, el proceso de activación de los enlaces C–H conduce a un emisor verdaderamente tris(heteroléptico) en el que el ion metálico está encapsulado por un ligando hexadentado constituido por tres unidades bidentadas diferentes: 2-fenilpiridina ortometalada, 2-bencilpiridina ortometalada y 2-etilpiridina metalada.

Este capítulo describe la preparación de dos nuevas moléculas orgánicas, su coordinación a iridio para generar nuevos ligandos hexadentados *C,N,C',N',C'',N''* (9h) y las propiedades fotofísicas de los compuestos fosforescentes resultantes.

#### 4.2. Preparación de 2-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)-6-(3-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)piridina y 2-(2-metil-5-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina

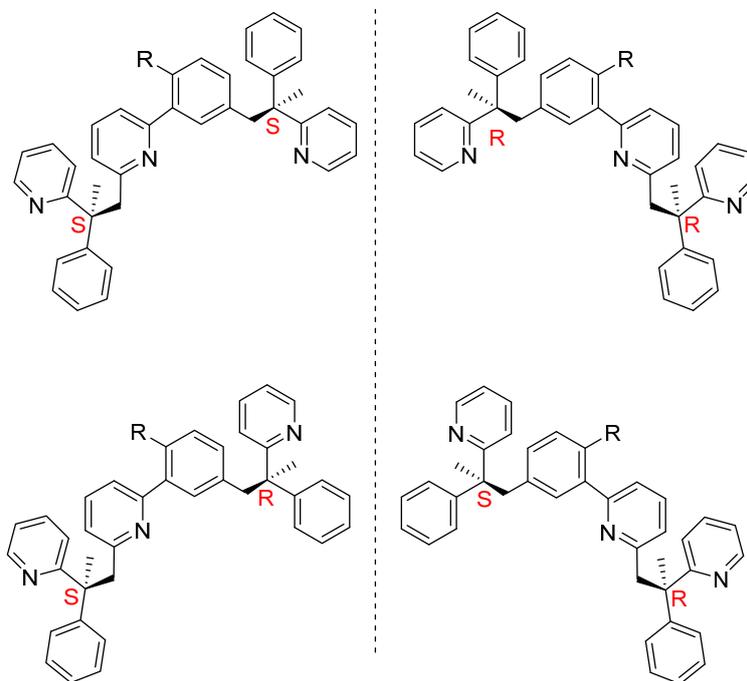
La introducción de las dos unidades CH<sub>2</sub> mencionadas en el proligando **25** da lugar al proligando **32**. Esta nueva molécula se preparó mediante un acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura entre 2-bromo-6-(2-fenil-2-(2-piridin-2-il)propil)piridina (**29**) y 2-(2-fenil-1-(3-pinacolborilfenil)propan-2-il)piridina (**30**). La reacción se llevó a cabo en una mezcla de dioxano:agua (4:1) como disolvente, calentando a 100 °C, durante 4 h, y usando un 5% mol del complejo Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como precursor del catalizador y 2 equivalentes de carbonato de cesio como base (Esquema 4.1). La utilización del reactivo 2-(1-(4-metil-3-pinacolborilfenil)-2-fenilpropan-2-il)piridina (**31**), con un sustituyente metilo en la posición 4 del grupo fenilo borilado, da lugar al proligando metilado análogo **33**. Ambos compuestos se obtuvieron como sólidos blancos, con un rendimiento aproximado del 40%, después de la correspondiente purificación mediante cromatografía de columna y recristalización en acetonitrilo.



**Esquema 4. 1.** Síntesis de los proligandos **32** y **33**.

Del mismo modo que el proligando **25**, las moléculas orgánicas **32** y **33** se obtuvieron como mezclas racémicas de los diastereoisómeros *RR/SS* y *RS/SR* que se

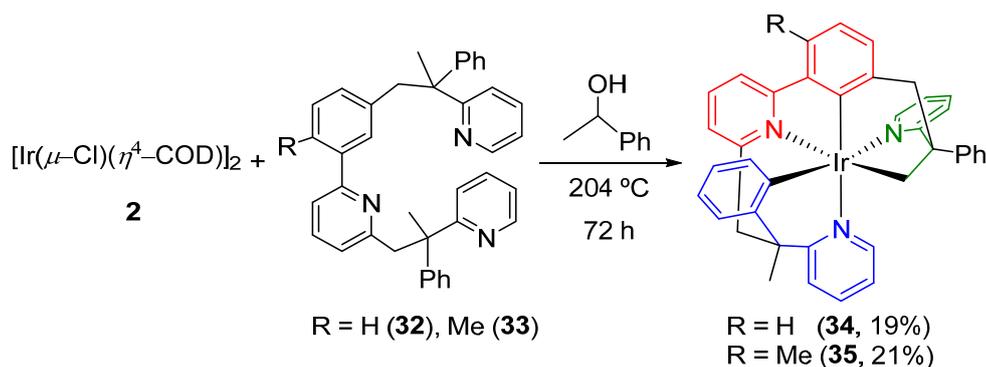
muestran en la figura 4.1. Estos isómeros son indistinguibles mediante espectroscopía de RMN.



**Figura 4.1.** Diastereoisómeros de los prolifandos **32** (R = H) y **33** (R = Me).

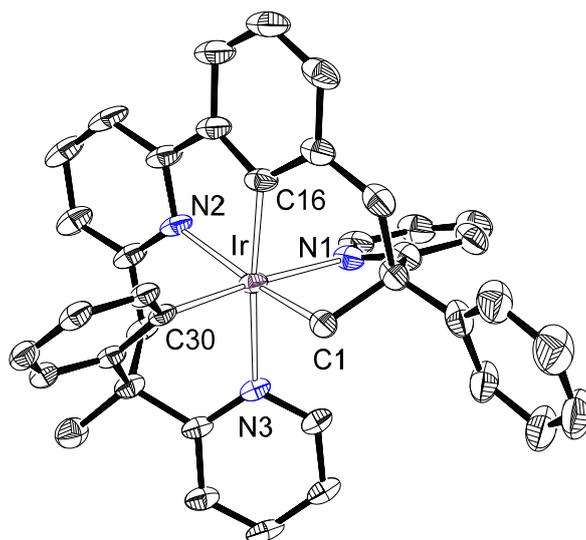
#### 4.3. Coordinación de los prolifandos **32** y **33** a iridio

Una vez obtenidos los precursores orgánicos, investigamos su coordinación a iridio(III). Seleccionamos el dímero **2** como precursor metálico, en 1-feniletanol a reflujo, puesto que bajo estas condiciones habíamos obtenido **27**. El tratamiento de suspensiones de **2**, en 1-feniletanol, con 2 equivalentes de **32**, durante 72 h, a reflujo condujo a un sólido grisáceo, del cual se separó el emisor encapsulado *fac*-Ir-( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C'',N''-L<sup>4</sup>) (**34**). Este complejo se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 19%, después de purificar el crudo de la reacción mediante cromatografía en columna de alúmina neutra (Esquema 4.2).



#### Esquema 4.2. Preparación de los complejos **34** y **35**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en diclorometano- $d_2$ , del sólido obtenido (Figuras AIV.15 y AIV.16) revelan la presencia de un único grupo metilo y tres grupos  $\text{CH}_2$  diastereotópicos, lo que indica que en la reacción de coordinación de **32** ha tenido lugar la metalación de uno de sus grupos metilo. La caracterización de **34** mediante difracción de rayos X confirmó este hecho. La figura 4.2 muestra una vista de la molécula. La estructura demuestra la naturaleza encapsulada de este nuevo complejo, que presenta una disposición facial de átomos de carbono y nitrógeno en un entorno octaédrico alrededor del centro de iridio(III). La estructura también prueba que, además de la activación del enlace *orto*- $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  del grupo fenilo de la unidad 2-fenilpiridina, tiene lugar la activación selectiva *orto*- $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  del anillo fenilo de la unidad 2-bencilpiridina unida al heterociclo de la 2-fenilpiridina y la activación  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  del sustituyente metilo situado sobre el carbono bencílico de la otra 2-bencilpiridina. Los ángulos *trans*- $\text{N-Ir-C}$  se encuentran en el mismo rango que en **27** ( $167\text{--}175^\circ$ ). Su proximidad al valor ideal de  $180^\circ$  sugiere una alta estabilidad molecular. De hecho, cálculos DFT (B3LYPG-D3//SDD(f)-6-31G\*\*) revelan que **34** es el racemato más estable de los dieciséis diastereoisómeros que se pueden generar en el proceso de coordinación de **32** (Figura 4.3). De acuerdo con la configuración de los átomos de carbono asimétricos de **34**, cabe destacar que sólo el racemato *RR/SS* del proligando es capaz de formar este emisor.

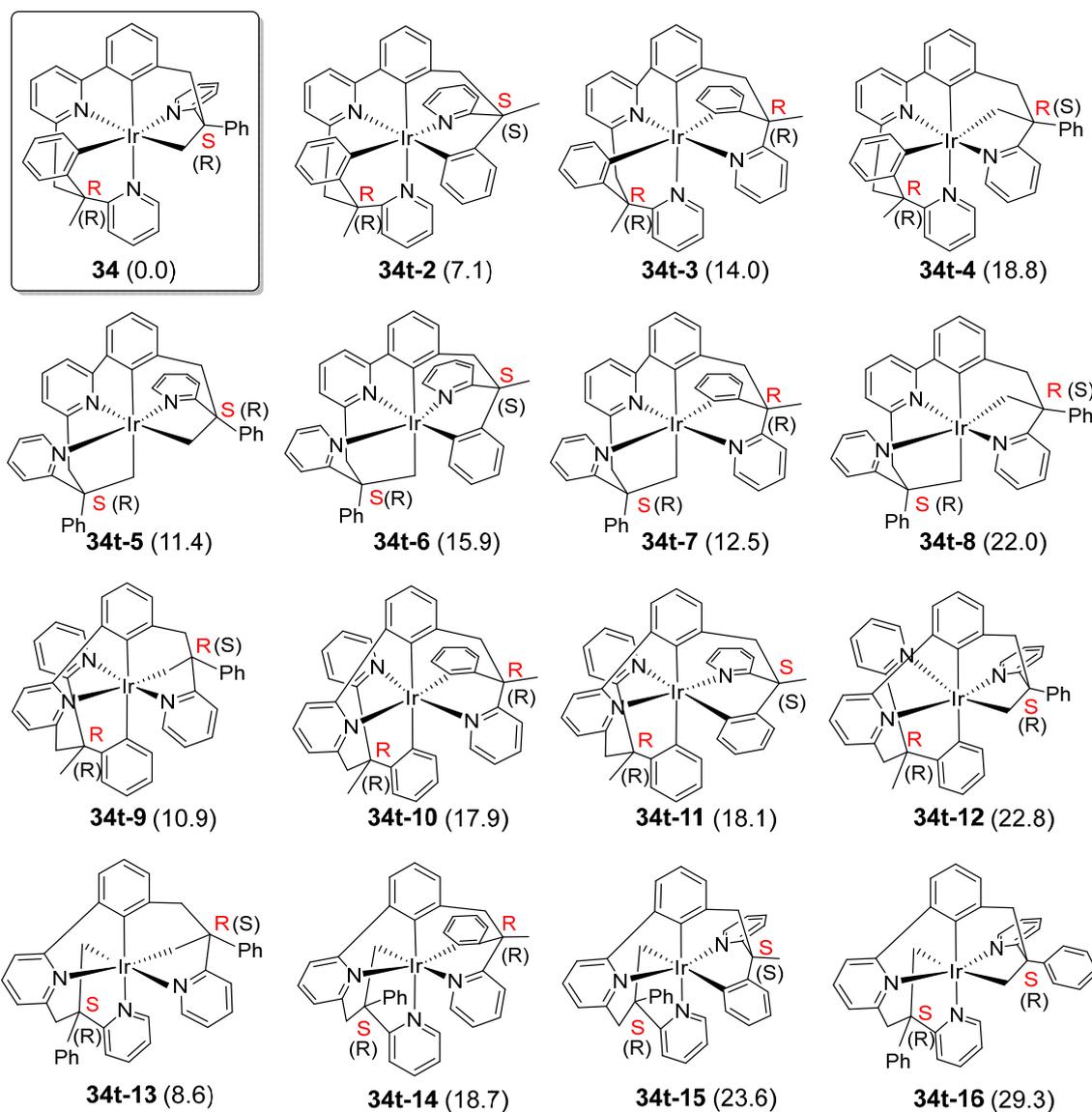


**Figura 4.2.** Diagrama ORTEP del complejo **34** (elipsoides al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.054(5), Ir–C(16) = 2.018(5), Ir–C(30) = 2.016(4), Ir–N(1) = 2.100(4), Ir–N(2) = 2.172(4), Ir–N(3) = 2.183(4); N(1)–Ir–C(30) = 174.26(16), N(2)–Ir–C(1) = 167.01(16), N(3)–Ir(1)–C(16) = 174.81(17).

Una vez visto que el proligando **32** es capaz de generar un emisor [9h], decidimos ensayar la reacción de **2** con el proligando **33**, bajo las mismas condiciones utilizadas para la formación de **34**. La reacción condujo al complejo **35**, análogo a **34**, que se aisló como un sólido amarillo, con un rendimiento del 21% (Esquema 4.2). La activación C(sp<sup>3</sup>)–H del grupo metilo unido al carbono cuaternario del sustituyente del anillo fenilo de la unidad 2-fenilpiridina está soportada por los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, en diclorometano-*d*<sub>2</sub>, del sólido obtenido (Figuras AIV.17 y AIV.18).

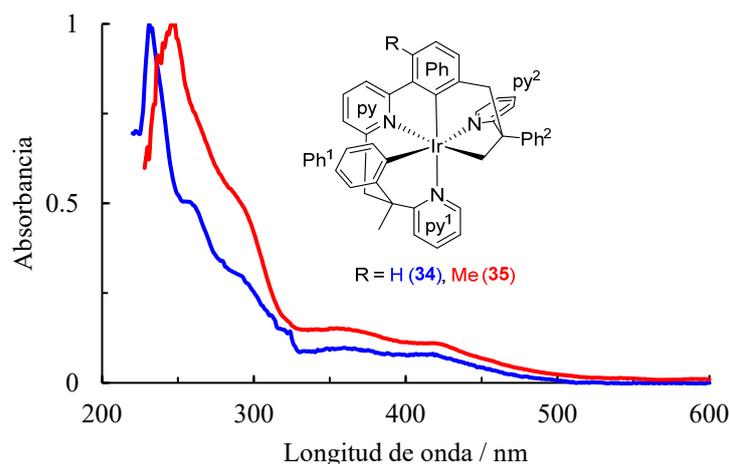
#### 4.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos **34** y **35**

Los espectros UV-Vis de **34** y **35**, en disoluciones 1 x 10<sup>-4</sup> M, en 2-MeTHF, a temperatura ambiente, son muy similares y presentan perfiles típicos de especies de iridio(III) hexacoordinadas. Muestran las tres regiones de energía usuales: < 300, 350–450 y >



**Figura 4.3.** Estabilidad relativa (G en THF, kcal mol<sup>-1</sup>) de los isómeros que pueden formarse en la reacción de **2** con **32**. Las configuraciones absolutas en el proligando libre se indica entre paréntesis.<sup>92</sup>

450 nm (Figura 4.4). La tabla 4.1 recoge una selección de las bandas de absorción junto con las transiciones que las generan. Como en los capítulos anteriores, las bandas se asignaron con ayuda de cálculos TD-DFT (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G), que se realizaron considerando THF como disolvente (Tablas AIV.1 y AIV.2). Las bandas de mayor energía (< 300 nm) y más intensas se deben a transiciones <sup>1</sup>π-π\* intraligando. Las absorciones entre 350 y 450 nm, de intensidad intermedia, corresponden a transferencias de carga permitidas por espín desde el centro de iridio a los heterociclos, combinadas con



**Figura 4.4.** Espectros de absorción UV-Vis normalizados de **34** y **35** en 2-MeTHF ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) a 298 K.

**Tabla 4.1.** Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **34** y **35** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

$\lambda_{\text{exp}}^a$ (nm)	$\epsilon^b$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Energía de excitación <sup>b</sup> (nm)	Fuerza del oscilador, $f^b$	Transición	Carácter de la transición <sup>b</sup>
<b>Complejo 34</b>					
261	13891	294	0.1747	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (70%)	Py + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
362	2668	389	0.0513	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)	Ir + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>2</sup>
419	2146	421 (S <sub>i</sub> )	0.0366	HOMO $\rightarrow$ LUMO (87%)	Ir + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
455	1102	462 (T <sub>i</sub> )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (56%)	Ir + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
<b>Complejo 35</b>					
293	19210	294	0.1682	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (61%)	Py + Ph + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
363	5850	390	0.0561	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (68%)	Ir + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>2</sup>
428	3980	419 (S <sub>i</sub> )	0.0355	HOMO $\rightarrow$ LUMO (82%)	Ir + Ph + Ph <sup>1</sup> $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup>
462	2110	454 (T <sub>i</sub> )	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO (52%)	Ir + Ph $\rightarrow$ py + py <sup>1</sup> + py <sup>2</sup>

<sup>a</sup>en THF. <sup>b</sup>Obtendio mediante cálculos TD-DFT en THF.

transiciones desde los grupos fenilo ortometalados a los anillos piridilo. Las absorciones débiles por encima de 450 nm implican principalmente transiciones HOMO-LUMO formalmente prohibidas por espín, que resultan del fuerte acoplamiento espín-órbita

inducido por el centro de iridio. Los orbitales moleculares de **34** y **35** se encuentran dibujados en las figuras AIV.2 y AIV.3 mientras que su distribución se recoge en las tablas AIV.3 y AIV.4. El HOMO de ambos compuestos se distribuye sobre el centro metálico ( $\approx 50\%$ ) y los grupos fenilo metalados, mientras el LUMO se deslocaliza sobre los heterociclos.

Las energías de los HOMO obtenidas mediante cálculos DFT están de acuerdo con las obtenidas experimentalmente a partir del estudio electroquímico de ambos complejos (Tabla 4.2). La figura AIV.6 muestra los voltamogramas, que se midieron en acetonitrilo, bajo atmósfera de argón, utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte. Ambos voltamogramas muestran una oxidación cuasi reversible de Ir(III) a Ir(IV) a potenciales, frente al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , de 0.15 V (**34**) y 0.13 V (**35**). Estos valores concuerdan con el obtenido para el complejo **27** (0.14 V). Del mismo modo que para este último, tampoco se observaron picos de reducción dentro de la ventana del disolvente.

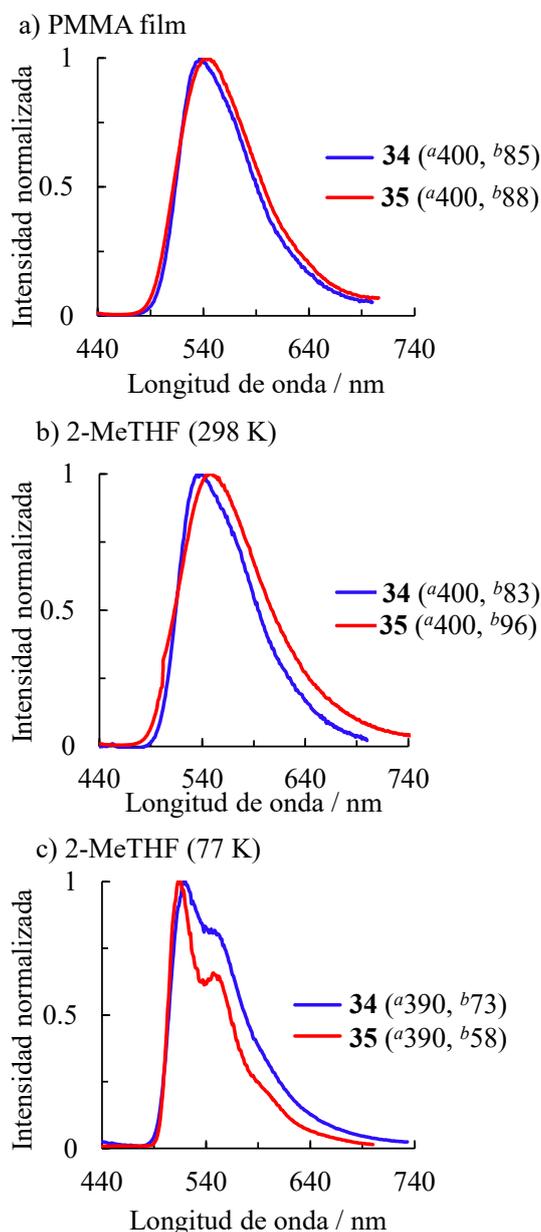
**Tabla 4.2.** Potenciales de oxidación y energías de los orbitales moleculares para los complejos **34** y **35**.

Complejo	$E^{\text{ox } a}$ (V)	obs (eV)		calcd (eV) <sup>b</sup>	
		HOMO <sup>c</sup>	HOMO	LUMO	HLG <sup>d</sup>
<b>34</b>	0.15 <sup>e</sup>	-4.95	-4.79	-1.09	3.61
<b>35</b>	0.13 <sup>e</sup>	-4.93	-4.76	-1.05	3.71

<sup>a</sup>Medido en disoluciones de acetonitrilo/ $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  (0.1 M), vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . <sup>b</sup>Valores DFT calculados. <sup>c</sup>HOMO =  $-[E^{\text{ox}} \text{ vs } \text{Fc}/\text{Fc}^+ + 4.8]$  eV. <sup>d</sup>HLG = LUMO – HOMO. <sup>e</sup> $E_{1/2}^{\text{ox}}$ .

Las propiedades emisivas de los complejos **34** y **35** se estudiaron en films de PMMA dopados al 5% en peso, a temperatura ambiente, y en 2-MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K. La figura 4.5 muestra los espectros registrados en dichas condiciones. Bajo fotoexcitación, ambos compuestos emiten en la región verde del espectro visible (554–514 nm). Las emisiones ocurren desde los respectivos estados excitados  $T_1$ , tal

como sugiere la buena concordancia que se observa entre las longitudes de onda experimentales y las calculadas a partir de la diferencia de energía entre los estados optimizados  $T_1$  y  $S_0$ , considerando THF, como disolvente (Tabla 4.3).



**Figura 4.5.** Espectros de emisión de **34** y **35**.  $a\lambda_{exc}$  / nm;  $b$ fwhm / nm.

El perfil de las bandas de emisión de ambos compuestos es muy similar, con valores de fwhm en el rango de 60–95 nm. Los tiempos de vida son cortos, situándose en el rango de 0.2 a 7.6  $\mu$ s, mientras que los rendimientos cuánticos en PMMA son moderados, 0.41 para **34** y 0.44 para **35**, y similares al de **27** (0.41). Sin embargo, a

diferencia del último, los rendimientos cuánticos en 2-MeTHF disminuyen hasta valores de 0.03 para **34** y 0.07 para **35**. Esta disminución está relacionada con el aumento de las constantes de velocidad no radiativas en disolución, que son aproximadamente de un orden de magnitud mayor que en PMMA. El mismo comportamiento se ha observado para los complejos  $[6tt'+3b]$ ,  $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-N,C,C',O-[py-MeC}_6\text{H}_3\text{-C(CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{)NHC(R)O]}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(MeC}_6\text{H}_3\text{-py)}\}$  (R = Ph, Me), que también poseen un enlace  $\text{Ir-C(sp}^3\text{)}$ .<sup>93</sup>

**Tabla 4.3.** Datos de emisión para los complejos **34** y **35**.

Complejo	calcd $\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Medio (T/K)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Phi$	$k_r^a$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{nr}^a$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_r/k_{nr}$
<b>34</b>	522	PMMA (298)	539	1.0	0.41	$4.1 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$	0.7
		2-MeTHF (298)	535	0.2	0.03	$1.5 \times 10^5$	$4.9 \times 10^6$	0.03
		2-MeTHF (77)	514, 551	7.6				
<b>35</b>	518	PMMA (298)	553	1.4	0.44	$3.1 \times 10^5$	$4.0 \times 10^5$	0.7
		2-MeTHF (298)	548	0.5	0.07	$1.4 \times 10^5$	$1.9 \times 10^6$	0.07
		2-MeTHF (77)	523, 554	5.3				

<sup>a</sup>Calculado de acuerdo a  $k_r = \phi/\tau$  y  $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$ .

#### 4.5. Conclusiones

Este capítulo ha revelado que la unión de los ligandos bidentados de complejos fosforescentes de iridio(III) tris(heterolépticos) del tipo  $[3b+3b'+3b'']$  para generar emisores relacionados de tipo encapsulado de la clase  $[\text{Ir}(9h)]$ , con tres fragmentos bidentados diferentes, representa un enfoque prometedor para prevenir problemas de isomerización y equilibrios de redistribución de ligandos. Evidentemente, hay mucho trabajo por hacer en el diseño de las moléculas precursoras de los ligandos hexadentados y en cómo coordinarlas al metal, pero los primeros intentos en esta dirección son más que satisfactorios.

## **Conclusiones generales**



Esta Memoria demuestra que vincular los ligandos bidentados de los emisores fosforescentes de iridio(III) de las clases [3b+3b+3b'] y [3b+3b'+3b''] mediante conectores es una estrategia útil para preparar estos emisores, reduciendo de manera importante los problemas derivados de la formación de mezclas de estereoisómeros y productos resultantes de los equilibrios de redistribución de ligandos. Así, de acuerdo con los objetivos que nos propusimos al inicio del trabajo, hemos desarrollado procedimientos originales de síntesis para preparar familias de emisores fosforescentes de iridio(III) de las clases [6tt'+3b] y [9h], estabilizados por ligandos tetradentados y hexadentados, con unidades bidentadas diferentes.

Las moléculas orgánicas diseñadas y preparadas para generar los ligandos tetradentados están formadas por un resto 2-bencilpiridina unido al heterociclo de una fenilpiridina o fenilisoquinolina, mientras que las moléculas precursoras de los ligandos hexadentados constan de dos unidades 2-bencilpiridina enlazadas, directamente o a través de un grupo metileno, a cada uno de los anillos de una fenilpiridina. Los ligandos tetradentados han permitido un elevado estereocontrol en la formación de los emisores [6tt'+3b], haciendo posible la obtención estereoselectiva de diferentes isómeros, cuando el ligando 3b tiene dos átomos dadores diferentes. Por su parte, los ligandos hexadentados han conducido a la formación estereoespecífica de un único isómero. Se ha demostrado además que la elección del precursor de iridio y el disolvente de la reacción es de gran importancia para conseguir que el proligando genere el ligando deseado, coordinado de forma apropiada. En este contexto, debe mencionarse que el precursor de iridio más general es el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ , mientras que el uso de alcoholes secundarios de alto punto de ebullición, como 1-feniletanol, son los más adecuados, dado que los alcoholes primarios producen la carbonilación del metal.

Los emisores heterolépticos de iridio(III) de las clases [6tt'+3b] y [9h] emiten en un rango tan amplio como el de los emisores [3b+3b+3b'] y [3b+3b'+3b'']. Su aplicabilidad a la tecnología PhOLED ha quedado demostrada con la fabricación de un dispositivo OLED rojo basado en un compuesto [6tt'+3b] y uno amarillo que contiene como dopante un emisor [9h].

Hay ciertamente mucho trabajo por hacer en el diseño de los proligandos y en cómo coordinarlos al metal, pero los resultados de esta memoria, que muestra los primeros intentos de aplicar la estrategia de vinculación de los ligandos bidentados como solución a los problemas planteados por los emisores heterolépticos de iridio(III), han sido más que satisfactorios.

## **Parte Experimental**



### E.I. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

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

Los **espectros de infrarrojo (IR)** se registraron entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  en estado sólido en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR. Todos los valores se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ .

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

Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300 o 400 MHz. Las constantes de acoplamiento,  $J$ , están expresadas en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ , expresados en partes por millón, ppm) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  están referenciados frente a las señales residuales de los disolventes deuterados utilizados y los de  $^{19}\text{F}$  respecto a la señal de  $\text{CFCl}_3$ . Se utilizaron experimentos 2D de RMN para ayudar a elucidar las estructuras,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.

Durante los estudios fotofísicos, todos los complejos organometálicos se manipularon bajo rigurosa exclusión de aire y agua. Los **espectros de UV-Visible** se midieron en un espectrómetro EVOLUTION 600. Los **espectros de excitación y emisión** en estado estacionario se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro JOBIN-YVON HORIBA FLUOROLOG FL-3-11. El detector empleado es un detector de fuente de energía TBX-PS. El software utilizado para tratar los datos fue HORIBA JOBIN IBON DAS6.v6.1. Se utilizaron lámparas de nanosegundos coaxiales IBH 500F para medir

tiempos de vida. Los **rendimientos cuánticos** se midieron con una esfera integradora HAMAMATSU ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD MEASUREMENT SYSTEM C11347-11.

Las **voltametrías cíclicas** se midieron usando un potenciostato VOLTALAB PST050 usando un hilo de platino como electrodo de trabajo, otro hilo de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de calomelanos saturado como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo bajo argón en disoluciones de acetonitrilo, usando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de escaneo fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales redox están referenciados a la pareja ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Los **análisis termogravimétricos** se realizaron con una termobalanza de TA INSTRUMENTS (MODELO SDT 2960) bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## E.2. Materiales

Todas las **reacciones** se llevaron a cabo bajo atmósfera de Ar, utilizando técnicas de Schlenk o en caja seca.

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

Los **reactivos** se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin purificación posterior.

Los **materiales de partida**  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$  (**2**)<sup>94</sup> e  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-COE})_2]_2$  (**9**)<sup>95</sup> se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía, al igual que los

compuestos 2-(1-feniletíl)piridina<sup>19a</sup> y 3-cloro-1-fenilisoquinolina<sup>96</sup>. La empresa *Universal Display Corporation* proporcionó los compuestos, 2-(1-metil-1-fenil-2-(3-pinacolborilfenil)etil)piridina, 2-bromo-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina y 2-(1-(4-metil-3-pinacolborilfenil)-2-fenilpropan-2-il)piridina.

### E.3. Análisis de rayos X

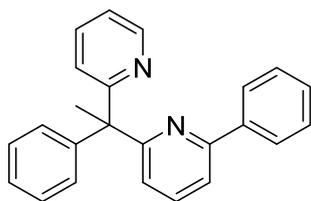
Los cristales de los distintos compuestos se midieron en difractómetros Bruker Smart APEX CCD, DUO CCD o D8 Venture, dotados con un detector de área. Los aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación de molibdeno  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Los cristales se enfriaron con un flujo de nitrógeno frío (Oxford Cryosystems). Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando el programa SADABS (basado en el método de Blessing).<sup>97</sup> Las estructuras se resolvieron por Patterson, o por métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa en  $F^2$  usando el paquete de programas SHELXTL2016 y SHELXL2019.<sup>98</sup> Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento térmico anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los átomos metálicos se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Todos los parámetros de refinamiento completos para cada cristal se pueden consultar en la web <https://pubs.acs.org/doi/10.1021> (capítulo 1: /acs.inorgchem.0c01377; capítulo 2: /acs.inorgchem.1c01303; capítulo 3: /acs.inorgchem.2c04106)

#### E.4. Cálculos computacionales

Todos los cálculos se realizaron a nivel de cálculo DFT empleando los funcionales B3LYP,<sup>99</sup> complementados con la corrección de dispersión D3 de Grimme<sup>100</sup> implementada en el programa Gaussian09.<sup>101</sup> Los electrones más internos de los átomos de iridio se han descrito mediante el empleo de pseudopotenciales SDD,<sup>102</sup> mientras que para los más externos se ha empleado su base doble- $\zeta$  asociada, complementada con un conjunto de funciones de polarización f.<sup>103</sup> El resto de átomos se han descrito mediante las bases 6-31G\*\*.<sup>104</sup> Todas las geometrías optimizadas fueron caracterizadas como mínimos mediante el estudio de sus frecuencias de infrarrojo. Las optimizaciones se realizaron en THF ( $\epsilon = 7.4257$ ) mediante el modelo SMD.<sup>105</sup> Los cálculos TD-DFT se realizaron al mismo nivel de teoría en THF calculando las 50 excitaciones singlete-singlete más pequeñas partiendo del estado fundamental  $S_0$ . Es necesario comentar que la intensidad de las absorciones singlete-triplete calculadas por el programa G09 son cero puesto que no tiene en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron mediante el análisis de los datos TD-DFT con el programa GaussSum 3.<sup>106</sup> Las emisiones de los espectros de fosforescencia se calcularon a partir de las diferencias en energía (zpe) entre las geometrías optimizadas para los estados  $S_0$  y  $T_1$  en THF.

#### E.5. Síntesis y caracterización de los compuestos

##### ❖ Preparación de 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina (1)



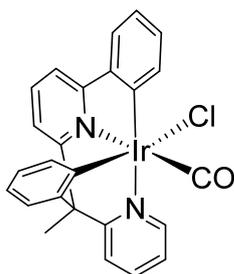
Se añadió LiCl seco (1.4 g, 33.02 mmol) a una disolución de 2-(1-feniletíl)piridina (1 g, 5.46 mmol) en THF (20 mL) y se enfrió a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzada la temperatura, se añadió gota a gota, durante 10 min, LDA (2 M en THF, 3.55 mL, 7.10 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h. Pasado este tiempo, se añadió 2-fluoro-6-

fenilpiridina (0.95 g, 5.48 mmol) en THF (10 mL) durante 5 min. Después de mantener la mezcla a -30 °C, durante 30 min, se dejó subir la temperatura hasta temperatura ambiente y posteriormente se calentó a 70 °C durante 10 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se añadió NH<sub>4</sub>Cl (aq) saturado y se extrajo con AcOEt. Las fracciones orgánicas se combinaron, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y se concentraron. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía de columna de sílica gel eluyendo con *n*-Hexano/AcOEt con un gradiente desde 0% hasta el 10% de AcOEt. Las fracciones puras se combinaron para dar un sólido blanco (0.92 g, 50%).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.59 (m, 1H), 7.98 (m, 2H), 7.70 – 7.57 (m, 3H), 7.48 – 7.35 (m, 3H), 7.35 – 7.20 (m, 3H), 7.17 (m, 4H), 7.07 (m, 1H), 2.37 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 167.4, 166.5, 156.0 (todos C<sub>q</sub>), 149.2 (CH), 148.9, 140.1 (ambos C<sub>q</sub>), 137.2, 136.2, 129.3 (todos CH), 129.2 (2C), 129.1 (2C), 128.5 (2C), 127.3 (2C), 126.7, 124.2, 122.7, 121.7, 118.0 (todos CH), 58.5 (C<sub>q</sub>), 28.7 (Me).

❖ **Preparación de Ir( $\kappa^4$ -*cis*-C,C'-*cis*-N,N'-L<sup>1</sup>)Cl(CO) (3)**



Una mezcla del dímero **2** (300 mg, 0.447 mmol) y **1** (300 mg, 0.894 mmol) en 5 mL de 2-etoxietanol se calentó a reflujo durante 24 h.

Pasado este tiempo, apareció un sólido amarillo pálido que se separó por decantación, se lavó con metanol (3 x 5 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 310 mg (59%). Se obtuvieron cristales de **3** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>ClIrN<sub>2</sub>O:**

Calculado: C, 50.89%; H, 3.07%; N, 4.75%.

Encontrado: C, 50.51%; H, 3.16%; N, 4.58%.

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>IrN<sub>2</sub>O [M-Cl]<sup>+</sup>: 555.1044;

encontrado: 555.1141.

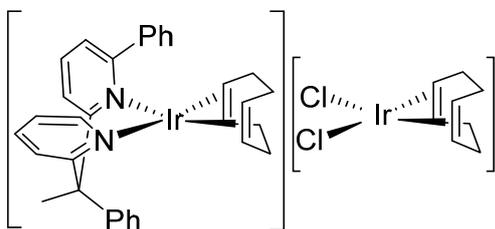
**Termogravimetría:** *T*<sub>d5</sub> = 370 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 2011 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 9.31 (d, 1H, *J* = 5.3, CH py), 8.02 (dd, 1H, *J* = 7.5, 0.8, CH Ph), 8.00 – 7.92 (m, 2H, CH py), 7.85 (dd, 1H, *J* = 8.0, 8.0, CH py), 7.72 (dd, 1H, *J* = 7.4, 1.4, CH Ph), 7.68 (dd, 1H, *J* = 7.5, 0.8), 7.64 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.3), 7.51 (dd, 1H, *J* = 7.9, 0.8, CH py), 7.36 (dd, 1H, *J* = 8.0, 1.2, CH Ph), 7.29 (ddd, 1H, *J* = 7.2, 5.6, 1.8, CH py), 7.24 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 7.5, 1.4, CH Ph), 7.11 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 7.5, 1.2, CH Ph), 6.97 (ddd, 1H, *J* = 7.6, 7.6, 1.5, CH Ph), 6.82 (ddd, 1H, *J* = 7.3, 7.3, 1.3, CH Ph), 2.63 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 172.4 (CO), 167.1, 158.1, 157.4 (todos C<sub>q</sub> py), 157.3 (CH py), 150.5 (C<sub>q</sub> Ph), 145.1 (Ir-C<sub>q</sub> Ph), 140.4 (2CH py), 139.6 (CH Ph), 138.6 (C<sub>q</sub> Ph), 137.2 (CH Ph), 133.7 (Ir-C<sub>q</sub> Ph), 131.1, 127.3, 125.2, 125.0 (todos CH Ph), 124.8 (CH py), 124.6, 123.8 (ambos CH Ph), 122.1, 118.0, 117.9 (todos CH py), 59.8 (C<sub>q</sub>), 22.6 (Me).

❖ **Reacción de 2 con 1 en 2-propanol a reflujo: Formación de  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-cis-}N,N'\text{-H}_2\text{L}^1)(\eta^4\text{-COD})][\text{IrCl}_2(\eta^4\text{-COD})]$  (4)**



Una mezcla del dímero **2** (200 mg, 0.298 mmol) y **1** (200 mg, 0.596 mmol) en 5 mL de 2-propanol se calentó a reflujo durante 24 h. Durante este tiempo precipitó un sólido naranja

que se separó por decantación, se lavó con metanol (3 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 159.2 mg (53%). Se obtuvieron cristales de **4**, adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X, por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_2$ :**

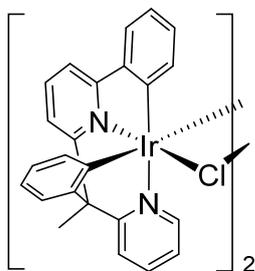
Calculado: C, 47.66%; H, 4.40%; N, 2.78%.

Encontrado: C, 47.31%; H, 4.01%; N, 2.59%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{IrN}_2$   $[\text{M}]^+$ : 637.2191; encontrado: 637.2168; calculado para  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Ir}$   $[\text{M}]^-$ : 370.9936; encontrado: 370.9941.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  muestran intercambio del ligando **1** entre las dos unidades  $\text{Ir}[\eta^4\text{-COD}]$  de la sal, incluso a 193 K.

❖ **Preparación de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-}N,N'\text{-L}^1)]_2$  (5)**



Una mezcla del dímero **2** (200 mg, 0.298 mmol) y **1** (200 mg, 0.596 mmol) en 5 mL de 1-feniletanol se calentó a 140 °C durante 48 h. Durante este tiempo, la disolución roja inicial pasó a ser una disolución roja oscura. Esta disolución se concentró a vacío hasta casi sequedad y la adición de 5 mL de metanol provocó la precipitación de un sólido

naranja, que se lavó con diclorometano hasta que las aguas madre fueron incoloras y se secaron a vacío. Rendimiento: 60.3 mg (18%).

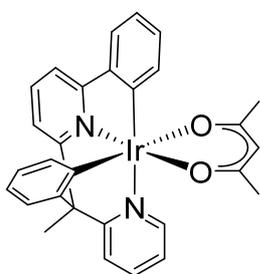
**Análisis elemental para  $C_{48}H_{36}Cl_2Ir_2N_4$ :**

Calculado: C, 51.28%; H, 3.23%; N, 4.98%.

Encontrado: C, 50.91%; H, 3.52%; N, 4.92%.

**MALDI-TOF** ( $m/z$ ) calculado para  $C_{24}H_{18}IrClN_2$   $[M/2]^+$  562.1; encontrado: 562.0

❖ **Preparación de  $[Ir(\kappa^4\text{-cis-C,C}'\text{-cis-N,N}'\text{-L}^1)(\text{acac})]$  (**6**)**



Una mezcla del dímero **2** (200 mg, 0.298 mmol) y **1** (200 mg, 0.596 mmol) en 5 mL de 1-feniletanol se calentó a 140 °C durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la disolución roja inicial pasó a ser una disolución roja oscura. Esta disolución se llevó hasta casi sequedad. La adición de 5 mL de metanol sobre el residuo provocó la precipitación de un sólido naranja, que se lavó con metanol (3 x 5 mL) y se secó a vacío (168 mg). Sobre una suspensión de este sólido en 15 mL de THF, se añadió acetilacetona (153  $\mu$ L, 1.49 mmol) y una disolución de KOH (98 mg, 1.49 mmol) en 2 mL de metanol. Esta mezcla se calentó a 60 °C durante 90 min y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El residuo se trató con 15 mL de diclorometano y la suspensión resultante se filtró por Celite para conseguir una disolución naranja, que se llevó hasta sequedad a vacío. La adición de 5 mL de pentano dio lugar a la precipitación de un sólido naranja-amarillo, que se lavó con pentano (2 x 4 mL) y se secó a vacío. El sólido se purificó mediante cromatografía de columna de sílica gel eluyendo inicialmente con tolueno y aumentando gradualmente la cantidad de diclorometano hasta una mezcla 1:1 tolueno:diclorometano. Rendimiento: 128 mg (34%). Se obtuvieron cristales de **6** adecuados para su análisis mediante

difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 55.66%; H, 4.03%; N, 4.48.

Encontrado: C, 55.33%; H, 4.38%; N, 4.21%.

**HRMS** (electrospray, *m/z*): calculado para C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>IrN<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: 649.1439; encontrado: 649.1447.

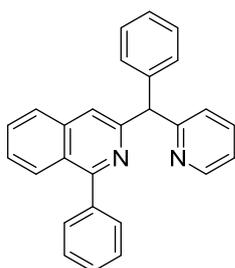
**Termogravimetría:** *T*<sub>d5</sub> = 334 °C.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν (C=O) 1580 (f), 1514 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.24 (ddd, *J* = 5.5, 1.7, 0.9, 1H), 7.88 – 7.77 (m, 2H), 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.54 – 7.50 (m, 2H), 7.48 – 7.44 (m, 1H), 7.34 (dd, *J* = 7.8, 1.2, 1H), 7.27 – 7.19 (m, 2H), 7.10 (ddd, *J* = 7.2, 7.2, 1.3, 1H), 6.98 (ddd, *J* = 7.3, 7.3, 1.3, 1H), 6.83 – 6.72 (m, 2H), 5.44 (s, 1H, CH acac), 2.59 (s, 3H, MeL<sup>1</sup>), 2.16, 1.53 (ambos s, 3H cada uno, Me acac).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 185.0, 184.9 (ambos CO acac), 170.8, 160.8, 160.6, 160.5 (todos C<sub>q</sub>), 151.8 (CH), 164.9, 139.7, 138.2 (todos C<sub>q</sub>), 137.9, 136.9, 136.3, 134.2, 128.4, 125.5, 124.5, 124.0 (todos CH), 122.9 (2CH), 122.2, 121.6, 117.0, 116.0 (todos CH), 101.4 (CH acac), 59.1 (C<sub>q</sub>), 28.5, 28.3 (ambos Me acac), 22.8 (MeL<sup>1</sup>).

❖ **Preparación de 1-fenil-3-(fenil(piridin-2-il)metil)isoquinolina (7)**



Una disolución de bis(trimetilsilil)amiduro de litio (1 M en THF, 2.6 mL, 2.6 mmol) se añadió gota a gota, durante 10 min, sobre una mezcla de acetato de paladio(II) (14.1 mg, 0.063 mmol) y 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxacina (*N*-XantPhos, 34.6 mg, 0.063 mmol)

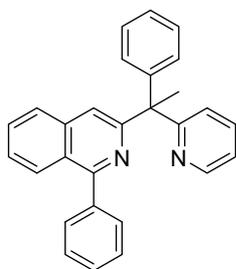
en ciclopentil metil éter (CPME) (6 mL). A continuación, se añadió 2-bencilpiridina (201  $\mu\text{L}$ , 1.225 mmol) a la mezcla de reacción, seguido de 3-cloro-1-fenilisoquinolina (300 mg, 1.255 mmol) en 5 mL de CPME y se calentó a 60 °C durante 2 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió lentamente una mezcla de HCl/MeOH 3 M hasta alcanzar pH 7. El crudo de reacción se purificó con una columna cromatográfica de sílica gel eluyendo inicialmente con *n*-hexano e incrementando gradualmente la concentración de diclorometano hasta un 70%. Las fracciones puras se combinaron y concentraron para dar un sólido amarillo espumoso (266.3 mg, 57%).

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 373.1699; encontrado: 373.1682.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.65 (ddd,  $J = 4.9, 1.9, 0.9$ , 1H), 8.11 (d,  $J = 8.5$ , 1H), 7.81 (d,  $J = 8.4$ , 1H), 7.71 – 7.63 (m, 4H), 7.57 – 7.49 (m, 5H), 7.42 – 7.36 (m, 5H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.19 (ddd,  $J = 7.5, 4.9, 1.1$ , 1H), 6.12 (s, 1H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  162.8, 160.2, 154.7 (todos  $\text{C}_q$ ), 149.3 (CH), 142.3, 139.8, 137.6 (todos  $\text{C}_q$ ), 136.5, 130.3 (2C), 129.9, 129.6 (2C), 128.5 (3C), 128.3 (2C), 127.4, 126.9, 126.7 (todos CH), 125.4 ( $\text{C}_q$ ), 124.5, 121.6, 119.6, 61.6 (todos CH).

#### ❖ Preparación de 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridina-2-il)etil)isoquinolina (8)



Se añadió LiCl (68 mg, 1.62 mmol) a una disolución de **7** (300 mg, 0.81 mmol) en 5 mL de THF y se enfrió a -78 °C. A continuación, se añadió gota a gota, durante 10 min, una disolución de LDA (2 M en THF, 3.24 mL, 1.62 mmol). La disolución se mantuvo a esta temperatura durante 1 h. Después se añadió gota a gota yoduro de metilo (100  $\mu\text{L}$ , 1.62 mmol) durante 5 min. La reacción se agitó durante 30 min a -78 °C y posteriormente se

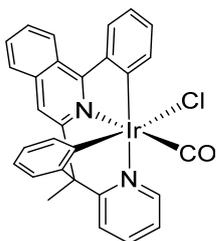
atemperó a temperatura ambiente. Se añadió una disolución acuosa saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se extrajo con  $\text{AcOEt}$ . Las fracciones orgánicas se secaron con  $\text{MgSO}_4$  y se secaron a vacío. El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica de sílica gel eluyendo inicialmente con *n*-hexano e incrementando gradualmente la concentración de  $\text{AcOEt}$  hasta un 30% para dar un sólido blanco (217.9 mg, 70%).

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 387.1856; Encontrado: 387.1840.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.61 (m, 1H), 8.14 (m, 1H), 7.77 (m, 1H), 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.65 – 7.62 (m, 1H), 7.60 – 7.57 (m, 1H), 7.56 – 7.49 (m, 4H), 7.40 (s, 1H), 7.37 – 7.22 (m, 6H), 7.17 – 7.14 (m, 1H), 2.43 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  167.5, 159.7, 159.6 (todos  $\text{C}_q$ ), 149.2 (CH), 148.8, 140.4, 137.8 (todos  $\text{C}_q$ ), 136.2, 130.7 (2C), 130.3, 129.4 (2C), 129.0, 128.7 (2C), 128.5 (2C), 127.9, 127.6, 127.5, 126.6 (todos CH), 125.4 ( $\text{C}_q$ ), 124.5, 121.6, 119.2 (todos CH), 58.1 ( $\text{C}_q$ ), 28.6 (Me).

#### ❖ Preparación de Ir ( $\kappa^4$ -*cis*- $\text{C},\text{C}'$ -*cis*- $\text{N},\text{N}'$ - $\text{L}^2$ )Cl(CO) (**10**)



Una mezcla del dímero **2** (250 mg, 0.372 mmol) y **8** (287.7 mg, 0.744 mmol) en 5 mL de 2-etoxietanol se calentó a reflujo durante 48 h. Pasado este tiempo, precipitó un sólido naranja, que se separó por decantación, se lavó con metanol (3 x 5 mL) y se secó a vacío. (314 mg, 66%). Se obtuvieron cristales de **10** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

#### Análisis elemental para $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{ClIrN}_2\text{O}$ :

Calculado: C, 54.41%; H, 3.15%; N, 4.38%.

Encontrado: C, 54.73%; H, 3.19%; N, 4.12%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{30}H_{23}IrN_3 [M-Cl-CO+CH_3CN]^+$ : 618.1517; encontrado: 618.1513.

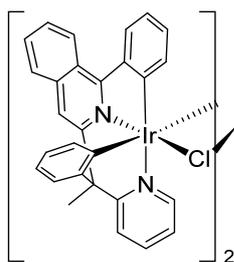
**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 385$  °C.

**IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  2023 (f).

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  9.31 (d,  $J = 8.1$ , 1H), 8.89 (d,  $J = 7.8$ , 1H), 8.20 (d,  $J = 7.9$ , 1H), 8.16 (dd,  $J = 7.6$ , 1.2, 1H), 8.03 – 7.90 (m, 3H), 7.81 (s, 1H), 7.81 – 7.69 (m, 3H), 7.42 (dd,  $J = 8.0$ , 1.4, 1H), 7.33 – 7.24 (m, 2H), 7.17 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 2.72 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  172.6 (CO), 169.4, 159.4 (ambos  $C_q$ ), 157.1 (CH), 152.5, 147.8, 147.1 (todos  $C_q$ ), 140.4 (CH), 139.5 ( $C_q$ ), 138.9 (CH), 138.8 ( $C_q$ ), 137.7 (CH), 133.3 ( $C_q$ ), 132.7, 131.1, 130.7, 129.2, 128.5, 127.4, 126.7 (todos CH), 125.6 ( $C_q$ ), 125.0, 124.8, 124.7, 123.7, 121.9, 115.6 (todos CH), 59.0 ( $C_q$ ), 23.1 (Me).

❖ **Preparación de  $[Ir(\mu-Cl)(\kappa^A-cis-C,C'-cis-N,N'-L^2)]_2$  (11)**



Una mezcla del dímero **2** (375 mg, 0.558 mmol) o del dímero **9** (500 mg, 0.558 mmol) y **8** (430 mg, 1.11 mmol) en 7 mL de 1-feniletanol se calentó a 140 °C. Después de 72 h, se formó un sólido marrón, que se separó por decantación y se lavó con dietil éter hasta que las aguas madre fueron incoloras. Rendimiento: 230 mg (34%) partiendo de **2**, 557 mg (82%) partiendo de **9**.

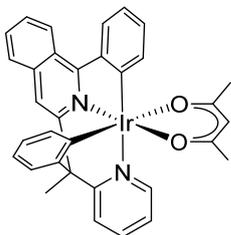
**Análisis elemental para  $C_{56}H_{40}Cl_2Ir_2N_4$ :**

Calculado: C, 54.94%; H, 3.29%; N, 4.58%.

Encontrado: C, 55.03%; H, 3.10%; N, 4.38%.

**MALDI-TOF** ( $m/z$ ) calculado para  $C_{28}H_{20}ClIrN_2$   $[M/2]^+$ : 612.1; encontrado: 612.2.

❖ **Preparación de  $Ir(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^2)(\text{acac})$  (**12**)**



Una mezcla de acetilacetona (350  $\mu\text{L}$ , 3.41 mmol) y KOH (225 mg, 3.41 mmol) en 4 mL de MeOH se añadió a una suspensión de **11** en 15 mL de THF. La mezcla se agitó a 60 °C durante 6 h. Pasado este tiempo, se evaporó el disolvente y se añadieron 15 mL de diclorometano. La suspensión formada se filtró a través de Celite y la solución resultante se concentró a vacío. La adición de 5 mL de pentano condujo a un sólido marrón rojizo, que se purificó mediante columna cromatográfica de sílica gel usando diclorometano como eluyente. Rendimiento: 492 mg (80%). Se obtuvieron cristales de **12** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

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

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

Encontrado: C, 58.31%; H, 3.99%; N, 4.25%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{27}IrN_2NaO_2$   $[M+Na]^+$ : 699.1596; encontrado: 699.1601.

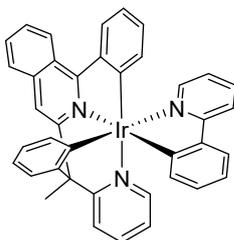
**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 360$  °C.

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C=O})$  1574 (f), 1508 (f).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.81 (m, 1H), 8.25 (m, 1H), 8.18 (d,  $J = 7.8$ , 1H), 7.89 – 7.80 (m, 3H), 7.78 (dd,  $J = 7.4$ , 1.5, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.62 (m, 2H), 7.55 (dd,  $J = 6.7$ , 2.3, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.15 (ddd,  $J = 7.3$ , 7.3, 1.3, 1H), 7.08 (ddd,  $J = 7.8$ , 1.6, 1H), 6.85 – 6.76 (m, 2H), 5.48 (s, 1H, CH acac), 2.68 ( $\text{MeL}^2$ ), 2.20, 1.58 (ambos s, 3H cada uno, Me acac).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  185.3, 184.9 (ambos CO acac), 171.7, 163.7, 161.5, 152.0 (todos  $\text{C}_q$ ), 151.5 (CH), 149.1, 140.6 (ambos  $\text{C}_q$ ), 138.0 (CH), 137.4, 137.0 (ambos  $\text{C}_q$ ), 136.2, 134.1, 130.7, 129.5, 128.5, 128.2, 127.9, 125.6, 125.3 (todos CH), 125.2 ( $\text{C}_q$ ), 124.4, 122.9, 122.8, 122.1, 121.3, 114.4 (todos CH), 101.4 (CH acac), 58.6 ( $\text{C}_q$ ), 28.6, 28.3 (ambos Me acac), 23.3 ( $\text{MeL}^2$ ).

❖ **Preparación de *fac*-Ir( $\kappa^4$ -*cis*-C,C'-*cis*-N,N'-L<sup>2</sup>){ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-py)} (13a)**



Una disolución de 2-(2-bromofenil)piridina (81.6  $\mu\text{L}$ , 0.488 mmol) en 5 mL de THF se enfrió a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Alcanzada esta temperatura, se añadió *n*-BuLi (1.6 M en hexanos, 321  $\mu\text{L}$ , 0.512 mmol) gota a gota y se agitó durante 1 h. A continuación, se añadió una suspensión de **11** en 5 mL de THF, preenfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , a la mezcla de reacción, dejándola atemperar durante 18 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se evaporó el disolvente, se extrajo con diclorometano (3 x 10 mL) y se purificó mediante columna cromatográfica de sílica gel usando una mezcla 3:1 de diclorometano/pentano. Se obtuvo un sólido rojo oscuro. Rendimiento: 35 mg (20%). Se obtuvieron cristales de **13a** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

**Análisis elemental para  $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{IrN}_3$ :**

Calculado: C, 64.09%; H, 3.86%; N, 5.75%.

Encontrado: C, 64.17%; H, 4.02%; N, 5.98%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{IrN}_3$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ]: 732.1987;

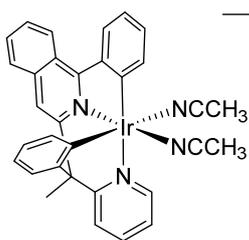
encontrado: 732.1924.

**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 305\text{ }^\circ\text{C}$ .

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.86 (m, 1H), 8.15 (d,  $J = 7.3$ , 1H), 8.09 (d,  $J = 7.5$ , 1H), 7.99 (m, 1H), 7.96 – 7.87 (m, 5H), 7.72 – 7.63 (m, 3H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.37 (m, 1H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 7.09 (d,  $J = 7.5$ , 1H), 6.87 – 6.80 (m, 3H), 6.75 (t,  $J = 7.3$ , 1H), 6.63 – 6.58 (m, 2H), 2.76 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  168.8, 167.7, 167.1, 164.7, 161.6 (todos  $\text{C}_q$ ), 151.2 (CH), 150.8, 150.0, 147.8 (todos  $\text{C}_q$ ), 147.7 (CH), 146.1, 140.7, 140.2 (todos  $\text{C}_q$ ), 139.1 (CH), 137.8 ( $\text{C}_q$ ), 137.7, 137.0, 136.9, 136.7, 130.7, 130.1, 130.1, 129.1, 128.5, 127.9, 126.0, 125.9, 125.3, 123.3, 122.8 (todos CH), 122.0 (2C), 121.6, 121.4, 120.8, 119.2, 114.6 (todos CH), 59.6 ( $\text{C}_q$ ) 24.1 (Me).

❖ **Preparación de  $[\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-L}^2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  (14)**



Una disolución de tetrafluoroborato de plata (95.4 mg, 0.490 mmol) en 5 mL acetona se añadió sobre una suspensión de **11** (300 mg, 0.345 mmol) en 15 mL de diclorometano. La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente en la oscuridad durante 5 h y transcurrido este tiempo se filtró a través de Celite para eliminar el  $\text{AgCl}$  precipitado. Se evaporó el disolvente hasta casi sequedad y la adición de dietil éter (3 mL) provocó la aparición de un precipitado naranja. El sólido obtenido se disolvió en acetonitrilo (5 mL) dando lugar a una disolución naranja. Transcurridos 5 min, la disolución se llevó casi hasta sequedad y la adición de 3 mL de dietil éter causó la precipitación de un sólido naranja, el cual se lavó con dietil éter (3 x 3 mL). Rendimiento: 319 mg (87%).

**Análisis elemental para  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{IrN}_4$ :**

Calculado: C, 51.55%; H, 3.51%; N, 7.51%.

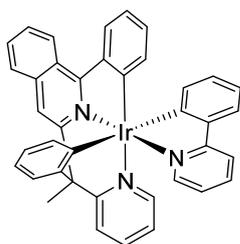
Encontrado: C, 51.23%; H, 3.71%; N, 7.80%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{30}H_{23}IrN_3 [M-CH_3CN]^+$ : 618.1517; encontrado: 618.1478.

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  9.23 (d,  $J = 7.9$ , 1H), 8.83 (m, 1H), 8.16 (d,  $J = 8.1$ , 1H), 8.03 – 7.91 (m, 4H), 7.83 (s, 1H), 7.80 – 7.72 (m, 2H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.31 (d,  $J = 9.2$ , 1H), 7.23 (m, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.93 – 6.76 (m, 2H), 2.81 (s, 3H,  $CH_3CN$ ), 2.71 (s, 3H,  $MeL^2$ ), 2.11 (s, 3H,  $CH_3CN$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  171.3, 159.7 (ambos  $C_q$ ), 153.9 (CH), 150.0, 148.6, 140.5 (todos  $C_q$ ), 139.9 (CH), 138.0 ( $C_q$ ), 134.7, 134.2 (ambos CH), 134.0 ( $C_q$ ), 132.4, 130.4 (2 C), 129.0, 128.5, 127.0, 125.7 (2 C) (todos CH), 125.0 ( $C_q$ ), 124.5, 124.1, 123.7, 122.0 (todos CH), 118.4, 118.1 (ambos  $CH_3CN$ ) 115.9 (CH), 58.8 ( $C_q$ ), 23.1 ( $MeL^2$ ), 4.7, 3.5 (ambos  $CH_3CN$ ). Una de las señales  $C_q$  del ligando tetradentado no se observa porque se solapa con otras señales.

❖ **Reacción de 14 con 2-fenilpiridina: Formación de  $mer-Ir(\kappa^4-cis-C,C'-cis-N,N'-L^2)\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-py)\}$  (13b) e  $[Ir(\kappa^3-C,N,N';\eta^2-C,C)-HL^2)\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-py)\}]BF_4$  (15)**



Una mezcla de **14** (300 mg, 0.402 mmol), 2-fenilpiridina (58.6  $\mu L$ , 0.402 mmol) y (piperidinometil)poliestireno (115 mg, 0.402 mmol) en 10 mL de fluorobenceno se calentó a reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de Celite. La disolución resultante se llevó a sequedad y el residuo se extrajo con diclorometano (2 x 5 mL). El disolvente se evaporó a vacío y la adición de 5 mL de pentano causó la precipitación de un sólido marrón. El sólido se purificó mediante cromatografía de columna usando alúmina neutra y diclorometano como eluyente para dar **13b** (sólido rojo oscuro, rendimiento: 32 mg

(11%)) y después acetonitrilo para obtener la sal **15** (sólido naranja, rendimiento: 51.2 mg, (32%)). Se obtuvieron cristales de **13b** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

Datos analíticos y espectroscópicos de **13b**:

**Análisis elemental para C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>IrN<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 64.09%; H, 3.86%; N, 5.75%.

Encontrado: C, 64.21%; H, 4.03%; N, 5.71%.

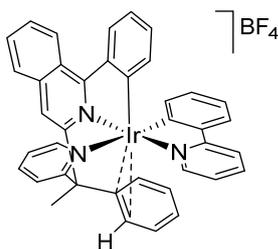
**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>IrN<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 732.1987; encontrado: 732.1960.

**Termogravimetría:** *T*<sub>d5</sub> = 336 °C.

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9.43 (d, *J* = 5.6, 1H), 8.85 (d, *J* = 7.8, 1H), 8.11 (m, 2H), 7.97 – 7.86 (m, 4H), 7.83 (s, 1H), 7.77 (d, *J* = 7.7, 1H), 7.72 – 7.62 (m, 3H), 7.53 (m, 1H), 7.31 (dd, *J* = 5.5, 1.1, 1H), 7.18 (ddd, *J* = 7.3, 5.9, 1.5, 1H), 6.95 – 6.77 (m, 5H), 6.65 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 6.22 (d, *J* = 7.2, 1H), 2.80 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 178.9, 171.1, 169.0, 168.3, 165.2, 161.9 (todos C<sub>q</sub>), 153.1 (CH), 150.9 (C<sub>q</sub>), 150.2 (CH), 146.5, 145.0, 141.5 (todos C<sub>q</sub>), 138.3, 137.1, 137.0 (todos CH), 136.5 (C<sub>q</sub>), 133.3, 132.0, 130.3, 130.2, 129.3, 129.1, 128.2, 127.8, 125.9, 125.7 (todos CH), 125.4 (C<sub>q</sub>), 124.7, 123.2, 123.0, 122.8, 122.7, 121.8 (2C), 120.4, 119.7, 114.4 (todos CH), 60.7 (C<sub>q</sub>), 24.6 (Me). Para los datos analíticos y espectroscópicos de **15**, véase a continuación.

❖ **Preparación de  $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-C,N,N}';\eta^2\text{-C,C})\text{-HL}^2)\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}]\text{BF}_4$  (**15**)**



Una mezcla de **14** (200 mg, 0.268 mmol) y 2-fenilpiridina (42.5  $\mu\text{L}$ , 0.268 mmol) en 10 mL de 2-propanol se calentó a reflujo durante 48 h. Durante el transcurso de la reacción, apareció un sólido naranja. Después de enfriar la suspensión a temperatura ambiente, el sólido se separó por decantación y se lavó con dietil éter (3 x 5 mL). Rendimiento: 134 mg (61%). Se obtuvieron cristales de **15** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de dietil éter en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{IrN}_3$ :**

Calculado: C, 57.22%; H, 3.57%; N, 5.13%.

Encontrado: C, 56.92%; H, 3.45%; N, 5.08%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{IrN}_3$   $[\text{M}]^+$ : 732.1987; encontrado: 732.1973.

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{BF}_4)$  1049 (f).

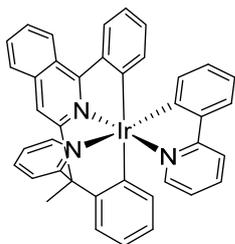
**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  9.02 (d,  $J = 5.6$ , 1H), 8.93 (d,  $J = 8.2$ , 1H), 8.81 (d,  $J = 5.1$ , 1H), 8.20 (m, 2H), 8.14 (m, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.03 – 7.83 (m, 5H), 7.58 (m, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.34 (d,  $J = 7.9$ , 1H), 7.15 (d,  $J = 8.0$ , 1H), 7.00 (dd,  $J = 7.2$ , 7.2, 1H), 6.86 – 6.73 (m, 2H), 6.68 – 6.54 (m, 3H), 6.42 (d,  $J = 7.7$ , 1H), 6.28 (m, 2H), 5.97 (d,  $J = 7.3$ , 1H), 2.34 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -153.17 (s).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  167.6, 167.0, 161.7, 156.2 (todos  $\text{C}_q$ ), 150.5, 149.4 (ambos CH), 148.3, 146.8, 145.1, 142.6 (todos  $\text{C}_q$ ), 141.1, 139.3 (ambos

CH), 137.8 (C<sub>q</sub>), 133.3, 132.9, 132.4, 131.4, 131.1 (3C), 131.0, 129.7, 129.7 (todos CH), 129.0 (C<sub>q</sub>), 128.9 (2C), 126.1, 125.9, 125.6 (todos CH), 125.0 (C<sub>q</sub>), 124.0 (2C), 123.2, 123.1, 120.8, 117.4, 117.0 (todos CH), 60.2 (C<sub>q</sub>), 25.3 (Me).

❖ **Preparación de *mer*-Ir( $\kappa^4$ -*trans*-C,C'-*cis*-N,N'-L<sup>2</sup>){ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-py)} (13c)**



Una disolución de <sup>t</sup>BuOK (41.5 mg, 0.368 mmol) en 5 mL de THF se añadió lentamente (5–10 min) a una suspensión de **15** (76 mg, 0.093 mmol) en 5 mL de THF. La suspensión inicial de color naranja rojizo se convirtió en una disolución marrón rojiza. Después de 5 h, el disolvente se evaporó a vacío y el producto se extrajo con diclorometano (3 x 10 mL). Esta disolución se concentró a vacío y la adición de pentano causó la precipitación de un sólido marrón que se purificó mediante cromatografía de columna usando alúmina básica y diclorometano como eluyente. Se obtuvo un sólido marrón rojizo. Rendimiento: 51 mg (75%).

**Análisis elemental para C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>IrN<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 64.09%; H, 3.86%; N, 5.75%.

Encontrado: C, 63.86%; H, 3.99%; N, 5.54%.

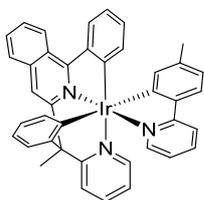
**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>IrN<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 732.1987; encontrado: 732.1946.

**Termogravimetría:** T<sub>d5</sub> = 322 °C.

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9.16 (d, *J* = 5.4, 1H), 8.85 (d, *J* = 9.0, 1H), 8.61 (d, *J* = 7.2, 1H), 8.15 (dd, *J* = 7.0, 1.5, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.0, 1H), 7.93 (dd, *J* = 7.6, 1.6, 1H), 7.88 – 7.63 (m, 7H), 7.61 (d, *J* = 7.8, 1H), 7.17 – 7.09 (m, 2H), 7.06 (ddd, *J* = 7.2, 5.8, 1.5, 1H), 6.94 – 6.85 (m, 2H), 6.84 – 6.76 (m, 2H), 6.53 (dd, *J* = 8.1, 8.1, 1H), 6.46 (dd, *J* = 7.1, 7.1, 1H), 6.08 – 6.03 (m, 2H), 2.80 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  182.0, 173.6, 169.1, 163.7, 161.5, 161.3 (todos  $\text{C}_q$ ), 153.3 (CH), 152.7, 150.5 (ambos  $\text{C}_q$ ), 148.7 (CH), 143.3, 142.1 (ambos  $\text{C}_q$ ), 138.3 (CH), 137.7 ( $\text{C}_q$ ), 135.6, 135.4, 134.0, 131.4, 131.2, 130.8, 129.1, 128.9, 128.0, 127.9, 126.2 (todos CH), 125.6 ( $\text{C}_q$ ), 125.3, 124.3, 123.9, 122.6, 122.4, 122.3, 121.8, 121.2, 120.1, 120.0, 114.3 (todos CH), 61.9 ( $\text{C}_q$ ), 24.4 (Me).

❖ **Preparación de *mer*-Ir( $\kappa^4$ -*cis*-C,C-*cis*-N,N'-L<sup>2</sup>){ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me-py)} (16b) e [Ir( $\kappa^3$ -C,N,N'; $\eta^2$ -C,C)-HL<sup>2</sup>){ $\kappa^2$ -C,N-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me-py)}]BF<sub>4</sub> (17)**



Estos compuestos se obtuvieron de manera análoga a **13b** y **15** partiendo de **14** (275 mg, 0.368 mmol), 2-(*p*-tolil)piridina (63  $\mu\text{L}$ , 0.368 mmol) y (piperidinometil)poliestireno (105 mg, 0.368 mmol).

Rendimiento: **16b** (sólido rojo), 34 mg (12%); **17** (sólido naranja), 120 mg (39%). Se obtuvieron cristales de **16b** aptos para su análisis por difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

Datos analíticos y espectroscópicos de **16b**:

**Análisis elemental para C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 64.50%; H, 4.06%; N, 5.64%.

Encontrado: C, 64.35%; H, 3.99%; N, 5.42%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 746.2144; encontrado: 746.2168.

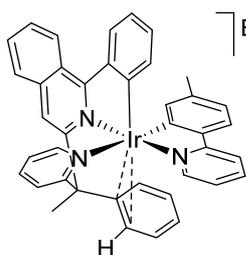
**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 350$  °C.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  9.38 (d,  $J = 5.8$ , 1H), 8.84 (dd,  $J = 7.5$ , 1.5, 1H), 8.08 (m, 2H), 7.98 – 7.84 (m, 4H), 7.83 (s, 1H), 7.73 – 7.60 (m, 4H), 7.53 (m, 1H),

7.32 (dd,  $J = 5.6, 1.4$ , 1H), 7.13 (ddd,  $J = 7.3, 5.8, 1.4$ , 1H), 6.94 – 6.88 (m, 2H), 6.88 – 6.75 (m, 3H), 6.70 (dd,  $J = 7.9, 1.2$ , 1H), 6.65 (ddd,  $J = 7.1, 5.6, 1.1$ , 1H), 6.04 (s, 1H), 2.80 (s,  $MeL^2$ ), 1.85 (s, 3H,  $C_6H_3Me$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  178.9, 171.1, 169.1, 168.4, 165.3, 161.8 (todos  $C_q$ ), 152.9 (CH), 150.7 ( $C_q$ ), 150.2 (CH), 146.6, 142.3, 141.4, 139.2 (todos  $C_q$ ), 138.3, 137.0 (2C) (todos CH), 136.4 ( $C_q$ ), 134.1, 132.0, 130.2 (2C), 129.0, 128.1, 127.7, 125.9, 125.5 (todos CH), 125.4 ( $C_q$ ), 124.6, 123.1, 123.0, 122.9, 122.7, 122.2, 121.8, 120.0, 119.5, 114.3 (todos CH), 60.6 ( $C_q$ ), 24.6 ( $MeL^2$ ), 22.0 ( $C_6H_3Me$ ). Para los datos analíticos y espectroscópicos de **17**, véase a continuación.

❖ **Preparación de  $[Ir(\kappa^3-C,N,N^2;\eta^2-C,C)-HL^2)\{\kappa^2-C,N-(C_6H_3Me-py)\}]BF_4$  (**17**)**



Este compuesto se preparó de manera análoga a **15** partiendo de **14** (95 mg, 0.127 mmol) y 2-(*p*-tolil)piridina (21.8  $\mu$ L, 0.127 mmol). Se obtuvo un sólido naranja. Rendimiento: 58 mg (55%).

**Análisis elemental para  $C_{40}H_{31}BF_4IrN_3$ :**

Calculado: C, 57.69%; H, 3.75%; N, 5.05%.

Encontrado: C, 57.38%; H, 3.64%; N, 5.15%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{40}H_{31}IrN_3$   $[M]^+$ : 746.2144; encontrado: 746.2134.

**IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(BF_4)$  1049 (f).

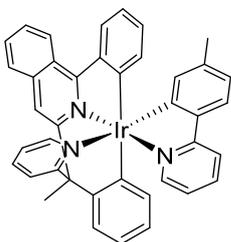
**RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  8.96 – 8.91 (m, 2H), 8.78 (m, 1H), 8.23 – 8.17 (m, 2H), 8.14 (ddd,  $J = 7.9, 7.9, 1.6$ , 1H), 8.04 (s, 1H), 8.02 – 7.87 (m, 4H), 7.81 (m, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.45 (ddd,  $J = 7.3, 5.9, 1.5$ , 1H), 7.23 (d,  $J = 7.9$ , 1H), 7.17 (m, 1H), 7.00

(ddd,  $J = 8.6, 7.3, 1.2, 1\text{H}$ ), 6.83 (m, 1H), 6.69 – 6.53 (m, 3H), 6.41 (dd,  $J = 7.9, 1.1, 1\text{H}$ ), 6.35 – 6.25 (m, 2H), 5.75 (s, 1H), 2.34 (s, 3H,  $\text{MeL}^2$ ), 1.96 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ ).

**RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -152.64 (s).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  167.8, 167.3, 161.9, 156.4 (todos  $\text{C}_q$ ), 150.6, 149.3 (ambos CH), 148.5, 147.1, 145.5 (todos  $\text{C}_q$ ), 141.2 (CH), 140.2, 140.1 (ambos  $\text{C}_q$ ), 139.3 (CH), 137.9 ( $\text{C}_q$ ), 134.1, 133.0, 132.4, 131.5, 131.2 (2C), 131.0, 130.7, 129.9 (todos CH), 129.2 ( $\text{C}_q$ ), 129.1, 129.0, 126.2, 125.9, 125.7 (todos CH), 125.2 ( $\text{C}_q$ ), 124.4, 124.1, 123.6, 123.2, 120.6, 118.0, 116.9 (todos CH), 60.4 ( $\text{C}_q$ ), 25.4 ( $\text{MeL}^2$ ), 21.8 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ ).

❖ **Preparación de  $\text{mer-Ir}(\kappa^4\text{-trans-C,C'-cis-N,N'-L}^2)\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_3\text{Me-py)}\}$  (16c)**



Este compuesto se preparó de manera análoga a **13c** partiendo de **17** (120 mg, 0.144 mmol) y  $t\text{BuOK}$  (64.8 mg, 0.576 mmol). Se obtuvo un sólido rojo oscuro. Rendimiento: 85 mg (80%).

**Análisis elemental para  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{IrN}_3$ :**

Calculado: C, 64.50%; H, 4.06%; N, 5.64%.

Encontrado: C, 64.23%; H, 4.10%; N, 5.53%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 746.2144; Encontrado: 746.2115.

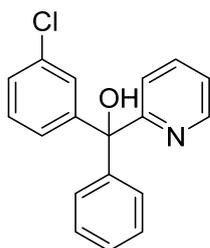
**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 334$  °C.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  9.16 (dd,  $J = 5.3, 1.5, 1\text{H}$ ), 8.84 (d,  $J = 7.8, 1\text{H}$ ), 8.58 (d,  $J = 5.7, 1\text{H}$ ), 8.14 (dd,  $J = 7.2, 1.7, 1\text{H}$ ), 8.03 (d,  $J = 8.0, 1\text{H}$ ), 7.94 (dd,  $J =$

7.6, 1.7, 1H), 7.85 (d,  $J = 8.0$ , 1H), 7.83 (s, 1H), 7.81 – 7.65 (m, 4H), 7.61 (d,  $J = 7.9$ , 2H), 7.20 – 7.09 (m, 2H), 7.02 (ddd,  $J = 7.3, 5.9, 1.4$ , 1H), 6.96 – 6.78 (m, 2H), 6.81 (ddd,  $J = 7.5, 7.2, 1.5$ , 1H), 6.64 (dd,  $J = 7.9, 1.1$ , 1H), 6.47 (ddd,  $J = 7.1, 7.1, 1.0$ , 1H), 6.07 (dd,  $J = 7.2, 1.5$ , 1H), 5.90 (s, 1H), 2.80 (s, 3H,  $MeL^2$ ), 1.85 (s, 3H,  $C_6H_3Me$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  182.2, 173.6, 169.0, 163.8, 161.4, 161.3 (todos  $C_q$ ), 153.3 (CH), 152.6, 150.7 (ambos  $C_q$ ), 148.6 (CH), 142.2, 140.6, 139.1 (todos  $C_q$ ), 138.2 (CH), 137.7 ( $C_q$ ), 135.7, 135.3, 134.1, 132.0, 131.1, 130.8, 128.8, 128.0, 127.8, 126.0 (todos CH), 125.7 ( $C_q$ ), 125.3, 124.1, 123.8, 122.6, 122.3 (2C), 121.3, 121.2 (2C), 119.6, 114.2 (todos CH), 61.8 ( $C_q$ ), 24.4 ( $MeL^2$ ), 22.0 ( $C_6H_3Me$ ).

#### ❖ Preparación de (3-clorofenil)(fenil)(piridin-2-il)metanol (20)



Sobre una disolución de 1-bromo-3-clorobenceno (2.5 g, 12.38 mmol) en THF, a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se añadió gota a gota  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M en hexano, 8.64 mL, 13.62 mmol). La suspensión resultante se agitó durante 1 h para realizar el intercambio halógeno-litio. Posteriormente, se añadió gota a gota una disolución de 2-benzoilpiridina (1.45 mL, 12.38 mmol) en THF, manteniendo la temperatura por debajo de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . La reacción se agitó durante 1 h a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y después se dejó subir la temperatura hasta temperatura ambiente a lo largo de toda la noche. El matraz de reacción se sumergió en un baño de hielo, se añadió agua (80 mL) y se ajustó el pH a 5 mediante la adición de ácido cítrico. La fase acuosa se extrajo con AcOEt (3 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron con  $MgSO_4$  y se evaporaron para dar un aceite marrón anaranjado (3.87 g, rendimiento cuantitativo).

#### Análisis elemental para $C_{18}H_{14}ClNO$ :

Calculado: C, 73.10%; H, 4.77%; N, 4.74%.

Encontrado: C, 72.80%; H, 5.07%; N, 4.57%.

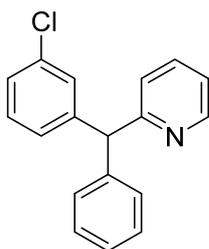
**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{18}H_{14}ClNNaO$   $[M+Na]^+$  318.0656;

encontrado: 318.0654.

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.56 – 8.54 (m, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.74 – 7.70 (m, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.36 – 7.22 (m, 9H), 6.80 (s, 1H, OH).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  164.4, 149.6 (ambos  $C_q$ ), 148.0 (CH), 146.6 ( $C_q$ ), 136.7 (CH), 132.3 ( $C_q$ ), 129.3 (CH), 127.8 (2CH), 127.6 (3CH), 126.9, 126.8, 126.6, 122.1, 121.4 (todos CH), 80.4 (COH).

#### ❖ Preparación de 2-((3-clorofenil)(fenil)metil)piridina (**21**)



Sobre una disolución de **20** (1.7 g, 5.75 mmol) en 24 mL de ácido acético se añadió una disolución acuosa de ácido yodhídrico (57%,  $d = 1.70$  g/mL, 7.9 mL, 60 mmol) y la mezcla se agitó a 100 °C durante 3 h. La mezcla de reacción se concentró a vacío hasta obtener una disolución espesa. Se añadió agua con hielo (20 mL) y se ajustó el pH de la disolución a 8–9 con  $Na_2CO_3$  sólido. El producto se extrajo con AcOEt (3 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua y salmuera, y se secaron con  $MgSO_4$ . La fase orgánica se filtró a través de Celite y se concentró a vacío hasta obtener un aceite marrón. El crudo de reacción se disolvió en diclorometano, se adsorbió en sílice y se purificó por cromatografía de columna de sílica gel, eluyendo con pentano/AcOEt aumentando gradualmente la cantidad de AcOEt desde 5 al 40%, para obtener un aceite marrón (1.02 g, 83%).

#### **Análisis elemental para $C_{18}H_{14}ClN$ :**

Calculado: C, 77.28%; H, 5.04%; N, 5.01%.

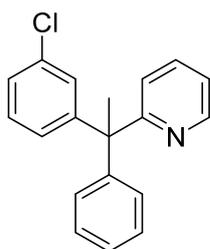
Encontrado: C, 77.57%; H, 5.01%; N, 4.94%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{18}H_{15}ClN$   $[M+H]^+$  280.0888; encontrado: 280.0878.

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $DMSO-d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.59 – 8.57 (m, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.38 – 7.15 (m, 12H), 5.75 (s, 1H).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz,  $DMSO-d_6$ , 298 K):  $\delta$  161.2 ( $C_q$ ), 148.9 (CH), 145.3, 142.2 (ambos  $C_q$ ), 137.6 (CH), 132.9 ( $C_q$ ), 130.2, 129.0 (2C), 128.8, 128.5 (2C), 127.9, 126.6, 126.4, 124.0, 122.1 (todos CH), 57.0 (CH  $C(sp^3)$ ).

❖ **Preparación de 2-(1-(3-clorofenil)-1-feniletil)piridina (22)**



A una disolución de **21** (1.02 g, 3.65 mmol) en 8 mL de THF, a  $-78^\circ C$ , se le añadió gota a gota una disolución de PhLi (1.9 M en dibutil éter, 3.06 mL, 5.85 mmol), manteniendo la temperatura por debajo de  $-50^\circ C$ . La suspensión resultante se agitó durante 45 min antes de añadir yoduro de metilo (364  $\mu L$ , 5.85 mmol) manteniendo la temperatura por debajo de  $-50^\circ C$ . La reacción se agitó a  $-78^\circ C$  durante 30 min y se dejó subir la temperatura lentamente durante toda la noche hasta temperatura ambiente. Se añadió agua hasta que la reacción se volvió turbia. El producto se extrajo con AcOEt (3 x 20 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua y salmuera, y se secaron con  $MgSO_4$ . La fase orgánica se filtró a través de Celite y se concentró a vacío para dar un aceite marrón (1.07 g, rendimiento cuantitativo).

**Análisis elemental para  $C_{19}H_{16}ClN$ :**

Calculado: C, 77.68%; H, 5.49%; N, 4.77%.

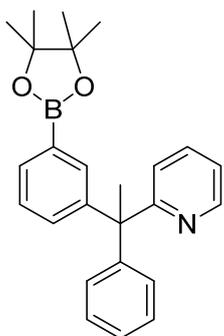
Encontrado: C, 77.46%; H, 5.79%; N, 4.33%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{19}H_{17}ClN$   $[M+H]^+$  294.1044; encontrado: 294.1039.

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.59 – 8.56 (m, 1H), 7.72 – 7.61 (m, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 6H), 7.07 – 7.00 (m, 5H), 2.15 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  166.1, 154.4 (ambos  $C_q$ ), 148.4 (CH), 147.8, 138.7 (ambos  $C_q$ ), 137.2, 136.0, 128.9, 128.6 (2C), 127.9 (2C), 126.0, 123.3, 122.0, 121.3, 117.5 (todos CH), 57.5 (CMe), 28.0 (Me).

❖ **Preparación de 2-(1-fenil-1-(3-pinacolborilfenil)etil)piridina (23)**



Una mezcla de **22** (0.91 g, 3.1 mmol), bis(pinacolato)diboro (1.02 g, 4.03 mmol), acetato de potasio (1.22 g, 12.4 mmol), Pd(OMs) $\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-C_6H_4-NH_2)\}$ (XPhos); Pd-G3-XPhos, 131 mg, 0.15 mmol) en 15 mL de DMF se calentó a 130 °C durante 3 h. Durante este tiempo, la mezcla de reacción se volvió marrón

oscura y homogénea antes de que precipitase un sólido negro (probablemente Pd). La reacción se concentró al 50% en volumen, se vertió sobre agua con hielo y el producto se extrajo con AcOEt (4 x 15 mL). La fase orgánica se separó, se filtró a través de una capa de Celite y se lavó con agua tibia y salmuera para eliminar posibles restos de DMF. La fase orgánica se secó con  $MgSO_4$ , se filtró y se secó a vacío. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo inicialmente con pentano e incrementando gradualmente la concentración de AcOEt hasta un 15%, para dar una espuma aceitosa de color amarillo claro (813 mg, 61%).

**Análisis elemental para  $C_{25}H_{28}BNO_2$ :**

Calculado: C, 77.93%; H, 7.32%; N, 3.64%.

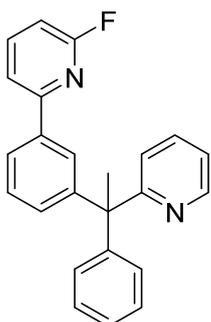
Encontrado: C, 77.79%; H, 7.78%; N, 3.26%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{25}H_{28}BNNaO_2$   $[M+Na]^+$  408.2110; encontrado: 408.2104.

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.57 – 8.54 (m, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 1H), 7.55 – 7.52 (m, 1H), 7.40 – 7.37 (m, 1H), 7.30 – 7.23 (m, 5H), 7.16 – 7.12 (m, 2H), 7.05-7.01 (m, 2H), 2.13 (s, 3H, *CMe*), 1.25 (br s, 12H, *Me Bpin*).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  149.2 (CH), 149.0, 148.1, 147.0, 146.2 (todos  $C_q$ ), 136.2, 134.6, 132.9, 132.4, 131.5, 129.1, 128.3, 127.9, 127.7, 126.4, 123.7, 121.5 (todos CH), 84.2 ( $C_q$ , Bpin), 55.5 ( $C_qMe$ ), 29.7 ( $C_qMe$ ), 25.1 (*Me Bpin*).

❖ **Preparación de 2-fluoro-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina (24)**



Una mezcla de **23** (800 mg, 2.08 mmol), 2-bromo-6-fluoropiridina (320  $\mu$ L, 3.12 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (360.5 mg, 0.312 mmol) y  $K_2CO_3$  (861 mg, 6.24 mmol) en dioxano/agua (50 mL, 4:1) se calentó a 95 °C durante 3 h. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con 30 mL de agua. El producto se extrajo con AcOEt (3 x 20 mL), se combinaron las fases orgánicas, se secaron con  $MgSO_4$  y se concentraron a vacío para dar un aceite amarillo. El crudo de reacción se adsorbió sobre sílice y se purificó por cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo con pentano/AcOEt, aumentando la polaridad desde 5% hasta 30% de AcOEt, para dar un aceite amarillo pálido (637 mg, 86%).

**Análisis elemental para  $C_{24}H_{19}FN_2$ :**

Calculado: C, 81.33%; H, 5.40%; N, 5.36%.

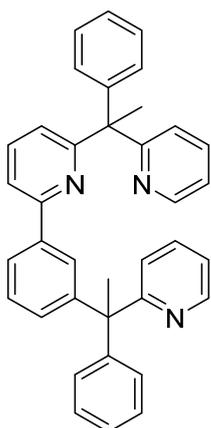
Encontrado: C, 81.56%; H, 5.35%; N, 5.05%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{24}H_{19}FN_2Na$   $[M+Na]^+$  377.1424; encontrado: 377.1489.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.58 (ddd,  $J = 4.8, 2.0, 1.0$ , 1H), 8.07 – 7.96 (m, 1H), 7.80 (br s, 2H), 7.74 – 7.67 (m, 1H), 7.51 – 7.44 (m, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 7.32 – 7.22 (m, 4H), 7.16 – 7.06 (m, 5H), 2.21 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  166.1, 149.0 (ambos  $\text{C}_q$ ), 148.6 (CH), 148.0, 146.0, 139.7, 136.5 (todos  $\text{C}_q$ ), 136.3, 130.6, 129.9, 128.5, 127.7, 127.6, 126.4, 125.6, 125.4, 124.5, 123.0, 121.4, 120.1, 118.4, 110.9 (todos CH), 54.9 ( $\text{C}_q\text{Me}$ ), 29.2 (Me).

❖ **Preparación de 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina (25)**



Sobre una suspensión de LiCl (593 mg, 14.1 mmol) en THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se añadió LDA (1 M in THF, 2.82 mL, 2.82 mmol). La suspensión se agitó durante 5 min y después se añadió una disolución de 2-(1-feniletíl)piridina (310 mg, 1.69 mmol) en 5 mL de THF. La mezcla se agitó durante 3 h a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  formando una suspensión roja. A esta temperatura, se añadió una disolución de **24** (500 mg, 1.41 mmol) en 4 mL de THF formando una disolución marrón rojiza oscura, que se agitó a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. A continuación, se dejó subir la temperatura hasta temperatura ambiente. Durante este tiempo se formó una disolución de color rojo burdeos, que se mantuvo a temperatura ambiente 30 min y posteriormente a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante toda la noche. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió una cantidad adicional de 2-(1-feniletíl)piridina (342 mg, 1.87 mmol) y LiCl (796 mg, 18.8 mmol) volviendo a enfriar la reacción a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Alcanzada esta temperatura, se añadió más LDA (1 M en THF, 3.52 mL, 3.52 mmol) y la reacción se agitó a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h antes de dejarla alcanzar temperatura ambiente. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 min y

posteriormente a 70 °C durante 48 h, formándose una disolución marrón rojiza con un precipitado amarillo. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se concentró a vacío hasta un 10% de su volumen. Entonces se añadió agua y AcOEt y se calentó a 60 °C para asegurar una completa disolución del producto. La mezcla bifásica se filtró a través de Celite para eliminar algunos sólidos floculantes. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con AcOEt. Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua y después con salmuera, se recombinaron, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y finalmente se concentraron a vacío para dar un aceite marrón. El aceite se adsorbió sobre sílice y se purificó por cromatografía de columna, usando como eluyente una mezcla de pentano/AcOEt aumentando la polaridad desde un 5% hasta un 30% de AcOEt, para dar un sólido blanco (298 mg, 41%).

**Análisis elemental para C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 85.85%; H, 6.04%; N, 8.12%.

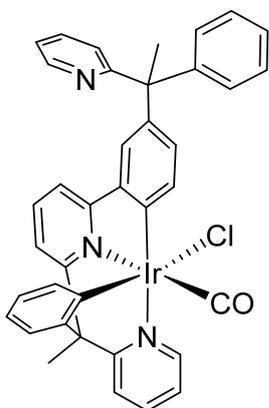
Encontrado: C, 85.56%; H, 5.98%; N, 8.17%.

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 518.2591; encontrado: 518.2598.

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.60 – 8.57 (m, 1H), 8.55 – 8.52 (m, 1H), 7.80 (dt, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.77 – 7.75 (m, 1H), 7.61 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 3H), 7.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.29 – 7.21 (m, 6H), 7.16 – 7.04 (m, 10H), 2.23, 2.22 (ambos s, 3H cada uno, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, 298 K): δ 167.5, 167.3, 166.2, 155.9, 149.3 (2C) (todos C<sub>q</sub>), 149.2, 148.9 (ambos CH), 148.7, 139.4 (ambos C<sub>q</sub>), 137.0, 136.2, 136.0, 129.7, 129.1 (4C), 128.5, 128.3 (4C), 127.9, 126.5, 126.4, 124.8, 124.1, 123.8, 122.3, 121.5, 121.4, 117.8 (todos CH), 58.3, 55.7 (ambos C<sub>q</sub>Me), 29.7, 28.4 (ambos Me).

❖ **Preparación de  $\text{Ir}(\kappa^4\text{-cis-C,C'-cis-N,N'-HL}^3)\text{Cl}(\text{CO})$  (**26**)**



**Ruta a:** Una mezcla de **2** (75 mg, 0.111 mmol) y **25** (223 mg, 0.444 mmol) en 5 mL de 2-etoxietanol se calentó a reflujo durante 72 h formándose una disolución roja oscura. Después de este tiempo, la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a vacío. El crudo de reacción se lavó varias veces con pentano (5 x 10 mL) para eliminar posibles restos de 2-etoxietanol.

El crudo se purificó por cromatografía en columna de alúmina neutra usando inicialmente dietil éter como eluyente y terminando con una mezcla 3:1 dietil éter/diclorometano. Se obtuvo un sólido amarillo con un rendimiento del 36% (62 mg). **Ruta b:** Se siguió el mismo procedimiento descrito en la ruta *a* pero partiendo de **9** (100 mg, 0.111 mmol) y **25** (223 mg, 0.444 mmol). Rendimiento: 38 mg (22%). Se obtuvieron cristales de **26** adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{ClIrN}_3\text{O}$ :**

Calculado: C, 59.17%; H, 3.79%; N, 5.45%.

Encontrado: C, 59.18%; H, 3.88%; N, 5.66%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{IrN}_3\text{O}$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  736.1936; encontrado: 736.1911.

**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 383$  °C

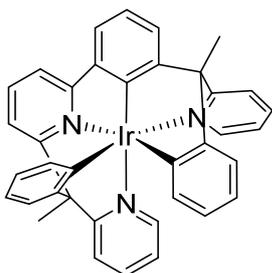
**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2017 (f).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  9.31 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 8.60 (s, 1H), 7.99 – 7.88 (m, 3H), 7.79 – 7.69 (m, 2H), 7.59 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.48 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.37 – 7.35 (m, 1H), 7.28 – 7.21 (m, 3H), 7.23 – 7.21 (m, 1H),

7.17 – 7.14 (m, 4H), 7.00 (dt,  $J = 15.7, 8.1$  Hz, 2H), 6.83 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  172.3 (CO), 167.8, 167.2, 158.2 (2C) (todos  $\text{C}_q$ ), 157.4, 149.4 (ambos CH), 149.1, 147.9, 144.7, 143.9 (todos  $\text{C}_q$ ), 140.4, 139.7 (ambos CH), 138.7 ( $\text{C}_q$ ), 136.6, 136.5 (ambos CH), 133.8 ( $\text{C}_q$ ), 132.0, 131.8, 129.3, 128.5, 127.4, 126.6, 125.5, 125.3, 125.0, 124.8, 124.7, 123.9, 123.8, 122.1, 121.6, 118.0, 117.8 (todos CH), 59.8 ( $\text{C}_q\text{Me}$  unido al Ph de la 2-fenilpiridina), 55.3 ( $\text{C}_q\text{Me}$  unido a la piridina de la 2-fenilpiridina), 29.8 ( $\text{C}_q\text{Me}$  unido al fenilo de la 2-fenilpiridina), 22.7 ( $\text{C}_q\text{Me}$  unido a la piridina de la 2-fenilpiridina).

❖ **Preparación de *fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C,N-L<sup>3</sup>) (27)**



**Ruta a:** Una mezcla de **2** (75 mg, 0.111 mmol) y **25** (224 mg, 0.444 mmol) en 5 mL de 1-feniletanol se calentó a reflujo durante 72 h, formándose una disolución roja oscura. Después de este tiempo, se dejó enfriar la disolución a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a vacío. El crudo de reacción se lavó varias veces con dietil éter (10 x 10 mL) para eliminar posibles restos de 1-feniletanol. El crudo se purificó por cromatografía en columna de alúmina neutra, usando inicialmente dietil éter como eluyente y finalizando con una mezcla 3:1 dietil éter/diclorometano. Se obtuvo un sólido naranja. Rendimiento: 20 mg (12%). **Ruta b:** Se siguió el mismo procedimiento descrito en la ruta *a* pero partiendo de una mezcla de **28** (92.8 mg, 0.189 mmol) y **25** (196.3 mg, 0.378 mmol). Rendimiento: 39 mg (29%). Se obtuvieron cristales de **27** adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>IrN<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 62.87%; H, 3.99%; N, 5.94%.

Encontrado: C, 62.93%; H, 3.91%; N, 5.62%.

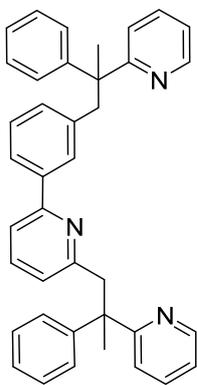
**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>IrN<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 730.1807; encontrado: 730.1806.

**Termogravimetría:** *T*<sub>d5</sub> = 200 °C

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.14 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.91 (td, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 3H), 7.64 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.58 – 7.46 (m, 4H), 7.38 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.14 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 6.93 – 6.86 (m, 1H), 6.68 (dd, *J* = 8.6, 7.3 Hz, 2H), 6.55 – 6.48 (m, 2H), 6.44 (ddd, *J* = 7.0, 5.4, 1.5 Hz, 1H), 6.35 – 6.29 (m, 1H), 2.79, 2.70 (ambos s, 3H cada uno, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) δ 167.7, 167.6, 165.4, 161.6, 159.5, 158.7 (todos C<sub>q</sub>), 154.4, 152.7 (ambos CH), 152.3, 144.9, 144.1, 143.9 (todos C<sub>q</sub>) 142.2, 142.1 (ambos CH), 139.8 (C<sub>q</sub>), 137.4, 136.2, 135.7, 125.8, 124.8, 124.4, 123.9, 122.6, 122.0, 121.9 (2C), 121.6, 121.3 (2C), 121.2, 120.6, 117.4, 115.3 (todos CH), 61.3, 61.2 (ambos C<sub>q</sub>), 24.0, 22.8 (ambos Me).

❖ **Preparación de 2-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)-6-(3-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)piridina (32)**



Una mezcla de 2-(1-metil-1-fenil-2-(3-pinacolborilfenil)etil)piridina (1418 mg, 3.55 mmol), 2-bromo-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina (1254 mg, 3.55 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2505 mg, 7.10 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (206 mg, 0.178 mmol) se calentó en dioxano/agua (25 mL, 4:1) a 100 °C durante 4 h. Después de este tiempo, se añadieron 10 mL de agua y 10 mL de AcOEt, se separaron las fases y la fase acuosa se

extrajo con AcOEt (2 x 15 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con agua y después con salmuera, se recombinaron, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y finalmente se concentraron a vacío para dar un aceite amarillo. El aceite se adsorbió sobre sílice y se purificó por cromatografía de columna, usando como eluyente mezclas de hexano/AcOEt (0 a 30% de AcOEt). Se obtuvo un sólido blanco que se recristalizó dos veces en MeCN para dar el producto deseado (778 mg, 40%).

**Análisis elemental para C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 85.84%; H, 6.46%; N, 7.70%.

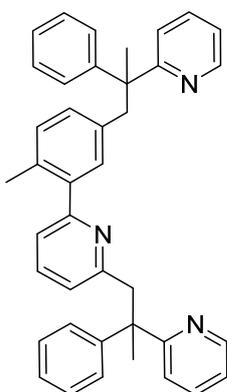
Encontrado: C, 85.63%; H, 6.51%; N, 7.67%.

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>, 546.2904; encontrado: 546.2922.

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.62 (m, 2H), 7.64 – 7.56 (m, 3H), 7.38 – 7.10 (m, 18H), 6.73 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.84 (sistema de espín AB, Δ*v* = 77 Hz, *J*<sub>AB</sub> = 12.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71 (sistema de espín AB, Δ*v* = 83 Hz, *J*<sub>AB</sub> = 12.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (s, 3H, Me), 1.64 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 168.3, 168.2, 159.7, 156.4, 149.2 (todos C<sub>q</sub>), 149.0, 148.9 (ambos CH), 148.9, 139.5, 139.3 (todos C<sub>q</sub>), 136.5, 136.4, 136.3, 131.6, 129.6, 128.5 (4C), 128.3 (2C), 128.1 (3C), 126.5, 126.4, 125.2, 123.6, 123.0, 122.9, 121.6, 121.5, 117.8 (todos CH), 50.4 (2C<sub>q</sub>), 49.3, 47.3 (ambos CH<sub>2</sub>), 26.6, 26.2 (ambos Me).

❖ **Preparación de 2-(2-metil-5-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)fenil)-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina (33)**



Este compuesto se obtuvo de manera análoga a **32** partiendo de 2-(1-(4-metil-3-pinacolborilfenil)-2-fenilpropan-2-il)piridina (1467 mg, 3.55 mmol), 2-bromo-6-(2-fenil-2-(piridin-2-il)propil)piridina (1254 mg, 3.55 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2505 mg, 7.10 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (206 mg, 0.178 mmol). Se obtuvo un sólido blanco que se recristalizó dos veces en MeCN para dar el producto deseado (755 mg, 38%).

**Análisis elemental para C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 85.83%; H, 6.66%; N, 7.51%.

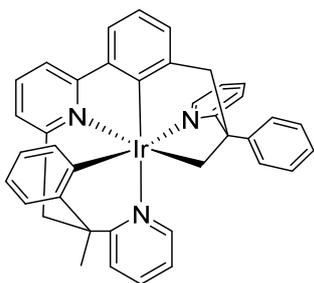
Encontrado: C, 85.94%; H, 6.52%; N, 7.38%.

**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>, 560.3060; encontrado: 560.3083.

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.57 (m, 2H), 7.62 – 7.50 (m, 2H), 7.30 – 7.09 (m, 15H), 6.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.58 (m, 2H), 6.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.80 (sistema espín AB, Δ*v* = 70 Hz, *J*<sub>AB</sub> = 12.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (sistema espín AB, Δ*v* = 78 Hz, *J*<sub>AB</sub> = 12.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.19 (s, 3H, Me), 1.71 (s, 3H, Me), 1.60 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 168.3, 168.2, 168.0, 160.5, 160.0, 149.1 (2C) (todos C<sub>q</sub>), 149.0, 148.9 (ambos CH), 140.3 (C<sub>q</sub>), 136.5, 136.4, 135.6 (todos CH), 134.0 (C<sub>q</sub>), 132.6, 130.7, 130.2, 128.5 (4C), 128.2 (2C), 128.0 (2C), 126.4 (2C), 123.0, 122.9, 122.8, 121.7, 121.5 (2C) (todos CH), 50.5, 50.3 (ambos C<sub>q</sub>), 49.5, 46.8 (ambos CH<sub>2</sub>), 26.6, 26.2, 20.4 (todos Me).

❖ **Preparación de *fac*-Ir( $\kappa^6$ -C,N,C',N',C'',N''-L<sup>4</sup>) (34)**



Una mezcla de **2** (75 mg, 0.111 mmol) y **32** (242 mg, 0.444 mmol), en 5 mL de 1-feniletanol, se calentó a reflujo durante 72 h. Pasado este tiempo, se formó una disolución de color gris oscuro, se enfrió a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a vacío. El crudo de reacción se lavó con pentano (5 x 10 mL) para eliminar los posibles restos de 1-feniletanol. El sólido se purificó mediante cromatografía de columna usando alúmina neutra, empezando con dietil éter como eluyente y finalizando con una mezcla 3:1 dietil éter/diclorometano. Se obtuvo un sólido amarillo (31 mg, 19%). Se obtuvieron cristales de **34** adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en diclorometano a 4 °C.

**Análisis elemental para C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>IrN<sub>3</sub>:**

Calculado: C, 63.74%; H, 4.39%; N, 5.72%.

Encontrado: C, 63.53%; H, 4.51%; N, 5.67%.

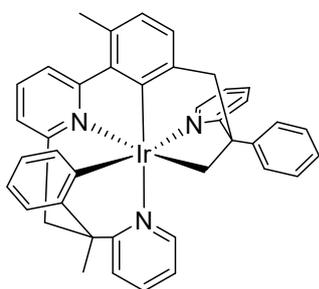
**HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>IrN<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup>, 735.2222; encontrado: 735.2198.

**Termogravimetría:** *T*<sub>d5</sub> = 258 °C

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 8.37 (ddd, *J* = 5.4, 1.8, 0.8 Hz, 1H), 8.33 (dd, *J* = 5.7, 1.8 Hz, 1H), 7.66 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.63 – 7.55 (m, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 5H), 7.29 – 7.22 (m, 1H), 7.11 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.06 – 7.02 (m, 1H), 6.97 – 6.92 (m, 2H), 6.90 – 6.77 (m, 4H), 6.52 (td, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 6.31 (td, *J* = 7.2, 1.3 Hz, 1H), 4.17 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.13 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.53 (dd, *J* = 15.1, 3.6 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 3.32 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.06 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H, IrCH<sub>2</sub>), 2.22 (dd, *J* = 11.6, 3.6 Hz, 1H, IrCH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 3H, Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  176.2, 171.1, 166.1, 162.4, 154.0 (todos  $\text{C}_q$ ), 152.4 (CH), 152.0 ( $\text{C}_q$ ), 151.7 (CH), 150.0, 146.4, 145.1, 141.6 (todos  $\text{C}_q$ ), 139.5, 135.7, 135.4, 134.9, 133.0, 130.2, 128.5, 128.2, 128.1, 127.2, 125.5 (2C), 124.2, 123.9, 122.5, 121.9, 121.7, 121.6, 120.2, 120.0, 118.5, 115.4 (todos CH), 60.7 ( $\text{CH}_2\text{C}_q\text{CH}_2$ ), 53.8 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_2$  solapado con la señal residual del disolvente), 50.3 ( $\text{C}_q\text{Me}$ ), 49.6 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ ), 35.9 ( $\text{IrCH}_2$ ), 29.7 (Me).

❖ **Preparación de *fac*- $\text{Ir}(\kappa^6\text{-C}, \text{N}, \text{C}', \text{N}', \text{C}'', \text{N}''\text{-L}^4\text{-Me})$  (**35**)**



Este complejo se obtuvo de manera análoga a **34** partiendo de **2** (75 mg, 0.111 mmol) y **33** (273 mg, 0.444 mmol). Se obtuvo un sólido amarillo (35 mg, 21%).

**Análisis elemental para  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{IrN}_3$ :**

Calculado: C, 64.15%; H, 4.58%; N, 5.61%.

Encontrado: C, 63.98%; H, 4.59%; N, 5.63%.

**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{IrN}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 750.2455; encontrado: 750.2421.

**Termogravimetría:**  $T_{d5} = 264$  °C

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  8.43 (ddd,  $J = 5.4, 1.7, 0.8$  Hz, 1H), 8.22 (dd,  $J = 5.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.64 (td,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 3H), 7.43 – 7.32 (m, 3H), 7.29 – 7.22 (m, 1H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 7.02 (ddd,  $J = 7.2, 5.7, 1.4$  Hz, 1H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 6.90 – 6.82 (m, 2H), 6.73 – 6.67 (m, 1H), 6.66 – 6.60 (m, 1H), 6.55 – 6.46 (m, 1H), 6.30 (td,  $J = 7.2, 1.3$  Hz, 1H), 4.17 (d,  $J = 13.6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_2$ ), 4.12 (d,  $J = 14.5$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{MeCH}_2$ ), 3.52 (dd,  $J = 14.4, 3.7$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{MeCH}_2$ ),

3.35 (d,  $J = 13.6$  Hz, 1H,  $C_6H_3NCH_2$ ), 3.06 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1H,  $IrCH_2$ ), 2.56 (s, 3H,  $C_6H_2Me$ ), 2.17 (s, 3H,  $C_qMe$ ), 2.13 (1H,  $IrCH_2$  solapada parcialmente).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  176.6, 171.5, 167.0, 162.8, 154.8 (todos  $C_q$ ), 152.8, 152.5 (ambos CH), 152.2, 150.7, 147.0, 145.7 (todos  $C_q$ ), 140.3 (CH), 139.7 ( $C_q$ ), 136.2, 135.9, 134.4 (todos CH), 132.6 ( $C_q$ ), 130.4, 129.1, 128.7, 128.4, 127.7, 127.3, 126.0, 125.5, 124.7, 124.3, 123.0, 122.4, 121.6, 120.5, 120.3, 119.0 (todos CH), 61.6 ( $CH_2C_qCH_2$ ), 54.5 ( $C_6H_3NCH_2$  solapado con la señal residual del disolvente), 51.1 ( $C_6H_2MeCH_2$ ), 50.8 ( $C_qMe$ ), 37.0 ( $IrCH_2$ ), 29.9 ( $C_qMe$ ), 24.7 ( $C_6H_2Me$ ).



## **Bibliografía**



- (1) (a) Chamorro Posada, P.; Martín Gil, J.; Martín Ramos, P.; Navas Gracia, L. M. *Fundamentos de La Tecnología OLED*; Mata Digital, S.L. Universidad de Valladolid: Valladolid, **2008**. (b) Zou, S.-J.; Shen, Y.; Xie, F.-M.; Chen, J.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes: Towards Smart Lighting and Displays. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788–820.
- (2) Baldo, M.-A.; O'Brien, D.-F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.-E.; Forrest, S.-R. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature*, **1998**, *395*, 151–154.
- (3) (a) Yersin, H.; Rausch, A.-F.; Czerwi eniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The Triplet State of Organo-Transition Metal Compounds. Triplet Harvesting and Singlet Harvesting for Efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652. (b) Powel, B. J. Theories of Phosphorescence in Organo-Transition Metal Complexes – From Relativistic Effects to Simple Models and Design Principles for Organic Light-Emitting Diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 46–79.
- (4) (a) Fan, C.; Yang, C. Yellow/Orange Emissive Heavy-Metal Complexes as Phosphors in Monochromatic and White Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6439–6469. (b) Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. Functionalization of Phosphorescent Emitters and Their Host Materials by Main-Group Elements for Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484–8575. (c) Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S. Approaches for Fabricating High Efficiency Organic Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974–3002. (d) Lu, C.-W.; Wang, Y.; Chi, Y. Metal Complexes with Azolate-Functionalized Multidentate Ligands: Tactical Designs and Optoelectronic Applications. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17892–17908. (e) Xu, R.-P.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent Advances in Flexible Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 9116–9142.
- (5) (a) Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(III) Complex Systems. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4418–4441. (b) You, Y.; Nam, W. Photofunctional Triplet Excited States of Cyclometalated Ir(III) Complexes: Beyond Electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061–7084. (c) Zanoni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y. Ir(III) Complexes Designed for Light-Emitting Device: Beyond the Luminescence Color Array. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559–14573. (d) Kapturkiewicz,

- A. Cyclometalated Iridium(III) Chelates – a New Exceptional Class of the Electrochemiluminescent Luminophores. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 7013–7033.
- (e) Omae, I. Application of the Five-Membered Ring Blue Light-Emitting Iridium Products of Cyclometalation Reactions as OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 154–169. (f) Im, Y.; Byun, S. Y.; Kim, J. H.; Lee, D. R.; Oh, C. S.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Recent Progress in High-Efficiency Blue-Light-Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603007–1603031. (g) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. Lessons learned in tuning the optoelectronic properties of phosphorescent iridium(III) complexes. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 807–826. (h) 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. (i) Chi, Y.; Wang, S.-F.; Ganesan, P. Emissive Iridium(III) Complexes with Phosphorous-Containing Ancillary. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1644–1666. (j) 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. (k) 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.
- (6) (a) Tehfe, M.-A.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Structural Effects in the Iridium Complex Series: Photoredox Catalysis and Photoinitiation of Polymerization Reactions under Visible Lights. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1700192. (b) Marzo, L.; Pagire, S.-K.; Reiser, O.; König, B. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072. (c) Mills, I.-N.; Porras, J.-A.; Bernhard, S. Judicious Design of Cationic, Cyclometalated Ir(III) Complexes for Photochemical Energy Conversion and Optoelectronics *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 352–364. (d) Glaser, F.; Wenger, O.-W. Recent Progress in the Development of Transition-Metal Based Photoredox Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *405*, 213129. (e) Chan, A.-Y.; Perry, I.-B.; Bissonnette, N.-B.; Buksh, B.-F.; Edwards, G.-A.; Frye, L.-I.; Garry, O.-L.; Lavagnino, M.-N.; Li, B.-X.; Liang, Y.; Mao, E.; Millet, A.; Oakley, J.-V.; Reed, N.-L.; Sakai, H.-A.; Seath, C.-P.; MacMillan D.-W.-C. Metallaphotoredox: The Merger of Photoredox and Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1485–1542.

- (7) (a) Bettington, S.; Tavasli, M.; Bryce, M.-R.; Batsanov, A.-S.; Thompson, A.-L.; Al Attar, H.-A.; Diasb, F.-B.; Monkman, A.-P. Bridged Iridium Complexes for Electrophosphorescent OLEDs: Synthesis, X-ray Crystal Structures, Photophysics, and Devices. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1046–1052. (b) M'hamedi, A.; Batsanov, A.-S.; Fox, M.-A.; Bryce, M.-R.; Abdullah, K.; Al-Attar, H.-A.; Monkman, A.-P. Dinuclear Iridium(III) Complexes of Cyclometalated Fluoronylpyridine Ligands as Phosphorescent Dopants for Efficient Solution-Processed OLEDs. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13529–13540. (c) Zheng, Y.; Batsanov, A.-S.; Fox, M.-A.; Al-Attar, H.-A.; Abdullah, K.; Jankus, V.; Bryce, M.-R.; Monkman, A.-P. Bimetallic Cyclometalated Iridium(III) Diastereomers with Non-Innocent Bridging Ligands for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11616–11619. (d) Fernández-Cestau, J.; Giménez, N.; Lalinde, E.; Montaña, P.; Moreno, M.-T.; Sánchez, S. Synthesis, Characterization, and Properties of Doubly Alkynyl Bridging Dinuclear Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 1766–1778. (e) Wong, M.-Y.; Xie, G.; Tourbillon, C.; Sandroni, M.; Cordes, D. B. Slawin, A.-M.-Z.; Samuel, I.-D.-W.; Zysman-Colman, E. Formylated Chloro-Bridged Iridium(III) Dimers as OLED Materials: Opening Up New Possibilities. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8419–8432. (f) Yang, X.; Xu, X.; Dang, J.-S.; Zhou, G.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y. From Mononuclear to Dinuclear Iridium(III) Complex: Effective Tuning of the Optoelectronic Characteristics for Organic Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1720–1727. (g) Yang, X.; Feng, Z.; Zhao, J.; Dang, J.-S.; Liu, B.; Zhang, K.; Zhou, G. Pyrimidine-Based Mononuclear and Dinuclear Iridium(III) Complexes for High Performance Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33874–33887. (h) Daniels, R. E.; Culham, S.; Hunter, M.; Durrant, M. C.; Probert, M. R.; Clegg, W.; Williams, J. A. G.; Kozhevnikov, V. N. When Two are Better than One: Bright Phosphorescence from Non-Stereogenic Dinuclear Iridium(III) Complexes. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6949–6962. (i) Congrave, D.-G.; Hsu, Y.-T.; Batsanov, A.-S.; Beeby, A.; Bryce, M.-R. Synthesis, Diastereomer Separation, and Optoelectronic and Structural Properties of Dinuclear Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Bridging Diarylhydrazide Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 981–993. (j) Cho, Y.-J.; Kim, S.-Y.; Choi, C.-M.; Kim, N. J.; Kim, C.-H.; Cho, D.-W.; Son, H.-J.; Pac, C.; Kang, S.-O. Photophysics and Excited-State Properties of Cyclometalated Iridium(III)–Platinum(II) and Iridium(III)–Iridium(III) Bimetallic Complexes Bridged by Dipyridylpyrazine. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5305–5315. (k) Liao, J.-L.; Rajakannu, P.; Gnanasekaran, P.; Tsai, S.-R.; Lin, C.-H.; Liu, S.-

H.; Chang, C.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, Z.-N.; Chi, Y. Luminiscent Iridium Complexes with Bridging Pyrazolates: Characterization and Fabrication of OLEDs Using Vacuum Thermal Deposition. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800083. (l) Shafikov, M. Z.; Zaytsev, A. V.; Suleymanova, A. F.; Brandl, F.; Kowalczyk, A.; Gapińska, M.; Kowalski, K.; Kozhevnikov, V. N.; Czerwieńec, R. Near Infrared Phosphorescent Dinuclear Ir(III) Complex Exhibiting Unusually Slow Intersystem Crossing and Dual Emissive Behavior. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5849–5855. (m) Shafikov, M. Z.; Martinscroft, R.; Hodgson, C.; Hayer, A.; Auch, A.; Kozhevnikov, V. N. Non-Stereogenic Dinuclear Ir(III) Complex with a Molecular Rack Design to Afford Efficient Thermally Enhanced Red Emission. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1780–1789.

(8) (a) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A. U. Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1743–1755. (b) Benjamin, H.; Liang, J.; Liu, Y.; Geng, Y.; Liu, X.; Zhu, D.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. Color Tuning of Efficient Electroluminescence in the Blue and Green Regions Using Heteroleptic Iridium Complexes with 2-Phenoxyoxazole Ancillary Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1810–1821. (c) Leopold, H.; Císařová, I.; Strassner, T. Phosphorescent C<sup>∧</sup>C\* Cyclometalated Thiazol-2-ylidene Iridium(III) Complexes: Synthesis, Structure, and Photophysics. *Organometallics* **2017**, *36*, 3016–3018. (d) Matteucci, E.; Monti, F.; Mazzoni, R.; Baschieri, A.; Bizzarri, C.; Sambri, L. Click-Derived Triazolylidenes as Chelating Ligands: Achievement of a Neutral and Luminescent Iridium(III)–Triazolide Complex. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11673–11686. (e) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, K. M.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207. (f) Ma, X.-F.; Luo, X.-F.; Yan, Z.-P.; Wu, Z.-G.; Zhao, Y.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L. Syntheses, Crystal Structures, and Photoluminescence of a Series of Iridium(III) Complexes Containing the Pentafluorosulfanyl Group. *Organometallics* **2019**, *38*, 3553–3559. (g) Na, H.; Cañada, L. M.; Wen, Z.; Wu, J. I.-C.; Teets, T. S. Mixed-Carbene Cyclometalated Iridium Complexes with Saturated Blue Luminescence. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 6254–6260. (h) 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.

(9) Véase por ejemplo: (a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704–1711. (b) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Acid-Induced Degradation of Phosphorescent Dopants for OLEDs and Its Application to the Synthesis of Tris-heteroleptic Iridium(III) Bis-cyclometalated Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 215–224. (c) Kim, T.; Kim, H.; Lee, K. M.; Lee, Y. S.; Lee, M. H. Phosphorescence Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes by *o*-Carborane Substitution. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 160–168. (d) Lee, Y. H.; Park, J.; Jo, S.-J.; Kim, M.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. Manipulation of Phosphorescence Efficiency of Cyclometalated Iridium Complexes by Substituted *o*-Carboranes. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2052–2061. (e) Liu, C.; Lv, X.; Xing Y.; Qiu, J. Trifluoromethyl-Substituted Cyclometalated Iridium<sup>III</sup> Emitters with High Photostability for Continuous Oxygen Sensing. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8010–8017. (f) Kim, J.; Kum, K. H.; Lee, S. J.; Lee, H. W.; Kim, Y. K.; Kim, Y. S.; Yoon, S. S. Red Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Fluorine-, Phenyl-, and Fluorophenyl-Substituted 2-Arylquinoline Ligands. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4036–4045. (g) Pal, A. K.; Henwood, A. F.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. Blue-to-Green Emitting Neutral Ir(III) Complexes Bearing Pentafluorosulfanyl Groups: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7533–7544. (h) Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Jang, S.; Yi, S.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Blue Phosphorescence with High Quantum Efficiency Engaging the Trifluoromethylsulfonyl Group to Iridium Phenylpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16112–16125.

(10) 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**, 4731–4761.

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

(b) Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727. (c) Dedeian, K.; Shi, J.; Shepherd, N.; Forsythe, E.; Morton, D. C. Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4445–4447. (d) Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. Blue Emitting Iridium Complexes: Synthesis, Photophysics and Phosphorescent Devices. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1161–1170. (e) Avilov, I.; Minoofar, P.; Cornil, J.; De Cola, L. Influence of Substituents on the Energy and Nature of the Lowest Excited States of Heteroleptic Phosphorescent Ir(III) Complexes: A Joint Theoretical and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8247–8258. (f) Benjamin, H.; Zheng, Y.; Kozhevnikov, V. N.; Siddle, J. S.; O’Driscoll, L. J.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Griffiths, G. C.; Dias, F. B.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Unusual Dual-Emissive Heteroleptic Iridium Complexes Incorporating TADF Cyclometalating Ligands. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2190–2208.

(12) (a) Su, Y.-J.; Huang, H.-L.; Li, C.-L.; Chien, C.-H.; Tao, Y.-T.; Chou, P.-T.; Datta, S.; Liu, R.-S. Highly Efficient Red Electrophosphorescent Devices Based on Iridium Isoquinoline Complexes: Remarkable External Quantum Efficiency Over a Wide Range of Current. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 884–888. (b) Bronstein, H. A.; Finlayson, C. E.; Kirov, K. R.; Friend, R. H.; Williams, C. K. Investigation into the Phosphorescence of a Series of Regioisomeric Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2008**, *27*, 2980–2989. (c) Chen, Z.; Zhang, H.; Wen, D.; Wu, W.; Zeng, Q.; Chen, S.; Wong, W.-Y. A Simple and Efficient Approach Toward Deep-Red to Near-Infrared-Emitting Iridium(III) Complexes for Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiencies of Over 10%. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2342–2349. (d) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E.; Tsai, J.-Y. Insertion of Unsaturated C-C bonds into the O-H Bond of an Iridium(III)-Hydroxo Complex: Formation of Phosphorescent Emitters with an Asymmetrical  $\beta$ -Diketonate Ligand. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15877–15887. (e) Zhang, H.; Wang, H.; Tanner, K.; Schlachter, A.; Chen, Z.; Harvey, P. D.; Chen, S.; Wong, W.-Y. New Phosphorescent Iridium(III) Dipyrrinato Complexes: Synthesis, Emission Properties and Their Deep Red to Near-Infrared OLEDs. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 10629–10639. (f) Kuznetsov, K. M.; Kritchenkov, I. S.; Shakirova, J. R.; Gurzhiy, V. V.;

Pavlovskiy, V. V.; Porsev, V. V.; Sokolov, V. V.; Tunik, S. P. Red-to-NIR Iridium(III) Emitters: Synthesis, Photophysical and Computational Study, the Effects of Cyclometalating and  $\beta$ -Diketonate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2163–2170.

(13) Tao, P.; Lü, X.; Zhou, G.; Wai-Wong, Y. Asymmetric *Tris*-Heteroleptic Cyclometalated Phosphorescent Iridium(III) Complexes: An Emerging Class of Metallophosphors. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 830–842.

(14) (a) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Graff, B.; Xiao, P.; Gigmes, D.; Lalevée, J.; Mayer, C. R. Triscyclometalated Iridium(III) Complexes with Three Different Ligands: a New Example with 2-(2,4-Difluorophenyl)pyridine-Based Complex. *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 939–956. (b) Cudré, Y.; Franco de Carvalho, F.; Burgess, G. R.; Male, L.; Pope, S. J. A.; Tavernelli, I.; Baranoff, E. *Tris*-heteroleptic Iridium Complexes Based on Cyclometalated Ligands with Different Cores. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11565–11576. (c) Dang, W.; Yang, X.; Feng, Z.; Sun, Y.; Zhong, D.; Zhou, Wu, Z.; Wong, W.-Y. Asymmetric *Tris*-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing Three Different 2-Phenylpyridine-Type Ligands: a New Strategy for Improving the Electroluminescence Ability of Phosphorescent Emitters. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 9453–9464.

(15) (a) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Itoh, T.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Efficient Synthesis of *Tris*-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Based on the  $Zn^{2+}$ -Promoted Degradation of *Tris*-Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 812–833. (b) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kazama, A.; Yoza, K.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Stereospecific Synthesis of *Tris*-heteroleptic *Tris*-cyclometalated Iridium(III) Complexes via Different Heteroleptic Halogen-Bridged Iridium(III) Dimers and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4571–4589. (c) 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. (d) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions for Increasing the Efficiency of *Tris*-Heteroleptic Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2883–2887.

(16) Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martín, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C.

Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10744–10760.

(17) (a) Davidson, R.; Hsu, Y.-T.; Bhagani, C.; Yufit, D.; Beeby, A. Exploring the Chemistry and Photophysics of Substituted Picolinate Positional Isomers in Iridium(III) Bisphenylpyridine Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2727–2735. (b) Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Aoki, S. Design and Synthesis of Tris-Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Consisting of Three Different Nonsymmetric Ligands Based on Ligand-Selective Electrophilic Reactions via Interligand HOMO Hopping Phenomena *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 886–899. (c) Davidson, R.-J.; Hsu, Y.-T.; Yufit, D.; Beeby, A. Emission Tuning of Ir(N<sup>^</sup>C)<sub>2</sub>(pic)-Based Complexes via Torsional Twisting of Picolinate Substituents. *Organometallics* **2018**, *37*, 2003–2006. (d) Edkins, R.-M.; Hsu, Y.-T.; Fox, M.-A.; Yufit, D.; Beeby, S.; Davidson, R.-J. Divergent Approach for *Tris*-Heteroleptic Cyclometalated Iridium Complexes Using Triisopropylsilylethynyl-Substituted Synthons. *Organometallics*, **2022**, *41*, 2487–2493.

(18) (a) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light Emitting Iridium Complexes with Tridentate Ligands and Applications. *Dalton Trans.* **2008**, 2081–2099. (b) Williams, J. A. G. The Coordination Chemistry of Dipyritylbenzene: N-deficient Terpyridine or Panacea for Brightly Luminescent Metal Complexes? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783–1801. (c) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive Bis-tridentate Ir(III) Metal Complexes: Tactics, Photophysics. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 91–100. (d) Kuo, H.-H.; Chen, Y.-T.; Devereux, L. R.; Wu, C. C.; Fox, M. A.; Kuei, C.-Y.; Chi, Y.; Lee, G.-H. Bis-Tridentate Ir(III) Metal Phosphors for Efficient Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702464. (e) Lin, J.; Wang, Y.; Gnanasekaran, P.; Chiang, Y.-C.; Yang, C.-C.; Chang, C.-H.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chi, Y.; Liu, S.-W. Unprecedented Homoepic Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors: Facile, Scaled-Up Production, and Superior Chemical Stability. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702856. (f) Kuo, H.-H.; Zhu, Z.-L.; Lee, C.-S.; Chen, Y.-K.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors with Very High Photostability and Fabrication of Blue-Emitting OLEDs. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800846. (g) Hsu, L.-Y.; Liang, Q.; Wang, Z.; Kuo, H.-H.; Tai, W.-S.; Su, S.-J.; Zhou, X.; Yuan, Y.; Chi, Y. Bis-Tridentate Ir<sup>III</sup> Phosphors Bearing Two Fused Five-Six-Membered Metallacycles: A Strategy to Improved Photostability of Blue Emitters. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 15375–15386. (h) Gnanasekaran, P.; Yuan, Y.; Lee, C.-S.; Zhou, X.;

Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Realization of Highly Efficient Red Phosphorescence from Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10944–10954. (i) Zhu, Z.-L.; Gnanasekaran, P.; Yan, J.; Zheng, Z.; Lee, C.-S.; Chi, Y.; Zhou, X. Efficient Blue Electrophosphorescence and Hyperphosphorescence Generated by Bis-Tridentate Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8898–8908.

(19) (a) Li, Y.-S.; Liao, J.-L.; Lin, K.-T.; Hung, W.-Y.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chi, Y. Sky Blue-Emitting Iridium (III) Complexes Bearing Nonplanar Tetradentate Chromophore and Bidentate Ancillary. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10054–10060. (b) Yuan, Y.; Gnanasekaran, P.; Chen, Y.-W.; Lee, G.-H.; Ni, S.-F.; Lee, C.-S.; Chi, Y. Iridium(III) Complexes Bearing a Formal Tetradentate Coordination Chelate: Structural Properties and Phosphorescence Fine-Tuned by Ancillaries. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 523–532. (c) Zheng, Z.; Zhu, Z.-L.; Ho, C.-L.; Yiu, S.-M.; Lee, C.-S.; Suramitr, S.; Hannongbua, S.; Chi, Y. Stepwise Access of Emissive Ir(III) Complexes Bearing a Multi-Dentate Heteroaromatic Chelate: Fundamentals and Applications. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4384–4393.

(20) *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018.

(21) (a) 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. (b) Gorgas, N.; Kirchner, K. Isoelectronic Manganese and Iron Hydrogenation/Dehydrogenation Catalysts: Similarities and Divergences. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1558–1569. (c) Shi, R.; Zhang, Z.; Hu, X. Nickamine and Analogous Nickel Pincer Catalysts for Cross-Coupling of Alkyl Halides and Hydrosilylation of Alkenes. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1471–1483. (d) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Base on Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681–2751. (e) González-Sebastián, L.; Morales-Morales, D. Cross-Coupling Reactions Catalysed by Palladium Pincer Complexes. A Review of Recent Advances. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *893*, 39–51. (f) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Assembly of a Dihydrateborate and Two Aryl Nitriles to Form a C,N,N'-Pincer Ligand Coordinated to Osmium. *Organometallics* **2021**, *40*, 635–642. (g) Kar, S.; Milstein, D. Sustainable Catalysis with Fluxional Acridine-Based PNP Pincer Complex. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3731–3746.

(22) (a) Albrecht, M.; Rodríguez, G.; Schoenmaker, J.; Van Koten, G. New Peptide Labels Containing Covalently Bonded Platinum(II) Centers as Diagnostic Biomarkers and Biosensors. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3461–3464. (b) Ni, W. X.; Man, W. L.; Cheung, M. T. W.; Sun, R. W. Y.; Shu, Y. L.; Lam, Y. W.; Che, C. M.; Lau, T. C. Osmium(VI) Complexes as a New Class of Potential Anti-Cancer Agents. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2140–2142. (c) Boff, B.; Gaiddon, C.; Pfeffer, M. Cancer Cell Cytotoxicity of Cyclometalated Compounds Obtained with Osmium(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2705–2715. (d) Menéndez-Pedregal, E.; Manteca, Á.; Sánchez, J.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. Antimicrobial and Antitumor Activity of Enantiopure Pybox-Osmium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1424–1432 (e) Nevarez, J.-L.; Turmo, A.; Hu, J.; Hausinger, R.-P. Biological Pincer Complexes. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4242–4254.

(23) 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) Arylacetylde Complexes: Old Wine in New Bottles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5547–5563.

(24) (a) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019. (b) Abrahamsson, M.; Jager, M.; Kumar, R. J.; Österman, T.; Persson, P.; Becker, H.-C.; Johansson, O.; Hammarström, L. Bistridentate Ruthenium(II)polypyridyl-Type Complexes with Microsecond <sup>3</sup>MLCT State Lifetimes: Sensitizers for Rod-Like Molecular Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15533–15542.

(25) (a) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. From Ruthenium(II) to Iridium(III): 15 Years of Triads Based on Bisterpyridine Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147–155. (b) Jacquemin, D.; Escudero, D. The Short Device Lifetimes of Blue PhOLEDs: Insights into the Photostability of Blue Ir(III) Complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7844–7850.

(26) (a) Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Goster, C. E.; Williams, J. A. G. Synthesis and Luminescence of a Charge-Neutral, Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing

N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>- and C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513–6515. (b) Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Goster, C. E.; Williams, J. A. G. Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8685–8699.

(27) (a) Tong, B.; Ku, H.-Y.; Chen, I.-J.; Chi, Y.; Kao, H.-C.; Yeh, C.-C.; Chang, C.-H.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. Heteroleptic Ir(III) Phosphors with Bis-Tridentate Chelating Architecture for High Efficiency OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 3460–3471. (b) Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C.  $\eta^1$ -Arene Complexes as Intermediates in the Preparation of Molecular Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15729–15737. (c) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Izquierdo, S.; López, A. M., Oñate, E.; Raga, E.; Tsai, J.-Y. Preparation and Photophysical Properties of Bis(tridentate) Iridium(III) Emitters: Pincer Coordination of 2,6-Di(2-pyridyl)phenyl. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3838–3849.

(28) (a) Visbal, R.; Gimeno, M. C. N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes: Photoluminescence and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574. (b) Elie, M.; Renaud, J.-L.; Gaillard, S. N-Heterocyclic Carbene Transition Metal Complexes in Light Emitting Devices. *Polyhedron* **2018**, *140*, 158–168. (c) Amouri, H. Luminescent Complexes of Platinum, Iridium, and Coinage Metals Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Design Structural Diversity, and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 230–270.

(29) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C,C,C-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3720–3730.

(30) Adamovich, C.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Bautista, D. G.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Preparation via a NHC Dimer Complex, Photophysical Properties, and Device Performance of Heteroleptic Bis(tridentate) Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2738–2747.

(31) Lin, J.; Chau, N.-Y.; Liao, J.-L.; Wong, W.-Y.; Lu, C.-Y.; Sie, Z.-T.; Chang, C.-H.; Fox, M.-A.; Low, P. J.; Lee, G.-H.; Chi, Y. Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors

Bearing Functional 2-Phenyl-6-(imidazole-2-ylidene)pyridine and 2-(Pyrazol-3-yl)-6-phenylpyridine Chelates for Efficient OLEDs. *Organometallics* **2016**, *35*, 1813–1824.

(32) (a) Bianchini, C.; Bohanna, C.; Esteruelas, M. A.; Frediani, P.; Meli, A.; Oro, L. A.; Peruzzini, M. A Deceptively Simple Case of Selective Hydrogenation of Phenylacetylene to Styrene Catalyzed by a *cis*-Hydrido( $\eta^2$ -Dihydrogen)Ruthenium(II) Complexes. *Organometallics* **1992**, *11*, 3837–3844. (b) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, *301*, 76–78. (c) Cozzi, P. G. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421. (d) Nishioka, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T. Enantio- and Regioselective Intermolecular Benzylic and Allylic C-H Bond Amination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1739–1742. (e) Mellone, I.; Bertini, F.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. An Active, Stable and Recyclable Ru(II) Tetrachophosphine-Based Catalytic System for Hydrogen Production by Selective Formic Acid Dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6504–6512. (f) Van de Watering, F. F.; Heijtbrink, N.; Van der Vlugt, J. I.; Dzik, W. I.; De Bruin, B.; Reek, J. N. H. 3-Methylindole-Based Tripodal Tetrachophosphine Ruthenium Complexes in N<sub>2</sub> Coordination and Reduction and Formic Acid Dehydrogenation. *Inorganics* **2017**, *5*, 73. (g) Isbill, S. B.; Chandrachud, P. P.; Kern, J. L.; Jenkins, D. M.; Roy, S. Elucidation of the Reaction Mechanism of C<sub>2</sub> + N<sub>1</sub> Aziridination from Tetracarbene Iron Catalysts. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6223–6233. (h) Blatchford, K. M.; Mize, C. J.; Roy, S.; Jenkins, D. M. Toward Asymmetric Aziridination with an Iron Complex Supported by a D<sub>2</sub>-Symmetric Tetra-NHC. *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 6153–6156. (i) Schlachta T. P.; Kühn, F. E. Cyclic Iron Tetra N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, Reactivity, and Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 2238–2277.

(33) (a) Inabe, T.; Tajima, H. Phthalocyanines-Versatile Components of Molecular Conductors. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5503–5533. (b) Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. Material Applications for Salen Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2354–2364. (c) Placencia, D.; Wang, W. N.; Gantz, J.; Jenkins, J. L.; Armstrong, N. R. Highly Photoactive Titanyl Phthalocyanine Polymorphs as Textured Donor Layers in Organic Solar Cells *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18873–18884. (d) Trinh, C.; Whited, M. T.; Steiner, A.; Tassone, C. J.; Toney, M. F.; Thompson, M. E. Chemical Annealing of Zinc Tetraphenylporphyrin Films: Effects on Film Morphology and Organic Photovoltaic Performance. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2583–2591. (e) Liman, C. D.; Choi,

S.; Breiby, D. W.; Cochran, J. E.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Chabynyc, M. L. Two-Dimensional GIWAXS Reveals a Transient Crystal Phase in Solution-Processed Thermally Converted Tetrabenzoporphyrin. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 14557–14567.

(f) Raboui, H.; Thibau, E. S.; Josey, D. S.; Lu, Z.-H.; Bender, T. P. Oxy Phosphorus Tetrabenzotriazacorrole: Firming up the Chemical Structure and Identifying Organic Photovoltaic Functionality to Leverage its Unique Dual Absorbance. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 10978–10985. (g) Raboui, H.; Lough, A. J.; Szawiola, A. M.; Bender, T. P. Versatile Synthesis of Siloxy Silicon Tetrabenzotriazacorroles and Insight into the Mode of Macrocyclic Formation. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5174–5182.

(34) (a) Schieber, C.; Howitt, J.; Putz, U.; White, J. M.; Parish, C. L.; Donnelly, P. S.; Tan, S. S. Cellular Up-Regulation of Nedd4 Family Interacting Protein 1 (Ndfip1) using Low Levels of Bioactive Cobalt Complexes. *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 8555–8564. (b) Proinsias, K. O.; Giedyk, M.; Gryko, D. Vitamin B<sub>12</sub>: Chemical Modifications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6605–6619. (c) Nguyen, M.; Robert, A.; Sournia-Saquet, A.; Vendier, L.; Meunier, B. Characterization of New Specific Copper Chelators as Potential Drugs for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6771–6785. (d) Pratviel, G. Porphyrins in Complex with DNA: Modes of Interaction and Oxidation Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 460–477. (e) Rundstadler, T.; Mothes, E.; Amrane, S.; Stigliani, J.-L.; Verhaeghe, P.; Pratviel, G. Gold(III) Porphyrins: Synthesis and Interaction with G-Quadruplex DNA. *J. Inorg. Biochem.* **2021**, *223*, 111551. (f) Dobrovodsky, D.; Danhel, A.; Mothes-Martín, E.; Pratviel, G.; Mergny, J.-L.; Fotja, M. Voltammetric Studies of Selected Porphyrin G-Quadruplex Ligands and Their Interaction with DNA in Solution and at the Mercury Electrode Surface. *Electrochimica Acta*, **2021**, *394*, 139151. (g) Pereira, G. B. S.; Rocha, J. S.; Lima, M. A.; Oliveira, G. P.; Silveira, R. G.; Forin, M. R.; Pinto, L. S.; Oliveira, K. T.; Rocha, F. V. An Experimental and Theoretical Approach of Coordination Compounds Derived from *meso*-Tetra(thiophen-2-yl)porphyrin: DNA Interactions and Cytotoxicity. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *147*, 110135.

(35) (a) Man, W.-L.; Lam, W. W. Y.; Kwong, H.-K.; Yiu, S.-M.; Lau, T.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* Ligand-Accelerated Activation of Strong C-H Bonds of Alkanes by a (Salen)ruthenium(VI)-Nitrido Complex. **2012**, *51*, 9101–9104. (b) Sugimoto, H.; Ashikari, K.; Itoh, S. C–H Bond Activation of the Methyl Group of the Supporting Ligand in an Osmium(III) Complex upon Reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Formation of an

Organometallic Osmium(IV) Complex *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 543–545. (c) Chan, K. S.; Chan, Y. W.  $K_2CO_3$ -Promoted Consecutive Carbon–Hydrogen and Carbon–Carbon Bond Activation of Cycloheptane with Rhodium(III) Porphyrin Complexes: Formation of Rhodium Porphyrin Cycloheptyl and Benzyl. *Organometallics* **2014**, *33*, 3702–3708. (d) Thompson, S. J.; Brennan, M. R.; Lee, S. Y.; Dong, G. Synthesis and Applications of Rhodium Porphyrin Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 929–981. (e) Fujita, D.; Sugimoto, H.; Itoh, S.  $C(sp^2)$ -H Iodination by a Rhodium(III) Complex Supported by a Redox-Active Ligand Bearing Amidophenolato Moieties. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 666–669.

(36) (a) Vezzu, D. A. K.; Deaton, J. C.; Jones, J. S.; Bartolotti, L.; Harris, C. F.; Marchetti, A. P.; Kondakova, M.; Pike, R. D.; Huo, S. Highly Luminescent Tetradentate Bis-Cyclometalated Platinum Complexes: Design, Synthesis, Structure, Photophysics, and Electroluminescence Application. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5107–5119. (b) Huo, S.; Harris, C. F.; Vezzu, D. A. K.; Gagnier, J. P.; Smith, M. E.; Pike, R. D.; Li, Y. Novel Phosphorescent Tetradentate Bis-Cyclometalated  $C^*C^*N^*N^*$ -coordinated Platinum Complexes: Structure, Photophysics, and a Synthetic Adventure. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1030–1040. (c) Melník, M.; Mikus, P. Structural Aspects of Monomeric Platinum Coordination Complexes. *Materials Sciences and Applications*, **2014**, *5*, 512–547. (d) Chang, Y. L.; Gong, S.; Wang, X.; White, R.; Yang, C.; Wang, S.; Lu, Z. H. Highly Efficient Greenish-Blue Platinum-Based Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes on a High Triplet Energy Platform. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 173303. (e) Fleetham, T.; Li, G.; Wen, L.; Li, J. Efficient “Pure” Blue OLEDs Employing Tetradentate Pt Complexes with a Narrow Spectral Bandwidth. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7116–7121. (f) Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K. Design, Synthesis and Applications of Highly Phosphorescent Cyclometalated Platinum complexes. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1210–1245. (g) Liao, K.-Y.; Hsu, C.-W.; Chi, Y.; Hsu, M.-K.; Wu, S.-W.; Chan, C.-H.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Hu, Y. Robertson, N. Pt(II) Metal Complexes Tailored with a Newly Designed Spiro-Arranged Tetradentate Ligand; Harnessing of Charge-Transfer Phosphorescence and Fabrication of Sky Blue and White OLEDs. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4029–4038. (h) Fleetham, T. B.; Huang, L.; Klimes, K.; Brooks, J.; Li, J. Tetradentate Pt(II) Complexes with 6-Membered Chelate Rings: A New Route for Stable and Efficient Blue OLEDs. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3276–3282. (i) Li, K.; Tong, G. S. M.; 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. (j) Wang, X.; Peng, T.; Nguyen, C.; Lu, Z.-H.; Wang, N.; Wu, W.; Li, Q.; Wang, S. Highly Efficient Deep-Blue Electrophosphorescent Pt(II) Compounds with Non-Distorted Flat Geometry: Tetradentate versus Macrocyclic Chelate Ligands. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604318. (k) Lee, C.-H.; Tang, M.-C.; Kong, F. K.-W.; Cheung, W.-L.; Ng, M.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. Isomeric Tetradentate Ligand-Containing Cyclometalated Gold(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 520–529. (l) Li, G.; Zhan, F.; Zheng, J.; Yang, Y.-F.; Wang, Q.; Chen, Q.; Shen, G.; She, Y. Highly Efficient Phosphorescent Tetradentate Platinum (II) Complexes Containing Fused 6/5/6 Metallochromes. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3718–3729.

(37) (a) Chow, P.-K.; Ma, C.; To, W.-P.; Tong, G. S. M.; Lai, S.-L.; Kui, S. C. F.; Kwok, W.-M.; Che, C.-M. Strongly Phosphorescent Palladium(II) Complexes of Tetradentate Ligands with Mixed Oxygen, Carbon, and Nitrogen Donor Atoms: Photophysics, Photochemistry, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11775–11779. (b) Zhu, Z.-Q.; Fleetham, T.; Turner, E.; Li, J. Harvesting All Electrogenerated Excitons through Metal Assisted Delayed Fluorescent Materials. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2533–2537. (c) Chow, P.-K.; Cheng, G.; Tong, G. S. M.; Ma, C.; Kwok, W.-M.; Ang, W.-H.; Chung, C. Y.-S.; Yang, C.; Wang, F.; Che, C.-M. Highly Luminescent Palladium(II) Complexes with Sub-Millisecond Blue to Green Phosphorescent Excited States. Photocatalysis and Highly Efficient PSF-OLEDs. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6083–6098. (d) Zhu, Z.-Q.; Park, C.-D.; Klimes, K.; Li, J. Highly Efficient Blue OLEDs Based on Metal-Assisted Delayed Fluorescence Pd(II) Complexes. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801518. (e) Theiss, T.; Buss, S.; Maisuls, I.; López-Arteaga, R.; Brünink, D.; Kösters, J.; Hepp, A.; Doltsinis, N. L.; Weiss, E. A.; Strassert, C. A. Room-Temperature Phosphorescence from Pd(II) and Pt(II) Complexes as Supramolecular Luminophores: The Role of Self-Assembly, Metal-Metal Interactions, Spin-Orbit Coupling, and Ligand-Field Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3937–3951.

(38) *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; Lever, A. B. P.; Eds.: Elsevier: Amsterdam 2004; Vol. 1.

(39) (a) Galezowski, W.; Kubicki, M. X-ray Structures and Homolysis of Some Alkylcobalt(III) Phthalocyanine Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9902–9913. (b) Hu,

C.; Noll, B. C.; Schulz, C. E.; Scheidt, W. R. Electronic Configuration of Five-Coordinate High-Spin Pyrazole-Ligated Iron(II) Porphyrinates. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10984–10991. (c) Fung, H. S.; Li, B. Z.; Chan, K. S. Sterically Enhanced, Selective C(CO)–C( $\alpha$ ) Bond Cleavage of a Ketones by Rhodium Porphyrin Methyl. *Organometallics* **2010**, *29*, 4421–4423. (d) Mack J.; Expanded, Contracted, and Isomeric Porphyrins: Theoretical Aspects. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3444–3478. (e) Lash, T. D.; Coordination Chemistry of Modified Porphyrinoid Systems. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 7987–7989. (f) Thuita, D. W.; Brückner, C. Metal Complexes of Porphyrinoids Containing Nonpyrrolic Heterocycles. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 7990–8052.

(40) (a) Arora, H.; Philouze, C.; Jarjays, O.; Thomas, F. Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> and Zn<sup>II</sup> Complexes of a Bipyridine Bis-Phenol Conjugate: Generation and Properties of Coordinated Radical Species. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10088–10098. (b) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. Field-Induced Hysteresis and Quantum Tunneling of the Magnetization in a Mononuclear Manganese(III) Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075–14079. (c) Lochenie, C.; Heinz, J.; Milius, W.; Weber, B. Iron(II) Spin Crossover Complexes With Diaminonaphthalene-Based Schiff Base-Like Ligands: Mononuclear Complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18065–18077.

(41) (a) Frydendahl, H.; Toftlund, H.; Becher, J.; Dutton, J. C.; Murray, K. S.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Tiekink, E. R. T. Changes in Geometries and Spin States of Thiolat-Schiff Base NiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Complexes Containing N,N'-Biphenyl Backbones. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467–4476. (b) Bowyer, P. K.; Black, D. S.; Craig, D. C.; Rae, A. D.; Willis, A. C. Indole-Based Mono- and Poly-Nuclear Acyclic Chelating Systems; Syntheses and Selected Transition Metal Complexes *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1948–1958. (c) Wiznycia, A. V.; Desper, J.; Levy, C. J. Iron(II) and Zinc(II) Monohelical Binaphthyl Salen Complexes. *Chem. Commun.* **2005**, 4693–4695. (d) Wiznycia, A. V.; Desper, J.; Levy, C. J. Iron(II) and Zinc(II) Monohelical Binaphthyl-Salen Complexes with Overlapping Benz[*a*]anthryl Sidearms. *Dalton. Trans.* **2007**, 1520–1527.

(42) (a) Blackmore, K. J.; Lal, N.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. Group IV Coordination Chemistry of a Tetradentate Redox-Active Ligand in Two Oxidation States. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 735–743. (b) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. Visible Light-Driven

Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by a Molecular Cobalt Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4881–4884. (c) Staehle, R.; Tong, L.; Wang, L.; Duan, L.; Fischer, A.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L.; Rau, S. Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes with a 2,2'-Bipyridine-6,6'-dicarboxylate (bda) Ligand: How Ligand Environment Influences the Catalytic Behavior. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1307–1319. (d) Tong, L.; Kopecky, A.; Zong, R.; Gagnon, K. J.; Ahlquist, M. S. G.; Thummel, R. P. Light-Driven Proton Reduction in Aqueous Medium Catalyzed by a Family of Cobalt Complexes with Tetradentate Polypyridine-Type Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7873–7884. (e) Wickramasinghe, L. D.; Zhou, R.; Zong, R.; Vo, P.; Gagnon, K. J.; Thummel, R. P. Iron Complexes of Square Planar Tetradentate Polypyridyl-Type Ligands as Catalysts for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13260–13263.

(43) (a) Quiroz-Guzman, M.; Oliver, A. G.; Loza, A. J.; Brown, S. N. Redox-Active Tetrahydrosalen (salan) Complexes of Titanium. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11458–11468. (b) Hasan, K.; Dawe, J. N.; Kozak, C. M. Synthesis, Structure, and C-C Cross-Coupling Activity of (Amine)bis(phenolato)iron(acac) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4610–4621.

(44) Lavanant, L.; Chou, T.-Y.; Chi, Y.; Lehmann, C. W.; Toupet, L.; Carpentier, J.-F. C<sub>2</sub>-Symmetric Fluorous Diamino-Dialkoxide Complexes of Early Transition Metals. *Organometallics* **2004**, *23*, 5450–5458. (b) Whiteoak, C. J.; de Rosales, R. T. M.; White, A. J. P.; Britovsek, G. J. P. Iron(II) Complexes with Tetradentate Bis(aminophenolate) Ligands: Synthesis and Characterization, Solution Behavior, and Reactivity with O<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11106–11117. (c) Cappillino, P. J.; Miecznikowski, J. R.; Tyler, L. A.; Tarves, P. C.; McNally, J. S.; Lo, W.; Kasibhatla, B. S. T.; Krzyaniak, M. D.; McCracken, J.; Wang, F.; Armstrong, W. H.; Caradonna, J. P. Studies of Iron(II) and Iron(III) Complexes with *fac*-N<sub>2</sub>O, *cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Donor Ligands: Models for the 2-His 1-Carboxylate Motif of Non-Heme Iron Monooxygenases. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5662–5677.

(45) (a) Verkade, J. C. Main Group Atranes: Chemical and Structural Features. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233–295. (b) Schrock, R. R. Transition Metal Complexes That Contain a Triamidoamine Ligand. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16. (c) Rossin, A.; Gutsul, E. I.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Gonsalvi, L.; Lledos, A.; Lyssenko, K. A.; Peruzzini, M.; Shubina, E. S.; Zanobini, F. Mechanistic Studies on the Interaction of [(κ<sup>3</sup>-P,P,P-

$(NP_3)IrH_3$ ] [ $NP_3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ] with  $HBF_4$  and Fluorinated Alcohols by Combined NMR, IR, and DFT Techniques. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4343–4354. (d) Arora, K.; White, J. K.; Sharma, R.; Mazumder, S.; Martin, P. D.; Schlegel, H. B.; Turro, C.; Kodanko, J. J. Effects of Methyl Substitution in Ruthenium Tris(2-pyridylmethyl)amine Photocaging Groups for Nitriles. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6968–6979.

(46) (a) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst for Homo- and Heterogeneous Photocatalytic Water Reduction. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 334–337. (b) Wiedemann, D.; Świątek, E.; Macyk, W.; Grohmann, A. Z. Copper(I) and Iron(II) Complexes of a Novel Tris(pyridyl)ethane-Derived  $N_4$  Ligand: Aspects of Redox Behaviour and Bioinorganic Physicochemistry. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1483–1490. (c) Wiedemann, D.; Grohmann, A. Bulk Spin-Crossover in the Complex  $[FeL(NCS)_2]$  of a Tris(pyridyl)ethane-Derived  $N_4$ -Ligand—a Temperature-Dependent Crystallographic Study. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2406–2417.

(47) (a) Lagref, J.-J.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.- M.; De Cian, A.; Fisher, J. Molecular Braids: Quintuple Helical Hydrogen Bonded Molecular Network *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2155–2156. (b) Rancan, M.; Dolmella, A.; Seraglia, R.; Orlandi, S.; Quici, S.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; Armelao, L. Dinuclear Cu(II) Complexes of Isomeric Bis-(3-acetylacetonate)benzene Ligands: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5409–5416. (c) Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortíz, 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. (d) 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.

(48) (a) Bianchini, C.; Perez, P. J.; Peruzzini, M.; Zanolini, F.; Vacca, A. Classical and Nonclassical Polyhydride Ruthenium(II) Complexes Stabilized by the Tetraphosphine  $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$  *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 279–287. (b) Bianchini, C.; Masi, D.; Peruzzini, M.; Casarin, M.; Maccato, C.; Rizzi, G. A. *Ab Initio* and Experimental Studies on the Structure and Relative Stability of the *cis*-Hydride- $\eta^2$ -Dihydrogen Complexes  $[\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}M(H)(\eta^2-H_2)]^+$  ( $M = Fe, Ru$ ). *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1061–1069. (c)

Hill, A. M.; Levason, W.; Preece, S. R.; Frampton, C. S. Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes of the Tetraarsine Tris(*o*-dimethylarsinophenyl)arsine. Crystal Structure of  $[\text{Ir}\{(o\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)_3\text{As}\}(\text{CO})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$ . *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 99–104. (d) Miura-Akagi, P. M.; Nakashige, M. L.; Maile, C. K.; Oshiro, S. M.; Gurr, J. R.; Yoshida, W. Y.; Royappa, A. T.; Krause, C. E.; Rheingold, A. L.; Hughes, R. P.; Cain, M. F. Synthesis of a Tris(phosphaalkene)phosphine Ligand and Fundamental Organometallic Reactions on its Sterically Shielded Metal Complexes. *Organometallics* **2016**, *35*, 2224–2231.

(49) (a) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. Copper Complexes of Nitrogen-Anchored Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12237–12245. (b) Xi, Z.; Zhang, X.; Chen, W.; Gu, S.; Wang, D. Synthesis and Structural Characterization of Nickel(II) Complexes Supported by Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Catalytic Activities for Suzuki Coupling. *Organometallic* **2007**, *26*, 6636–6642. (c) Vogel, C. S.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M.; Meyer, K. Unexpected Reactivity Resulting From Modifications of the Ligand Periphery: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Iron Complexes of New Tripodal N-heterocyclic Carbene (NHC) Ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 226–237. (d) Kong, Y.; Cheng, M.; Ren, H.; Xu, S.; Song, H.; Yang, M.; Liu, B.; Wang, B. Synthesis, Structures, and Norbornene Polymerization Behavior of Bis(aryloxide-N-heterocyclic Carbene) Nickel Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1677–1681. (e) Raba, A.; Cokoja, M.; Ewald, S.; Riener, K.; Herdtweck, E.; Pöthig, A.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Synthesis and Characterization of Novel Iron(II) Complexes with Tetradentate Bis(N-heterocyclic Carbene)-Bis(pyridine) (NCCN) Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 2793–2800. (f) Hang, X. C.; Fleetham, T.; Turner, E.; Brooks, J.; Li, J. Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated Platinum(II) Complexes by Judicious Molecular Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6753–6756. (g) Rieb, J.; Raba, A.; Haslinger, S.; Kaspar, M.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Basset, J.-M.; Kühn, F. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Furan- and Thiophene-Functionalized Bis(N-heterocyclic Carbene) Complexes of Iron(II). *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9598–9606. (h) Weiss, D. T.; Anneser, M. R.; Haslinger, S.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Basset, J.-M.; Kühn, F. E. NHC Versus Pyridine: How “Teeth” Change the Redox Behavior of Iron(II) Complexes. *Organometallics*, **2015**, *34*, 5155–5166. (i) Kupper, C.; Rees, J. A.; Dechert, S.; DeBeer, S.; Meyer, F. Complete Series of  $\{\text{FeNO}\}^8$ ,  $\{\text{FeNO}\}^7$  and  $\{\text{FeNO}\}^6$  Complexes Stabilized by a Tetracarbene Macrocyclic. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*,

7888–7898. (j) Lindhorst, A. C.; Kaspar, M.; Altmann, P. J.; Pöthig, A.; Kühn, F. E. Synthesis, Characterization and Derivatization of Hydroxyl-Functionalized Iron(II) Bis(NHC) Complexes. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1857–1867. (k) Anneser, M. R.; Elpitiya, G. R.; Powers, X. B.; Jenkins, D. M. Toward a Porphyrin-Style NHC: A 16-Atom Ringed Dianionic Tetra-NHC Macrocyclic and Its Fe(II) and Fe(III) Complexes. *Organometallics* **2019**, *38*, 981–987. (l) Mageed, A. H. Chemistry of Macrocyclic Tetracarbene Complexes: Synthesis, Structure, Reactivity and Catalytic Application. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *902*, 120965. (m) Carroll, X. B.; Errulat, D.; Murugesu, M.; Jenkins, D. M. Late Lanthanide Macrocyclic Tetra-NHC Complexes. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 1611–1619.

(50) 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.

(51) (a) Schaffner-Hamann, C.; von Zelewsky, A.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Müller, G.; Riehl, J. P.; Neels, A. Diastereoselective Formation of Chiral Tris-Cyclometalated Iridium (III) Complexes: Characterization and Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9339–9348. (b) Ruggi, A.; Berenguel Alonso, M.; Reinhoudt, D. N.; Velders, A. H. An Iridium(III)-Caged Complex with Low Oxygen Quenching. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6726–6728. (c) St-Pierre, G.; Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E. Fraternal Twin Iridium Hemicage Chelates. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11726–11731. (d) Moriuchi, T.; Mao, L.; Wu, H.-L.; Ohmura, S. D.; Watanabe, M.; Hirao, T. Synthesis of Facial Cyclometalated Iridium(III) Complexes Triggered by Tripodal Ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9519–9525.

(52) (a) Palmer, J. H.; Durrell, A. C.; Gross, Z.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Near-IR Phosphorescence of Iridium (III) Corroles at Ambient Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9230–9231. (b) Koren, K.; Borisov, S. M.; Saf, R.; Klimant, I. Strongly Phosphorescent Iridium(III)-Porphyrins – New Oxygen Indicators with Tuneable Photophysical Properties and Functionalities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1531–1534. (c) Palmer, J. H.; Brock-Nannestad, T.; Mahammed, A.; Durrell, A. C.; VanderVelde, D.; Virgil, S.; Gross, Z.; Gray, H. B. Nitrogen Insertion into a Corrole Ring: Iridium Monoazaporphyrins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9433–9436. (d) Sinha, W.; Ravotto, L.; Ceroni, P.; Kar, S. NIR-Emissive Iridium(III) Corrole Complexes as

Efficient Singlet Oxygen Sensitizers. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17767–17773. (e) Chen, W.; Zhang, J.; Mack, J.; Kubheka, G.; Nyokong, T.; Shen, Z. Corrole-BODIPY Conjugates: Enhancing the Fluorescence and Phosphorescence of the Corrole Complex via Efficient through Bond Energy Transfer. *RSC Adv.* **2015**, 5, 50962–50967. (f) Maurya, Y. K.; Ishikawa, T.; Kawabe, Y.; Ishida, M.; Toganoh, M.; Mori, S.; Yasutake, Y.; Fukatsu, S.; Furuta, H. Near-Infrared Phosphorescent Iridium(III) Benzonorrole Complexes Possessing Pyridine-based Axial Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6223–6230. (g) Chen, D.; Li, K.; Guan, X.; Cheng, G.; Yang, C.; Che, C.-M. Luminescent Iridium(III) Complexes Supported by a Tetradentate Trianionic Ligand Scaffold with Mixed O, N, and C Donor Atoms: Synthesis, Structures, Photophysical Properties, and Material Applications. *Organometallics* **2017**, 36, 1331–1344.

(53) Lee, Y. H.; Park, J.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. Impact of Restricted Rotation of *o*-Carborane on Phosphorescence Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8018–8021.

(54) Bünzli, A. M.; Pertegás, A.; Momblona, C.; Junquera-Hernández, J. M.; Constable, E. C.; Bolink, H. J.; Ortí, E.; Housecroft, C. E.  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$  Emitters Containing a Naphthalene Unit within a Linker Between the Two Cyclometallating Ligands. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16379–16392.

(55) (a) Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Roe, D. C.; Wang, Y. Synthesis, Structural Characterization and the First Electroluminescent Properties of Tris- and Bis-Cycloiridiated Complexes of Sterically Hindered Electron-poor 2-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-trifluoromethylpyridine. *Dalton Trans.* **2006**, 2468–2478. (b) Yuan, X.; Zhang, S.; Ding, Y. Isolation, Characterization and Photophysical Properties of a 2-(4,6-difluorophenyl)pyridyl iridium(III) Methoxide Dimeric Complex. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 17, 26–29. (c) Gupta, S. K.; Haridas, A.; Choudhury, J. Remote Terpyridine Integrated NHC-Ir<sup>III</sup> Luminophores as Potential Dual-Emissive Ratiometric O<sub>2</sub> Probes. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4770–4773.

(56) (a) Friedrich, A.; Schneider, S. Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols: Perspectives for Synthesis and H<sub>2</sub> Storage. *ChemCatChem* **2009**, 1, 72–73. (b) Johnson, T. C.; Morris, D. J.; Wills, M. Hydrogen Generation from Formic Acid and Alcohols Using Homogeneous Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 81–88. (c) Trincado, M.; Banerjee, D.; Grützmacher, J. Molecular Catalysts for Hydrogen Production from

Alcohols. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2464–2503. (d) Nielsen, M. Hydrogen Production by Homogeneous Catalysis: Alcohol Acceptorless Dehydrogenation. In *Hydrogen Production and Remediation of Carbon and Pollutants*; Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., Eds.; Springer: Switzerland, **2015**; Chapter 1, pp 1–60.

(57) (a) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Rubio, L. Reactions of a Dihydride-Osmium (IV) Complex with Aldehydes: Influence of the Substituent at the Carbonyl Group. *Organometallics* **2008**, *27*, 799–802. (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.

(58) Churchill, M. R.; Bezman, S. A. X-ray Crystallographic Studies on Fluxional Pentacoordinate Transition Metal Complexes. III. (Cycloocta-1,5-diene)[bis(1,3-diphenylphosphino)propane]methyliridium(I). *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 531–536.

(59) (a) Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Sajoto, T.; Tamayo, A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Brooks, J.; Tung, Y.-J.; D'Andrade, B. W.; Weaver, M. S.; Kwong, R. C.; Brown, J. J. Saturated Deep Blue Organic Electrophosphorescence Using a Fluorine-Free Emitter. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243507. (b) Sivasubramaniam, V.; Brodkorb, F.; Hanning, S.; Loebel, H. P.; van Elsbergen, V.; Boerner, H.; Scherf, U.; Kreyenschmidt, M. Investigation of FIrpic in PhOLEDs via LC/MS technique. *Central Eur. J. Chem.* **2009**, *7*, 836–845. (c) Zheng, Y.; Batsanov, A. S.; Edkins, R. M.; Beeby, A.; Bryce, M. R. Thermally Induced Defluorination during a *mer* to *fac* Transformation of a Blue-Green Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complex. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 290–297.

(60) Zhang, J.; Bellomo, A.; Trongsirawat, N.; Jia, T.; Carroll, P. J.; Dreher, S. D.; Tudge, M. T.; Yin, H.; Robinson, J. R.; Schelter, E. J.; Walsh, P. J. NiXantphos: A Deprotonatable Ligand for Room-Temperature Palladium-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6276–6287.

(61) (a) Zhang, J.; Bellomo, A.; Creamer, A. D.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H Arylation of Diarylmethanes at Room Temperature: Synthesis of Triarylmethanes via Deprotonative-Cross-Coupling Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13765–13772. (b) Bellomo, A.; Zhang, J.; Trongsirawat, N.; Walsh, P. J. Additive

Effects on Palladium-Catalyzed Deprotonative-Cross-Coupling Processes (DCCP) of  $sp^3$  C–H Bonds in Diarylmethanes. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 849–857.

(62) Hussain, N.; Frensch, G.; Zhang, J.; Walsh, P. J. Chemo- and Regioselective C( $sp^3$ )–H Arylation of Unactivated Allylarenes by Deprotonative Cross-Coupling. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3693–3697.

(63) Jia, T.; Bellomo, A.; EL Baina, K.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Methyl Sulfoxides with Aryl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3740–3743.

(64) Zheng, B.; Jia, T.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed Direct  $\alpha$ -Arylation of Methyl Sulfones with Aryl Bromides. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1690–1693.

(65) (a) Zheng, B.; Jia, T.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed Direct Intermolecular  $\alpha$ -Arylation of Amides with Aryl Chlorides. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4190–4193. (b) Zheng, B.; Jia, T.; Walsh, P. J. A General and Practical Palladium-Catalyzed Direct  $\alpha$ -Arylation of Amides with Aryl Halides. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 165–178.

(66) (a) Montel, S.; Jia, T.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed  $\alpha$ -Arylation of Benzylic Phosphine Oxides. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 130–133. (b) Montel, S.; Raffier, L.; He, Y.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed  $\alpha$ -Arylation of Benzylic Phosphonates. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1446–1449.

(67) (a) McGrew, G. I.; Temaismithi, J.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J. Synthesis of Polyarylated Methanes through Cross-Coupling of Tricarbonylchromium-Activated Benzylolithiums. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5541–5544. (b) Zhang, J.; Stanciu, C.; Wang, B.; Hussain, M. M.; Da, C.-S.; Carroll, P. J.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. Palladium-Catalyzed Allylic Substitution with ( $\eta^6$ -AreneCH<sub>2</sub>Z)Cr(CO)<sub>3</sub>-Based Nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20552–20560. (c) McGrew, G. I.; Stanciu, C.; Zhang, J.; Carroll, P. J.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. Asymmetric Cross-Coupling of Aryl Triflates to the Benzylic Position of Benzylamines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11510–11513.

(68) (a) Shchepinov, M. S.; Korshun, V. A. Recent Applications of Bifunctional Trityl Groups. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 170–180. (b) Nair, V.; Thomas, S.; Mathew, S. C.; Abhilash, K. G. Recent Advances in the Chemistry of Triaryl- and Triheteroarylmethanes. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6731–6746.

- (69) (a) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. Excited-State Properties of a Triply Ortho-Metalated Iridium(III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *105*, 1431–1432. (b) Dedeian, K.; Djurovich, P. I.; Garces, F. O.; Carlson, G.; Watts, R. J. A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: *fac* Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridines. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685–1687. (c) Colombo, M. G.; Brunold, T. C.; Riedener, T.; Güdel, H. U.; Förtsch, M.; Bürgi, H.-B. Facial Tris Cyclometalated  $Rh^{3+}$  and  $Ir^{3+}$  Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545–550. (d) Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. New, Efficient Electroluminescent Materials Based on Organometallic Ir Complexes. *Chem. Commun.* **2001**, 1494–1495. (e) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979. (f) McGee, K. A.; Mann, K. R. Selective Low-Temperature Syntheses of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7800–7809. (g) McDonald, A. R.; Lutz, M.; von Chrzanowski, L. S.; van Klink, G. P. M.; Spek, A. L.; van Koten, G. Probing the *mer*- to *fac*-Isomerization of Tris-Cyclometallated Homo- and Heteroleptic (C,N)<sub>3</sub> Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6681–6691. (h) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard III, W. A.; Thompson M. E. Temperature Dependence of Blue Phosphorescent Cyclometalated Ir(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813–9822. (i) Karatsu, T.; Takahashi, M.; Yagai, S.; Kitamura, A. Photophysical Properties of Substituted Homoleptic and Heteroleptic Phenylimidazolinato Ir(III) Complexes as a Blue Phosphorescent Material. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12338–12350. (j) Feldman, J.; Vo, G. D.; McLaren, C. D.; Gehret, T. C.; Park, K.-H.; Meth, J. S.; Marshall, W. J.; Buriak, J.; Bryman, L. M.; Dobbs, K. D.; Scholz, T. H.; Zane, S. G. Highly Quantum Efficient Phosphorescent Sky Blue Emitters Based on Diastereomeric Iridium(III) Complexes of Atropisomeric 5-Aryl-4H-1,2,4-triazole Ligands. *Organometallics* **2015**, *34*, 3665–3669. (k) Kando, A.; Hisamatsu, Y.; Ohwada, H.; Itoh, T.; Moromizato, S.; Kohno, M.; Aoki, S. Photochemical Properties of Red-Emitting Tris(cyclometalated)-Iridium(III) Complexes Having Basic and Nitro Groups and Application to pH Sensing and Photoinduced Cell Death. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5342–5357. (l) Kim, Y.; Park, S.; Lee, Y. H.; Jung, J.; Yoo, S.; Lee, M. H. Homoleptic

Tris-Cyclometalated Iridium Complexes with Substituted *o*-Carboranes: Green Phosphorescent Emitters for Highly Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 909–917. (m) Arroliga-Rocha S.; Escudero, D. Facial and Meridional Isomers of Tris(bidentate) Ir(III) Complexes: Unravelling Their Different Excited State Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12106–12112. (n) Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Influence of Bulky Substituents on the Photophysical Properties of Homoleptic Iridium(III) Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6908–6916. (o) Zaen, R.; Kim, M.; Park, K.-M.; Lee, K. H.; Lee, J. Y.; Kang, Y. Bipyridine-Based Iridium(III) Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Application and Impact of Phenyl Substitution at the 5'-Position of the *N*-Coordinating Pyridine Ring. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9734–9743.

(70) (a) Sato, H.; Tamura, K.; Taniguchi, M.; Yamagishi, A. Highly Luminescent Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Ir(III) Complexes for Application in Gas Sensing. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 617–622. (b) Deaton, J. C.; Young, R. H.; Lenhard, J. R.; Rajeswaran, M.; Huo, S. Photophysical Properties of the Series *fac*- and *mer*-(1-Phenylisoquinolinato- $N^{\wedge}C^2$ )<sub>x</sub>(2-phenylpyridinato- $N^{\wedge}C^2$ )<sub>3-x</sub>Iridium(III) ( $x = 1-3$ ). *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9151–9161. (c) Fu, G.; Zheng, H.; He, Y.; Li, W.; Lu, X.; He, H. Efficient Near-Infrared (NIR) Polymer Light-Emitting Diodes (PLEDs) Based on Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Post-Modification Effects of Intramolecular Hydrogen Bonding or BF<sub>2</sub>-Chelation. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 10589–10596. (d) Li, Q.; Zhang, X.; Cao, Y.; Shi, C.; Tao, P.; Zhao, Q.; Yuan, A. An Oxygen-Bridged Triarylamine Polycyclic Unit Based Tris-Cyclometalated Heteroleptic Iridium(III) Complex: Correlation Between the Structure and Photophysical Properties. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4596–4601.

(71) Atwood, J. D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*; VCH: New York, 1997; Chapter 3.

(72) Falceto, A.; Carmona, E.; Alvarez, S. Electronic and Structural Effects of Low-Hapticity Coordination of Arene Rings to Transition Metals. *Organometallics* **2014**, *33*, 6660–6668.

(73) (a) O'Connor, A. R.; Kaminsky, W.; Chan, B. C.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. Synthesis and Characterization of Iridium(I) and Iridium(III) Complexes Containing Dialkylbiphenylphosphines. *Organometallics* **2013**, *32*, 4016–4019. (b) Sipos, G.; Ou,

A.; Skelton, B. W.; Falivene, L.; Cavallo, L.; Dorta, R. Unusual NHC–Iridium(I) Complexes and Their Use in the Intramolecular Hydroamination of Unactivated Aminoalkenes *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6939–6946.

(74) Pfennig, V.; Seppelt, K. Crystal and Molecular Structures of Hexamethyltungsten and Hexamethylrhenium. *Science* **1996**, *271*, 626–628. (b) Cremades, E.; Echeverría, J.; Álvarez, S. The Trigonal Prism in Coordination Chemistry. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 10380–10396. (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Sigma-Bond Activation Reactions Induced by unsaturated Os(IV)-Hydride Complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2020**, *74*, 53–104.

(75) (a) Yang, C.-H.; Tai, C.-C.; Sun, I.-W. Synthesis of a High-Efficiency Red Phosphorescent Emitter for Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 947–950. (b) Xie, W.; Zhao, Y.; Li, C.; Liu, S. High Efficiency Electrophosphorescent Red Organic Light-Emitting Devices with Double-Emission Layers. *Solid-State Electron.* **2007**, *51*, 1129–1132. (c) Kwak, J.; Lyu, Y.-Y.; Lee, H.; Choi, B.; Char, K.; Lee, C. New Carbazole-Based Host Material for Low-Voltage and Highly Efficient Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6351–6355. (d) Su, T.-H.; Fan, C.-H.; Ou-Yang, Y.-H.; Hsu, L.-C.; Cheng, C.-H. Highly Efficient Deep-Red Organic Electrophosphorescent Devices with Excellent Operational Stability Using Bis(indoloquinolyl) Derivatives as the Host Materials. *J. Mater. Chem., C* **2013**, *1*, 5084–5092. (e) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Wantz, G.; Vila, N.; Mbomekallé, I.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Mayer, C. R. Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes (PhOLEDs) Based on a Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complex. *J. Lumin.* **2013**, *143*, 145–149. (f) Li, J.; Cao, J.; Dai, X. Realizing High Color-Stability in Tetra-Chromatic White Organic Light-Emitting Diodes by Strict Manipulation of Red Emissive Layer. *Appl. Phys. Express* **2020**, *13*, 011010.

(76) (a) Zhou, Y.-H.; Jiang, D.; Zheng, Y.-X. Orange Red Iridium Complexes with Good Electron Mobility and Mild OLED Efficiency Roll-off. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *876*, 26–34. (b) Wen, L.-L.; Zang, C.-X.; Gao, Y.; G.-G.; Shan, H.-Z.; Sun, Wang, T.; Xie, W.-F.; Su, Z.-M. Molecular Engineering of Phenylbenzimidazole-Based Orange Ir(III)Phosphors toward High-Performance White OLEDs. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6029–6037. (c) Wang, Y.K.; Li, Wu, S.-H.; Huang, C.-C.; Kumar, S.; Jiang, Z.-Q.; Fung, M.-K.; Liao, L.-S. Tilted Spiro-Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Host

for  $\approx 100\%$  Exciton Harvesting in Red Phosphorescent Electronics with Ultralow Doping Ratio. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706228. (d) Jiang, B.; Zhao, C.; Ning, X.; Zhong, C.; Ma, D.; Yang, C. Using Simple Fused-Ring Thieno[2,3-d]pyrimidine to Construct Orange/Red Ir(III) Complexes: High-Performance Red Organic Light-Emitting Diodes with EQEs up to Nearly 28%. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800108. (e) Yang, X.; Guo, H.; Liu, B.; Zhao, J.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W.-Y.. Diarylboron-Based Asymmetric Red-Emitting Ir(III) Complex for Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode with External Quantum Efficiency above 28%. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1701067. (f) Lu, G.-Z.; Su, N.; Yang, H.-Q.; Zhu, Q.; Zhang, W.-W.; Zheng, Y.-X.; Zhang, H.-J. Rapid Room Temperature Synthesis of Red Iridium(III) Complexes Containing a Four-Membered Ir–S–C–S Chelating Ring for Highly Efficient OLEDs with EQE over 30%. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3535–3542. (g) Feng, Z.; Yu, Y.; Yang, X.; Zhong, D.; Song, D.; Yang, H.; Chen, X.; Zhou, G.; Wu, Z. Isomers of Coumarin-Based Cyclometalated Ir(III) Complexes with Easily Tuned Phosphorescent Color and Features for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7393–7408. (h) Cao, H.-T.; Ding, L.; Yu, J.; Shan, G.-G.; Wang, T.; Sun, H.-Z.; Gao, Y.; Xie, W.-F.; Su, Z.-M. Manipulating Phosphorescence Efficiencies of Orange Iridium(III) Complexes through Ancillary Ligand Control. *Dyes Pigm.* **2019**, *160*, 119–127. (i) Kim, H. U.; Jang, H. J.; Choi, W.; Park, S.; Park, T.; Lee, J. Y.; Bejoymohandas, K. S. Aggregation-Induced Phosphorescence Enhancement in Deep-Red and Near-Infrared Emissive Iridium(III) Complexes for Solution Processable OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 4789–4800. (j) Rajakannu, P.; Kim, H. S.; Lee, W.; Kumar, A.; Lee, M. H.; Yoo, S. Naphthalene Benzimidazole Based Neutral Ir(III) Emitters for Deep Red Organic Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12461–12470. (k) Altinolcek, N.; Battal, A.; Tavasli, M.; Cameron, J.; Pevelerc, W. J.; Yu, H. A.; Skabara, P. J. Yellowish-Orange and Red Emitting Quinoline-Based Iridium(III) Complexes: Synthesis, Thermal, Optical and Electrochemical Properties and OLED Application. *Synth. Met.* **2020**, *268*, 116504.

(77) Scholz, S.; Kondakov, D.; Lüssem, B.; Leo, K. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8449–8503.

(78) *Clathrochelates: Synthesis, Structures and Properties*. Voloshin, Y. Z.; Kostromina, N. A. and Krämer, R., Eds.; Elsevier Science, Amsterdam, 2002.

- (79) Sato, H.; Blemker, M. A.; Hellinghausen, G.; Armstrong, D. W.; Nafie, J. W.; Roberts, S. T.; Krische, M. J. Triple Helical Ir(ppy)<sub>3</sub> Phenylene Cage Prepared by Diol-Mediated Benzannulation: Synthesis, Resolution, Absolute Stereochemistry and Photophysical Properties. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8719–8724.
- (80) (a) 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. (b) Adamovich, V.; Benítez, M.; Boudreault, P.-L.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Alkynyl Ligands as Building Blocks for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Emitters: Alternative Synthetic Precursors and Procedures. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 9019–9033.
- (81) (a) Wu, G.; Huang, M. Organolithium Reagents in Pharmaceutical Asymmetric Processes *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2596–2616. (b) Luderer, M. R.; Bailey, W. F.; Luderer, M. R.; Fair, J. D.; Dancer, R. J.; Sommer, M. B. Asymmetric Addition of Achiral Organomagnesium Reagents or Organolithiums to Achiral Aldehydes or Ketones: a Review. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 981–998.
- (82) (a) Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. A New Method for the Deoxygenation of Secondary Alcohols. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, *6*, 1574–1585. (b) Robins, M. J.; Wilson, J. S.; Hansske, F. Nucleic Acid Related Compounds. 42. A General Procedure for the Efficient Deoxygenation of Secondary Alcohols. Regiospecific and Stereoselective Conversion of Ribonucleosides to 2'-Deoxynucleosides. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4059–4065. (c) Barton, D. H. R.; Parekh, S. I.; Tse, C.-L. On the Stability and Radical Deoxygenation of Tertiary Xanthates. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2733–2736. (d) Lopez, R. M.; Hays, D. S.; Fu, G. C. Bu<sub>3</sub>SnH-Catalyzed Barton-McCombie Deoxygenation of Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6949–6950. (e) Jung, P. M. J.; Burger, A.; Biellmann, J.-F. Diastereofacial Selective Addition of Ethynylcerium Reagent and Barton-McCombie Reaction as the Key Steps for the Synthesis of C-3'-Ethynylribonucleosides and of C-3'-Ethynyl-2'-deoxyribonucleosides. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8309–8314. (f) Park, H. S.; Lee, H. Y.; Kim, Y. H. Facile Barton–McCombie Deoxygenation of Alcohols with Tetrabutylammonium Peroxydisulfate and Formate Ion. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3187–3190. (g) Sánchez-Eleuterio, A.; Sandoval-Lira, J.; García-Sánchez, J.; Monterrosas-Pérez, L.; Hernandez-Pérez, J.

M.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F.  $\beta$ -Oxygen Effect in the Barton–McCombie Deoxygenation Reaction: Further Experimental and Theoretical Findings. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9127–9136.

(83) (a) Diéguez, H. R.; López, A.; Domingo, V.; Arteaga, J. F.; Dobado, J. A.; Herrador, M.; Quílez del Moral, J. F.; Barrero, A. F. Weakening C–O Bonds: Ti(III), a New Reagent for Alcohol Deoxygenation and Carbonyl Coupling Olefination. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 254–259. (b) Xie, H.; Guo, J.; Wang, Y.-Q.; Wang, K.; Guo, P.; Su, P.-F.; Wang, X.; Shu, X.-Z. Radical Dehydroxylative Alkylation of Tertiary Alcohols by Ti Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16787–16794. (c) Suga, T.; Takahashi, Y.; Miki, C.; Ukaji, Y. Direct and Unified Access to Carbon Radicals from Aliphatic Alcohols by Cost-Efficient Titanium-Mediated Homolytic C–OH Bond Cleavage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112533.

(84) Pichon, M. M.; Hazelard, D.; Compain, P. Metal-Free Deoxygenation of  $\alpha$ -Hydroxy Carbonyl Compounds and Beyond. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6320–6332.

(85) (a) Yu, D.-G.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. Exploration of New C–O Electrophiles in Cross Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1486–1495. (b) Kundu, S.; Choi, J.; Wang, D. Y.; Choliy, Y.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. Cleavage of Ether, Ester, and Tosylate C(sp<sup>3</sup>)–O Bonds by an Iridium Complex, Initiated by Oxidative Addition of C–H Bonds. Experimental and Computational Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5127–5143.

(86) (a) Aramini, A.; Sablone, M. R.; Bianchini, G.; Amore, A.; Fani, M.; Perrone, P.; Dolce, A.; Allegretti, M. Facile One-Pot Preparation of 2-Arylpropionic and Arylacetic Acids from Cyanohydrins by Treatment with Aqueous HI. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 2015–2021. (b) Dobmeier, M.; Herrmann, J. M.; Lenoir, D.; König, B. Reduction of Benzylic Alcohols and  $\alpha$ -Hydroxy Carbonyl Compounds by Hydriodic Acid in a Biphasic Reaction Medium. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 330–336. (c) Liu, Q.; Han, F.; Zhuang, H.; Zhang, T.; Ji, N.; Miao, C. Direct Deoxygenation of Active Allylic Alcohols Via Metal-Free Catalysis. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 1680–1689.

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

- (88) Véase por ejemplo: (a) Munteanu, C.; Spiller, T. E.; Qiu, J.; DelMonte, A. J.; Wisniewski, S. R.; Simmons, E. M.; Frantz, D. E. Pd- and Ni-Based Systems for the Catalytic Borylation of Aryl (Pseudo)halides with  $B_2(OH)_4$ . *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 10334–10349. (b) Zhu, C.; Liu, W.; Zhao, F.; Chen, Y.; Tao, H.; He, Y.-P.; Yang, X. Kinetic Resolution of 2,2-Disubstituted Dihydroquinolines through Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed C6-Selective Asymmetric Halogenations. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4104–4108.
- (89) (a) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510. (b) Ishiyama T.; Ishida, K.; Miyaura, N. Synthesis of Pinacol Arylboronates Via Cross-Coupling Reaction of Bis(pinacolato)diboron with Chloroarenes Catalyzed by Palladium(0)-tricyclohexylphosphine Complexes. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813–9816.
- (90) (a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440. (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- (91) (a) Baschieri, A.; Flavia, A.; Matteucci, E.; Sambri, L.; Mancinelli, M.; Mazzanti, A.; Leoni, E.; Armaroli, N.; Monti, F. A Pyridyl-1,2-azaborine Ligand for Phosphorescent Neutral Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 2456–2469. (b) Jiang, C.; Cañada, L. M.; Nguyen, N. B.; Halamiccek, M. D. S.; Nguyen, S. H.; Teets, T. S. Substituent-Dependent Azide Addition to Isocyanides Generates Strongly Luminescent Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1227–1235.
- (92) Debe notarse que cuando un sustituyente metilo se metala, la configuración del carbono asimétrico al cual está unido cambia respecto a su configuración en el proligando libre.
- (93) Benítez, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Acetylides for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes: Iridaoxazoles and Their Transformation into Hydroxycarbenes and  $N,C(sp^3),C(sp^2),O$ -Tetradentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19597–19611.

- (94) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. Cyclooctene and 1,5-Cyclooctadiene Complexes of Iridium(I). *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- (95) van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L.; Schunn, R. A. Chlorobis(Cyclooctene)Rhodium(I) and- Iridium(I) Complexes. *Inorg. Synth.* **2007**, *28*, 90–92.
- (96) Laulhé, S.; Blackburn, J. M.; Roizen, J. L. Selective and Serial Suzuki-Miyaura Reactions of Polychlorinated Aromatics with Alkyl Pinacol Boronic Esters. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4440–4443.
- (97) Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33–38. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.
- (98) SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (99) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789. (b) 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. (c) Li, J. C.; Weller, D. P.; Morelli, D. T.; Lai, W. Density-Functional Theory Based Molecular Dynamics Simulation of Tetrahedrite Thermoelectrics: Effect of Cell Size and Basis Sets. *Comp. Mater. Sci.* **2018**, *144*, 315–321.
- (100) 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.
- (101) 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, V.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.;

Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.

(102) Andrae, D.; Haeussermann, U. M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudo-potentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

(103) 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 La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

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

(105) 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.

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

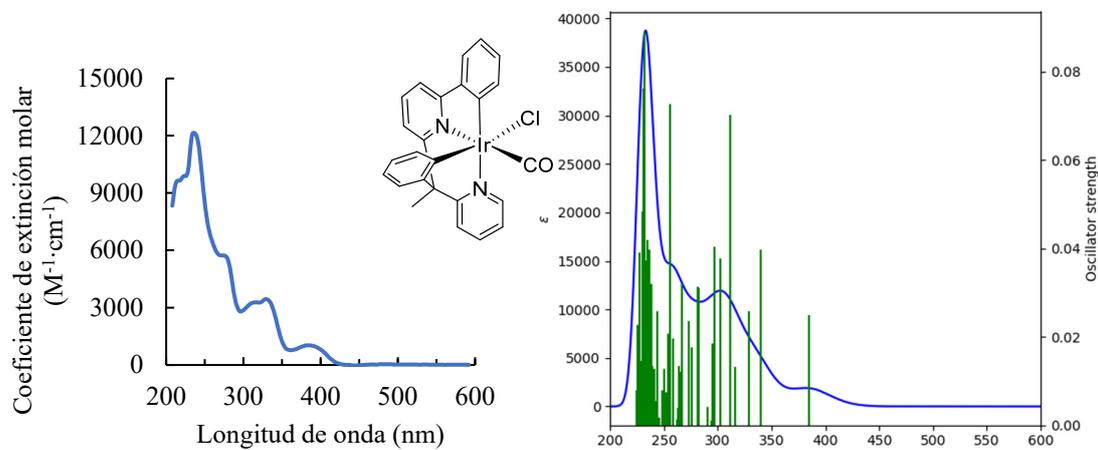
## **Anexo I**

Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos **3** y **6**  
y espectros de RMN de los compuestos **1, 3, 4** y **6**

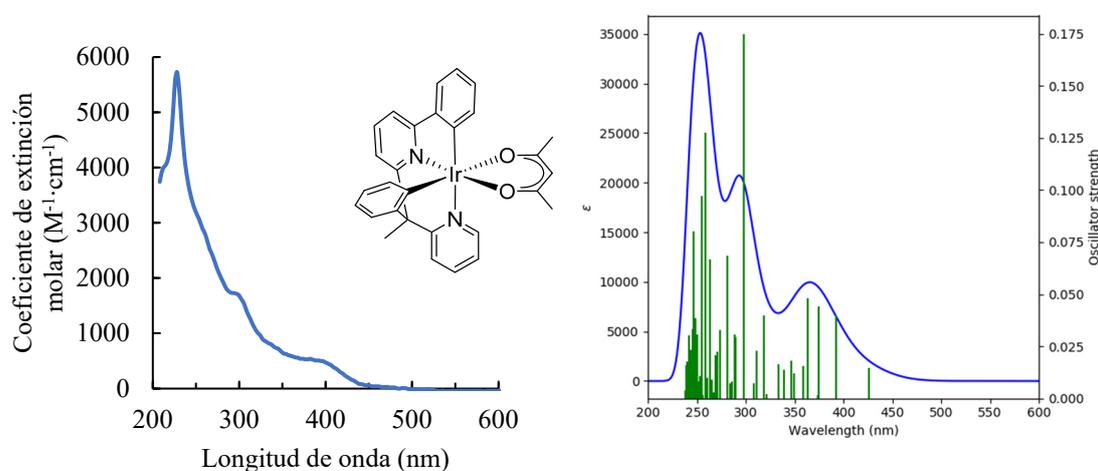


## ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 3 Y 6

## a) Complejo 3



## b) Complejo 6



**Figura A1.1.** Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **3** y **6** observados en 2-MeTHF ( $1 \times 10^{-4}$  M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.

## ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 3 Y 6

En las tablas AI.1 y AI.2 se muestran las principales transiciones de los espectros de UV-Vis calculados, las fuerzas del oscilador y las principales contribuciones.

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

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	443	0.0	T-A	HOMO→LUMO (53), H-1→LUMO (20)	H-2→LUMO (5), H-1→L+1 (4), H-1→L+2 (2), HOMO→L+1 (3)
3	385	0.0249	S-A	HOMO→LUMO (98)	
7	340	0.0397	S-A	H-1→LUMO (94)	H-2→LUMO (2)
9	329	0.0258	S-A	HOMO→L+1 (93)	
12	316	0.0132	S-A	HOMO→L+2 (89)	HOMO→L+4 (4)
15	312	0.0702	S-A	H-2→LUMO (66), H-3→LUMO (26)	
17	302	0.0378	S-A	H-3→LUMO (62), H-2→LUMO (19), H-1→L+1 (13)	H-1→L+5 (6), HOMO→L+3 (4)
20	296	0.0404	S-A	H-1→L+1 (69)	H-3→LUMO (6), H- 2→LUMO (4), H-2→L+1 (3), HOMO→L+3 (8), HOMO→L+4 (4)
31	282	0.0314	S-A	H-1→L+2 (33), HOMO→L+3 (21), HOMO→L+4 (29)	HOMO→L+5 (4)
36	273	0.0237	S-A	HOMO→L+5 (79)	HOMO→L+3 (7)
42	266	0.0319	S-A	H-6→LUMO (31), H-3→L+1 (18), H-2→L+1 (11), H-2→L+2 (10), H-1→L+3 (12)	H-1→L+4 (4)
55	256	0.0726	S-A	H-7→LUMO (22), H-6→LUMO (12), H-3→L+2 (26), H-2→L+2 (20)	H-7→LUMO (22), H- 6→LUMO (12), H-3→L+2 (26), H-2→L+2 (20)
85	236	0.0398	S-A	H-7→L+1 (62), H-4→L+3 (15)	H-6→L+1 (6), HOMO→L+11 (4)
92	232	0.0891	S-A	HOMO→L+9 (19), H-4→L+3 (14), H-2→L+5 (10)	HOMO→L+7 (9), H-3→L+5 (8), H-1→L+6 (5), H-1→L+5 (4), H-3→L+3 (4)

**Tabla AI.2.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **6** en THF.

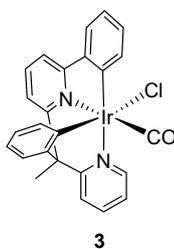
No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	476	0	T-A	H-1→LUMO (52), HOMO→LUMO (27)	H-1→LUMO (52), HOMO→LUMO (27)
2	452	0.0249	T-A	HOMO→LUMO (65), H-1→LUMO (25)	
4	426	0.0397	S-A	HOMO→LUMO (88), H-1→LUMO (10)	
6	392	0.0258	S-A	H-1→LUMO (70), HOMO→L+1 (18)	HOMO→LUMO (8)
10	374	0.0132	S-A	HOMO→L+1 (74), H-1→LUMO (15),	HOMO→L+2 (3)
14	363	0.0702	S-A	H-1→L+1 (86)	H-1→L+1 (86)
36	298	0.0378	S-A	H-3→LUMO (48), H-1→L+4 (16), H-2→L+3 (14)	H-2→L+4 (4), H-6→LUMO (3), H-1→L+3 (2)
49	281	0.0404	S-A	H-3→L+1 (60), H-6→LUMO (19)	H-4→L+1 (4), H-4→LUMO (3), H-5→LUMO (2)
68	263	0.0314	S-A	H-3→L+3 (60), H-7→LUMO (11)	H-4→L+3 (3), HOMO- →L+6 (9), HOMO→L+7 (4)
74	259	0.0237	S-A	HOMO→L+7 (55)	H-5→L+3 (7), H-4→L+3 (7), HOMO→L+6 (6), HOMO→L+8 (3),
80	255	0.0319	S-A	H-5→L+3 (42), H-4→L+3 (20)	H-5→L+2 (8), HOMO→L+7 (7), H-8→LUMO (6)
93	247	0.0726	S-A	H-2→L+5 (24), H-6→L+2 (17)	H-9→LUMO (7), H-8→LUMO (7), H-2→L+7 (6), H-1→L+7 (4), H-4→L+2 (3)
99	239	0.0398	S-A	H-5→L+4 (41), H-6→L+4 (23)	H-10→LUMO (8), H-9→L+1 (4), H-7→L+3 (5), H-2→L+6 (2), H-2→L+7 (3)

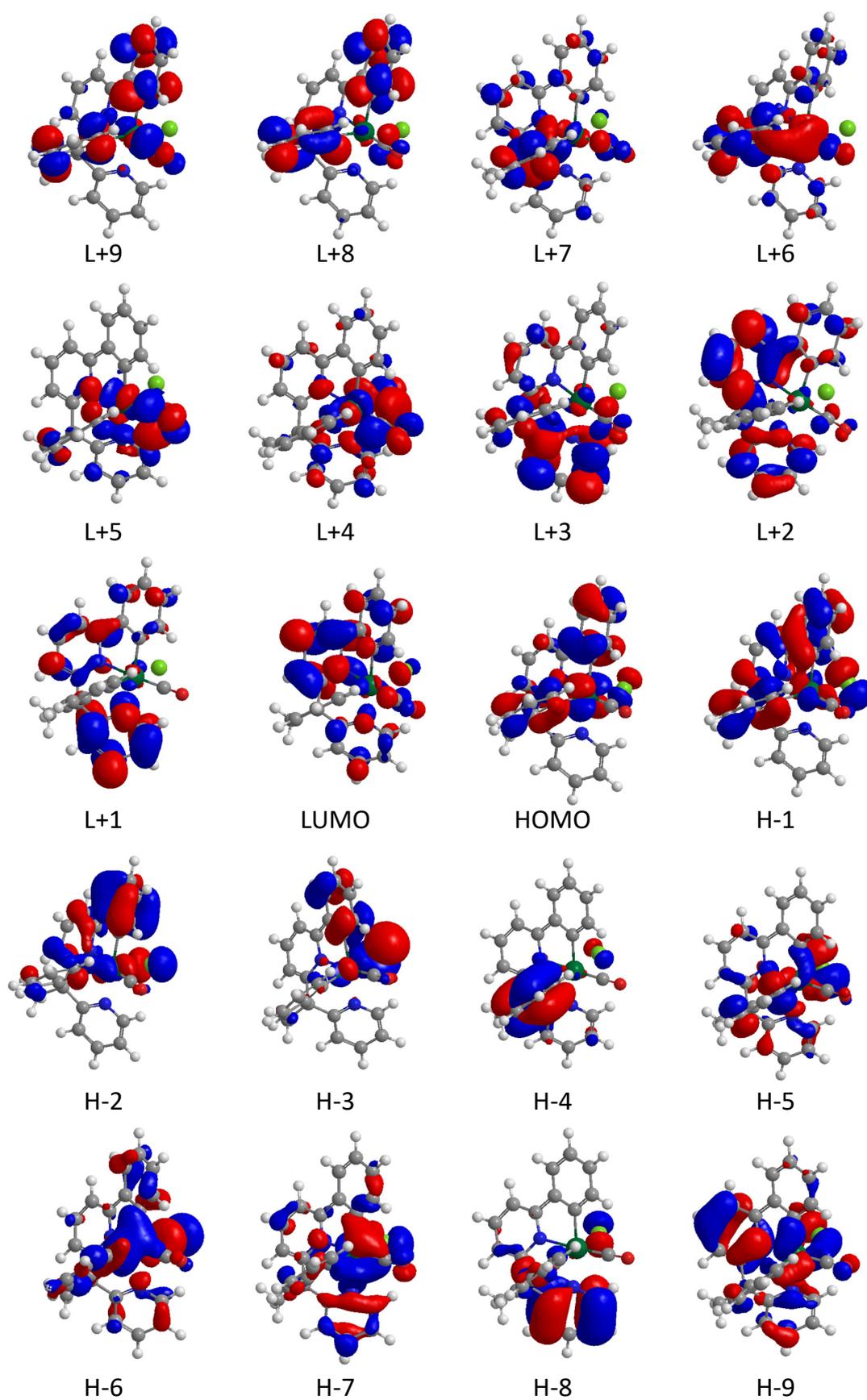
## ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 3 Y 6

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad se muestran en la tabla AI.3 y AI.4, mientras que en las figuras AI.2–AI.4 recopilan los orbitales moleculares y los orbitales de transición natural para el estado excitado T<sub>1</sub> de **3** y **6**.

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	Ph-py	C-Me	CO	Cl
L+9	0.34	11	34	1	39	0	15	0
L+8	0.22	5	45	2	40	1	6	0
L+7	0.20	44	32	4	13	0	7	1
L+6	-0.03	36	35	5	9	0	14	0
L+5	-0.26	35	10	8	6	0	40	0
L+4	-0.36	31	5	11	9	0	40	4
L+3	-0.72	5	14	62	13	1	6	0
L+2	-1.06	3	2	22	69	1	3	0
L+1	-1.29	2	1	71	24	1	0	0
LUMO	-1.73	5	0	12	74	1	5	2
HOMO	-5.71	33	19	1	42	0	0	5
H-1	-6.08	10	30	1	43	0	1	15
H-2	-6.39	10	12	0	61	0	1	16
H-3	-6.54	10	4	1	24	0	1	60
H-4	-6.62	1	86	5	4	1	0	3
H-5	-6.71	8	24	7	10	0	2	49
H-6	-7.14	11	28	8	19	1	2	31
H-7	-7.27	35	10	16	15	1	7	18
H-8	-7.48	1	7	77	6	1	0	7
H-9	-7.70	22	7	11	44	1	4	12

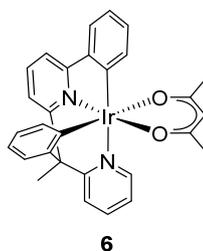


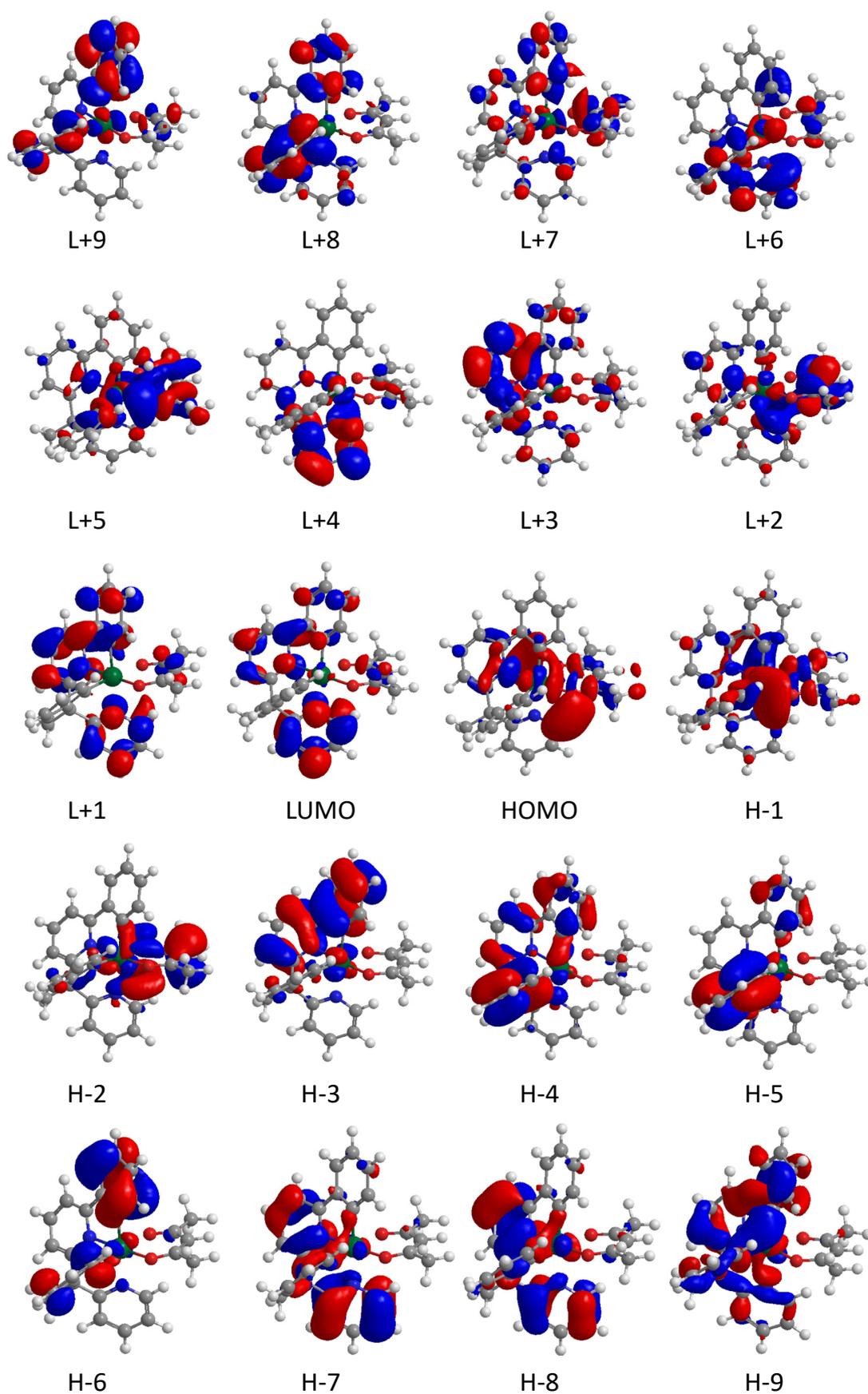


**Figura AI.2.** Orbitales moleculares del complejo **3** (valor de contorno 0.03 a.u.).

**Tabla AI.4.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **6**.

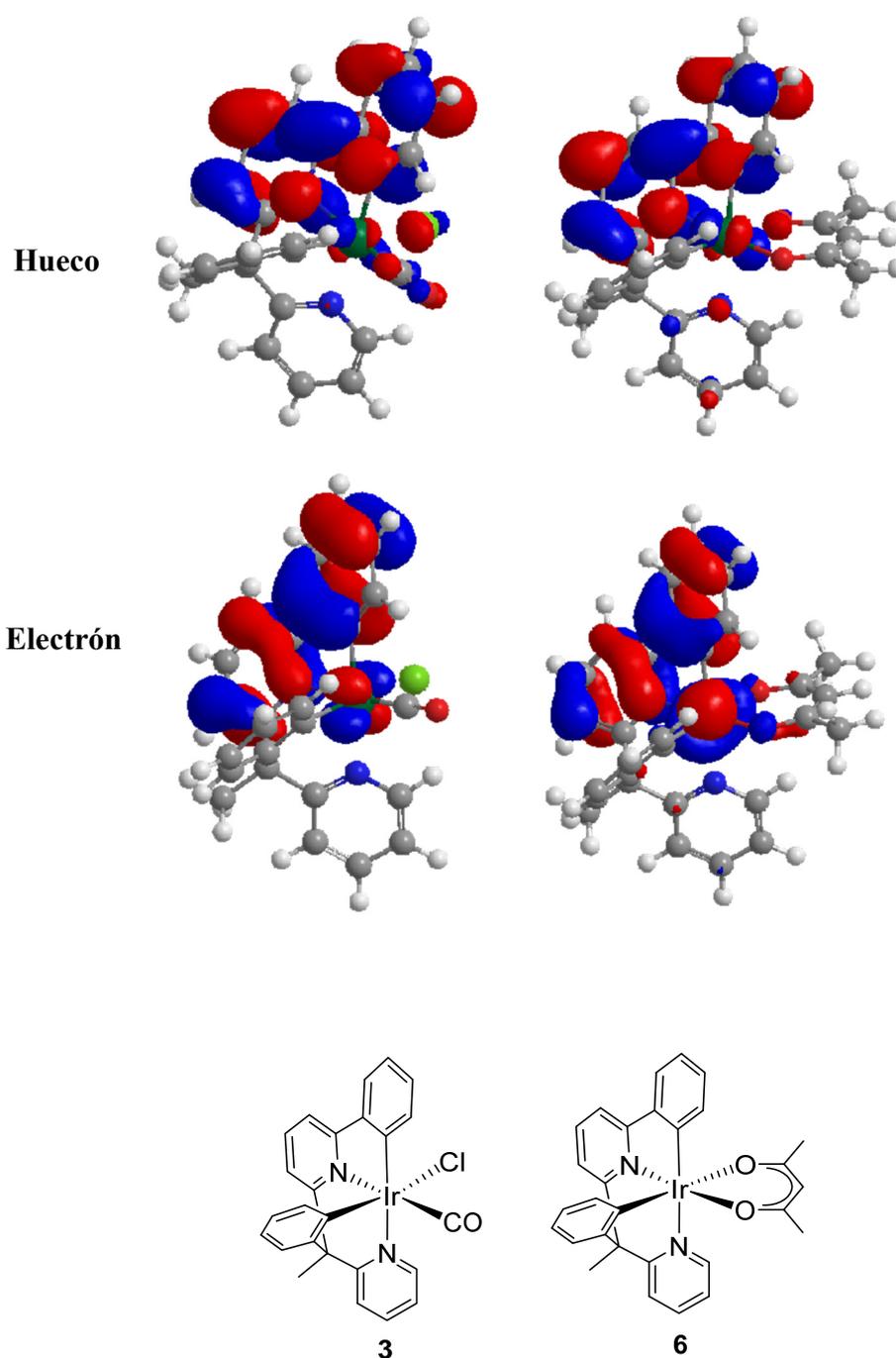
OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	Ph-py	C-Me	acac
L+9	1.13	11	10	4	74	0	1
L+8	0.68	8	65	1	25	1	1
L+7	0.46	5	25	2	65	1	1
L+6	0.42	4	71	8	17	0	0
L+5	0.10	98	0	0	0	0	2
L+4	-0.49	3	12	68	15	1	2
L+3	-0.79	3	2	25	66	1	4
L+2	-0.84	4	1	6	3	0	87
L+1	-1.08	3	1	67	25	1	3
LUMO	-1.34	6	0	14	76	1	2
HOMO	-5.05	44	22	2	26	0	6
H-1	-5.26	52	6	3	19	0	20
H-2	-5.53	49	13	2	10	0	26
H-3	-6.06	14	7	1	71	0	7
H-4	-6.28	6	18	0	53	0	23
H-5	-6.31	2	86	4	5	1	2
H-6	-6.44	33	25	4	6	0	32
H-7	-6.68	6	25	2	15	1	51
H-8	-7.08	26	19	10	34	0	10
H-9	-7.22	8	2	53	30	1	5



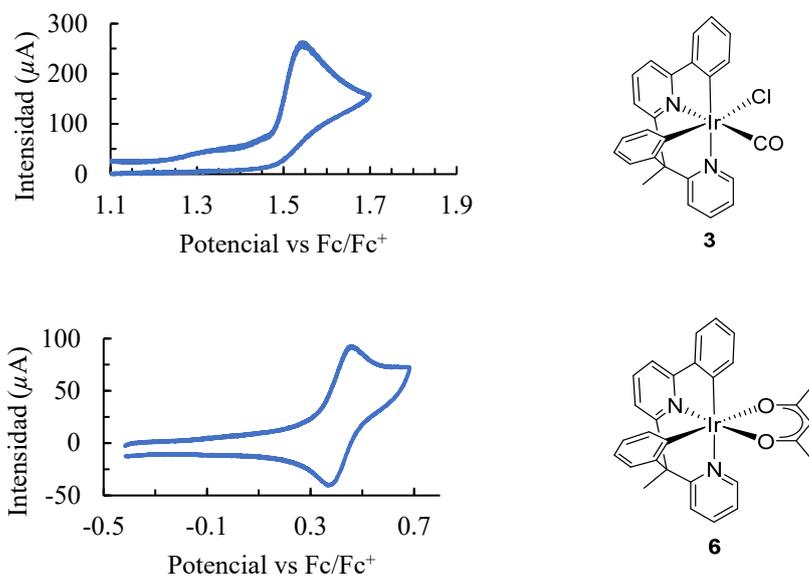


**Figura AI.3.** Orbitales moleculares del complejo 6 (valor de contorno 0.03 a.u.).

## ORBITALES NATURALES DE TRANSICION DE LOS COMPLEJOS 3 Y 6

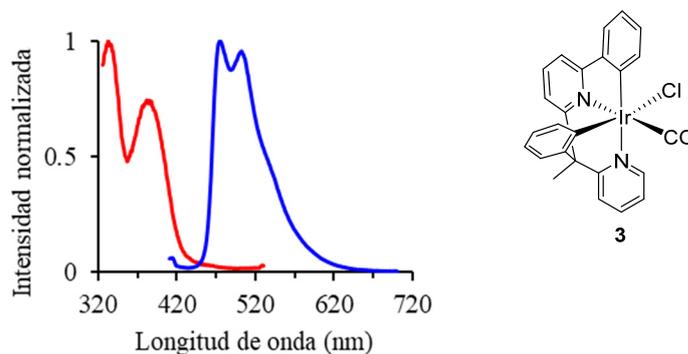


**Figura AI.4.** Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 a.u.) para los complejos **3** y **6** donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete  $T_1$  ópticamente activo.

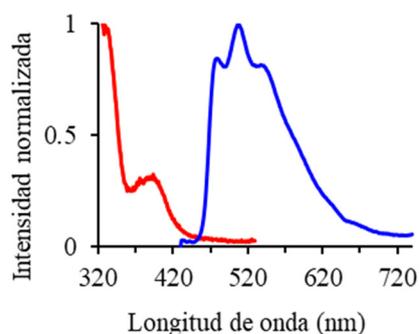
**VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 3 Y 6**

**Figura AI.5.** Voltamogramas cíclicos de los complejos **3** y **6** en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M) utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

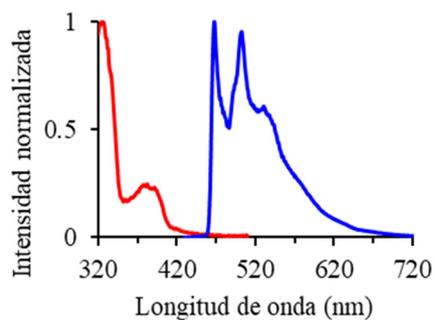
## ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 3 Y 6



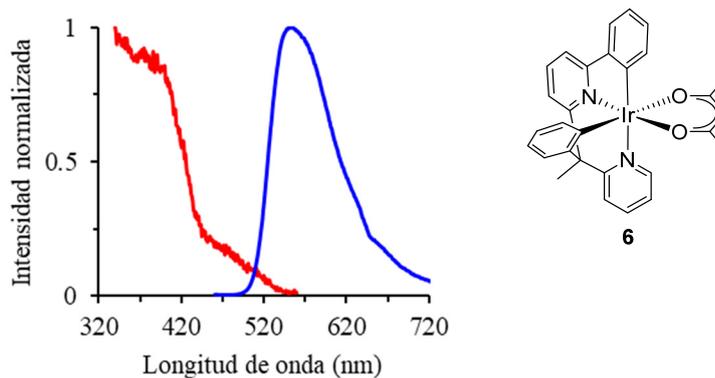
**Figura AI.6.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **3** en films de PMMA (5% peso) a 298 K.



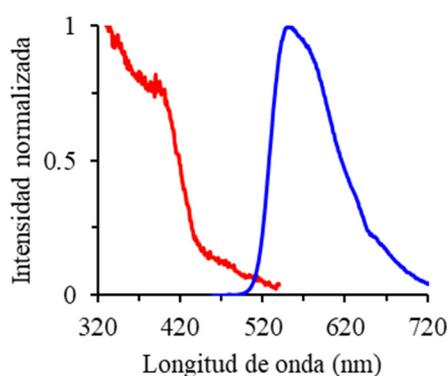
**Figura AI.7.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **3** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



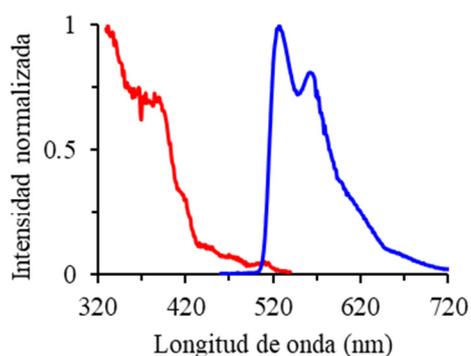
**Figura AI.8.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **3** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



**Figura AI.9.** Espectros de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) normalizados del complejo 6 en films de PMMA (5% peso) a 298 K.

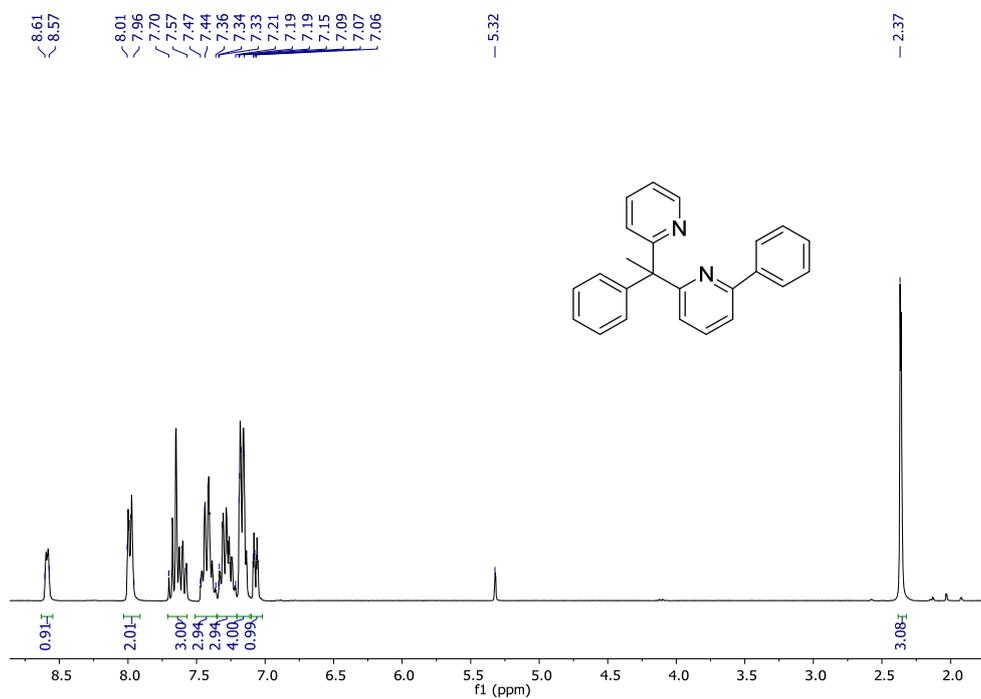
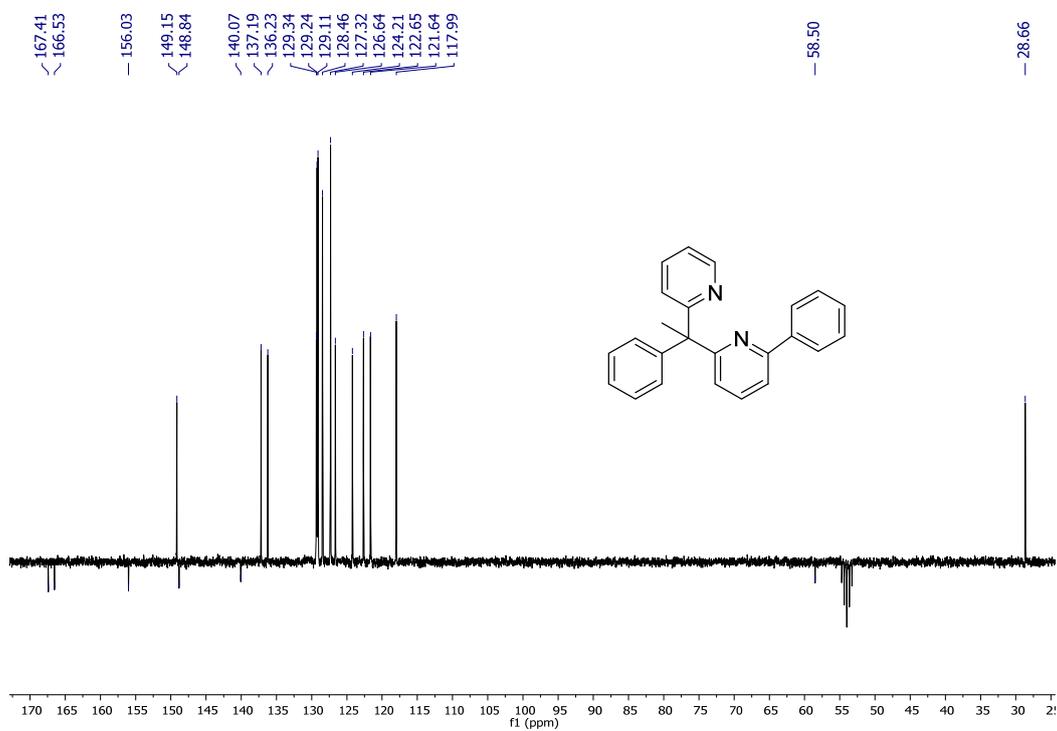


**Figura AI.10.** Espectros de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) normalizados del complejo 6 en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.

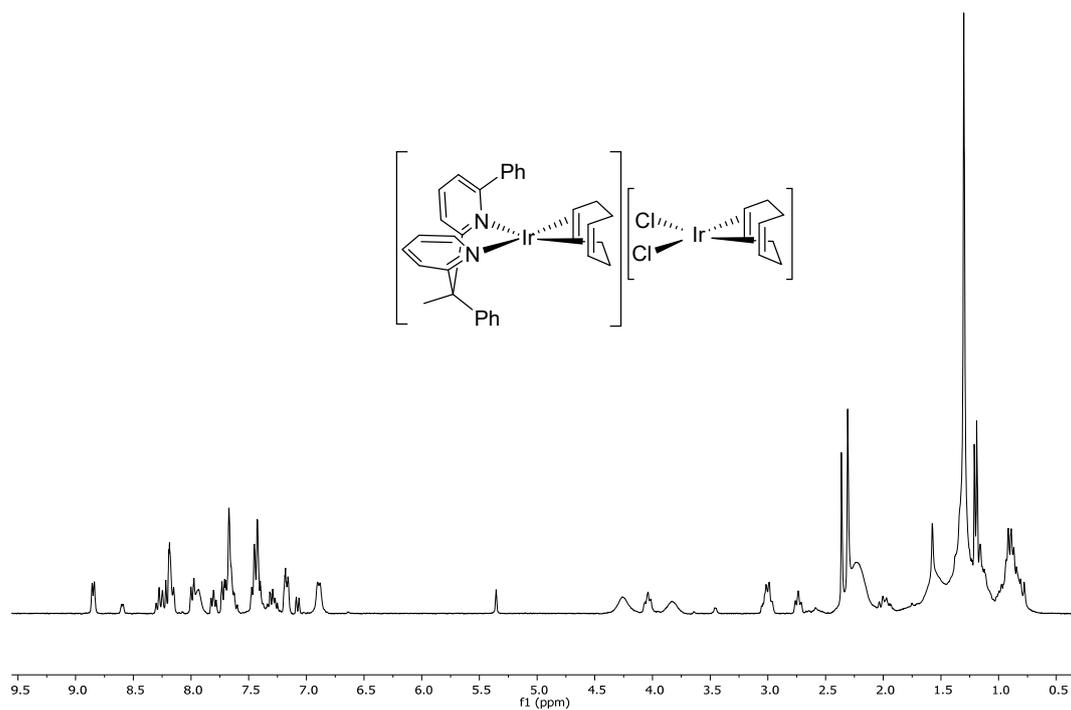


**Figura AI.11.** Espectros de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) normalizados del complejo 6 en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.

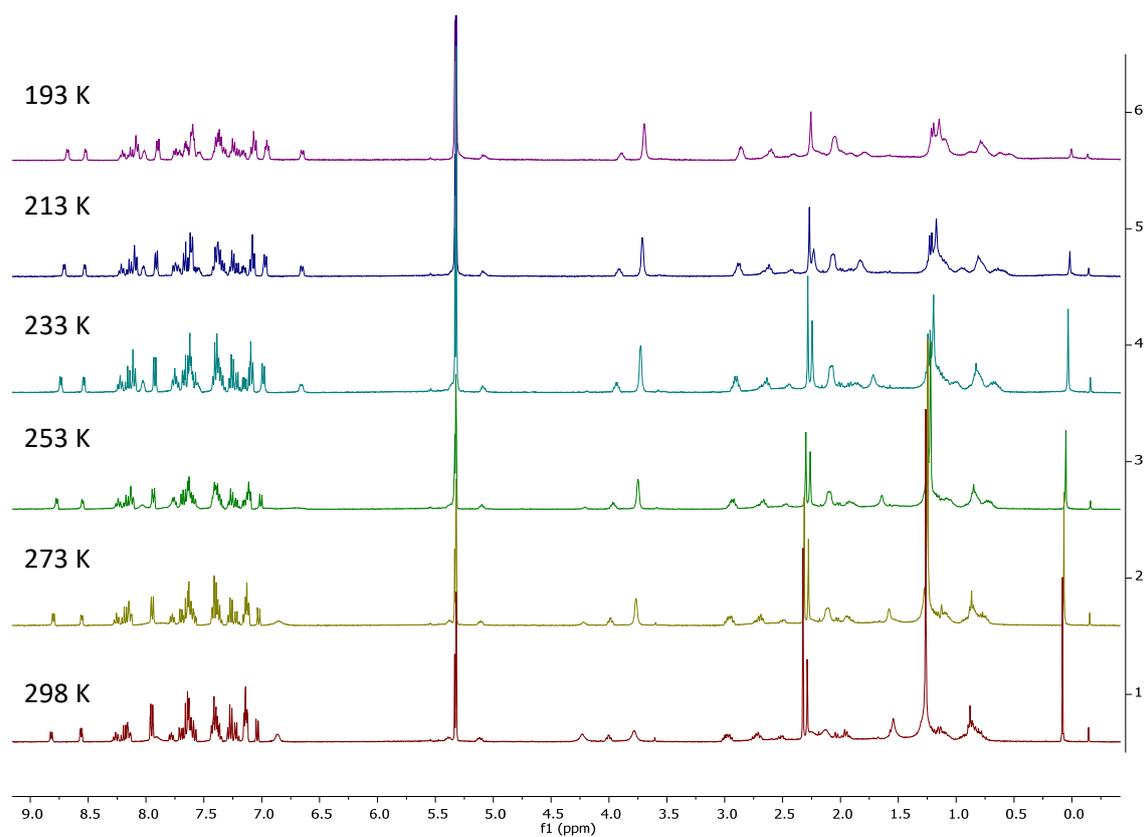
## ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPUESTOS 1, 3, 4 Y 6

Figura AI.12. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 1.Figura AI.13. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 1.





**Figura AI.16.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de **4**.



**Figura AI.17.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de **4** a diferentes temperaturas entre 298 K y 193 K.

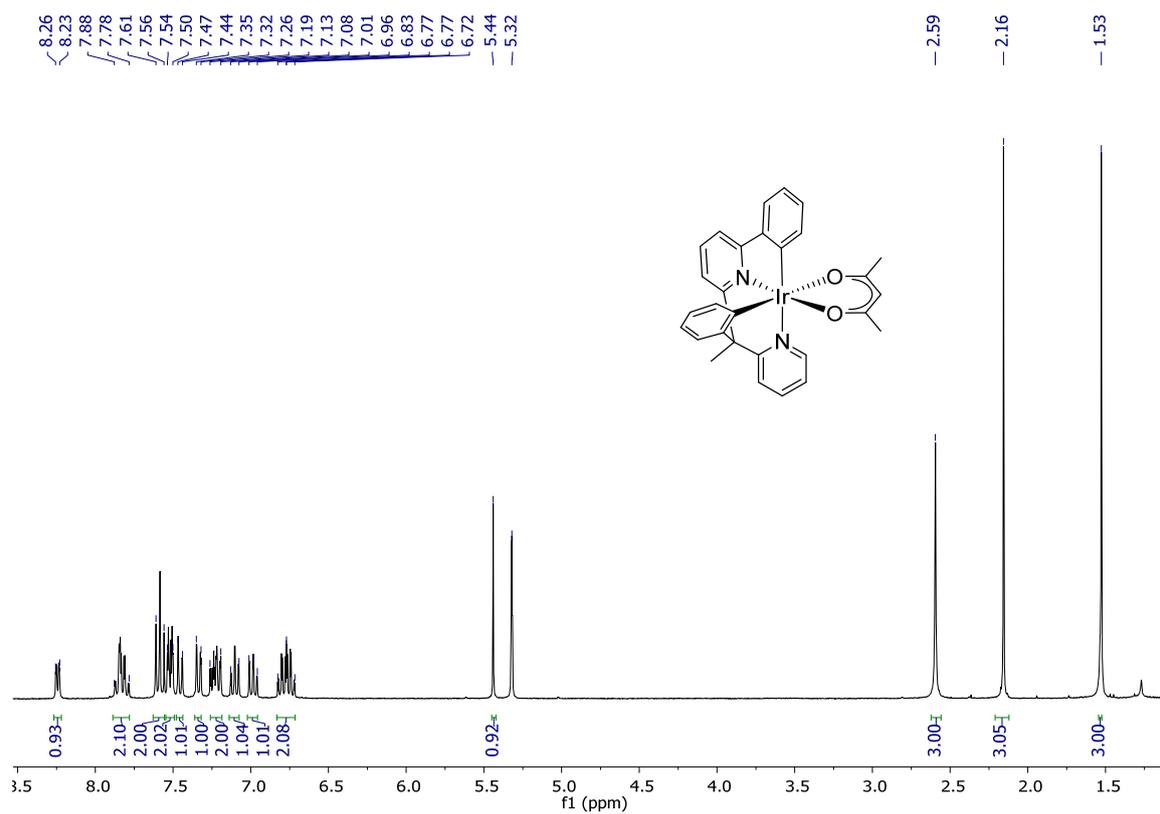


Figura AI.18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 6.

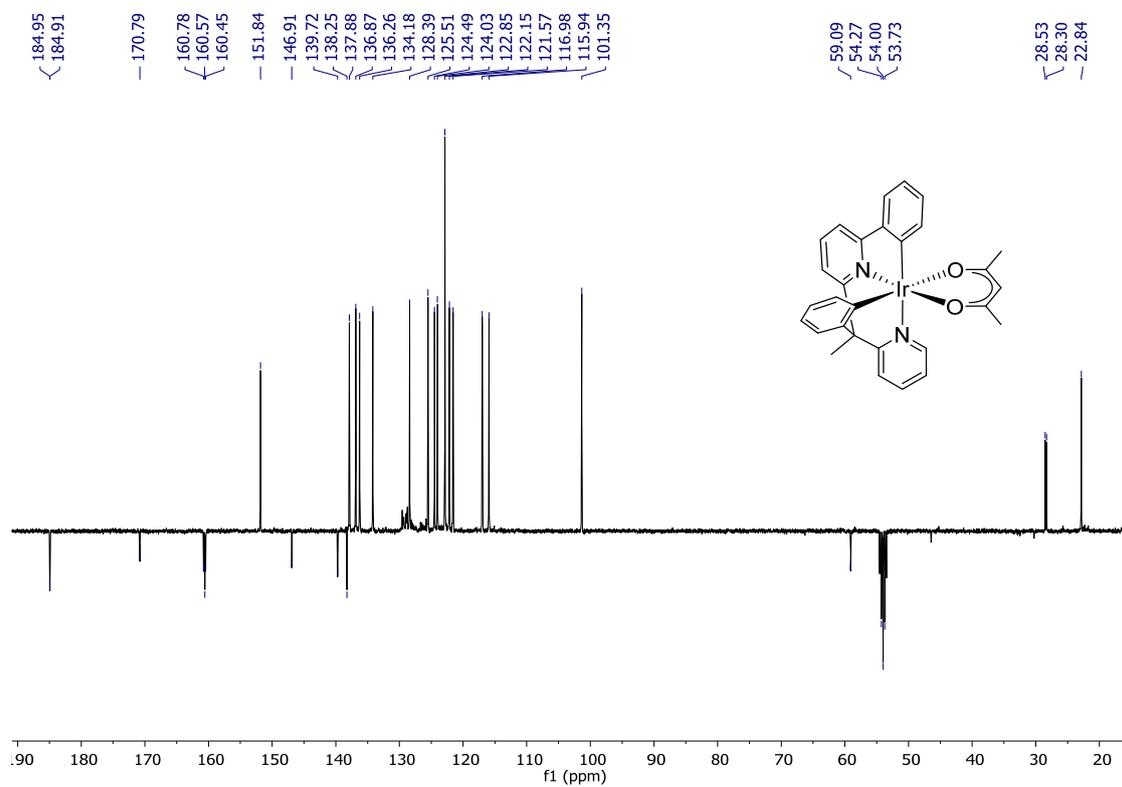


Figura AI.19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 6.



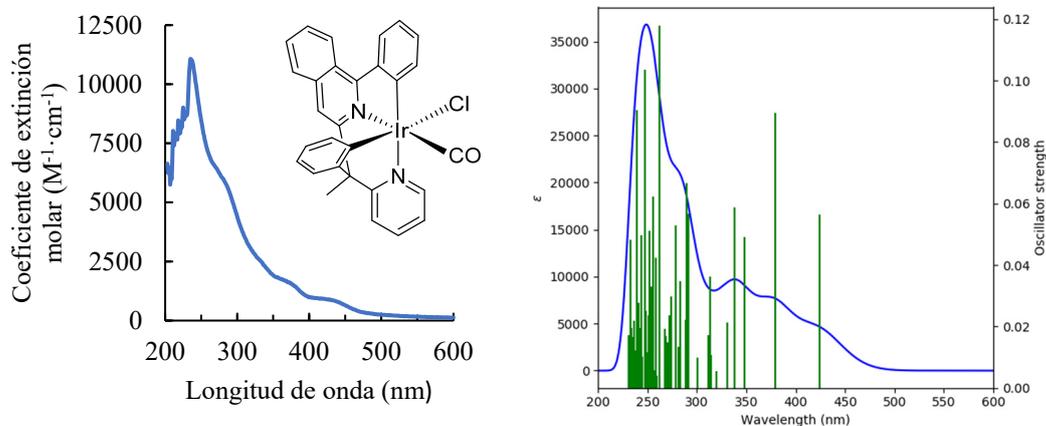
## **Anexo II**

Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17** y espectros de RMN de los compuestos **7**, **8**, **10**, **12–17**

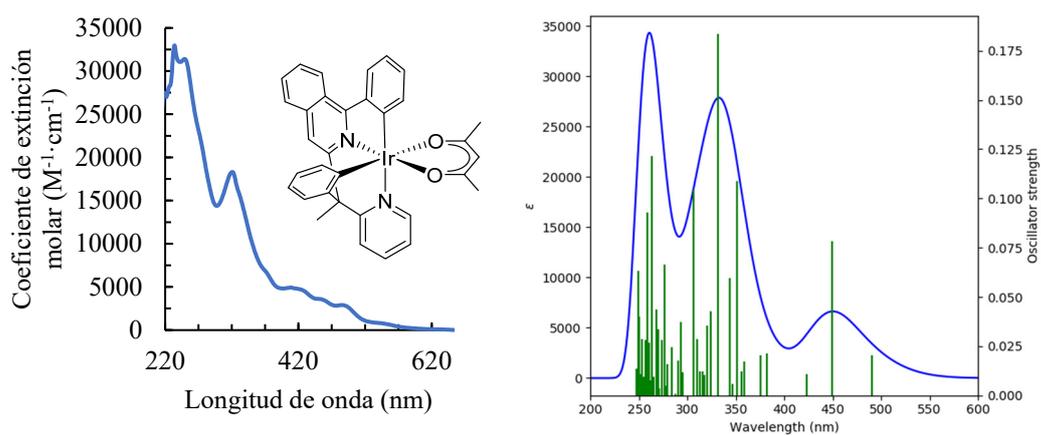


## ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a-c, 15, 16b,c Y 17

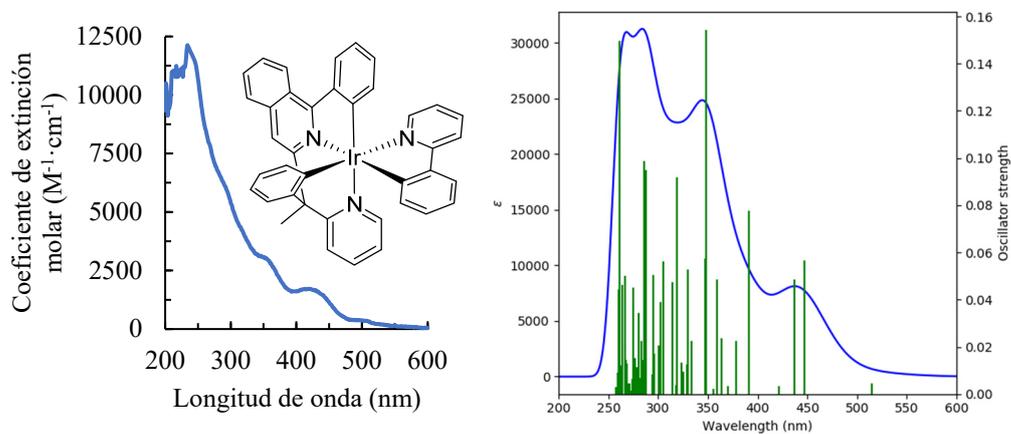
### a) Complejo 10

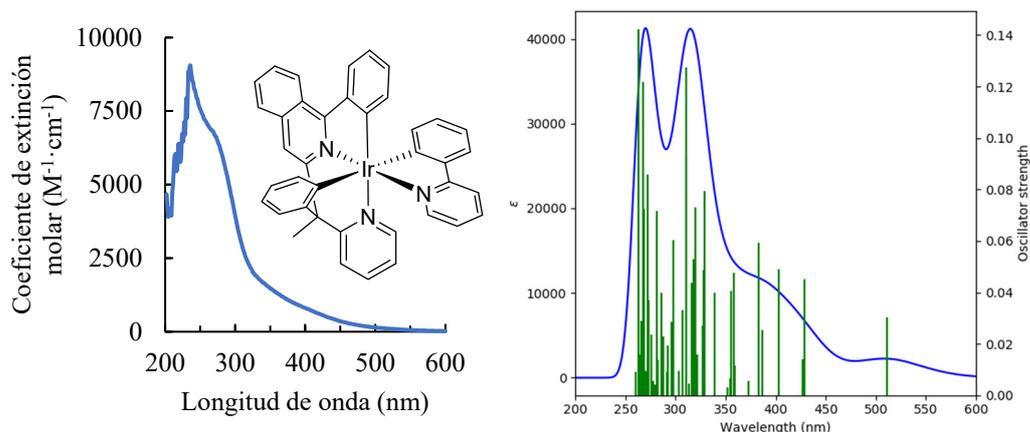
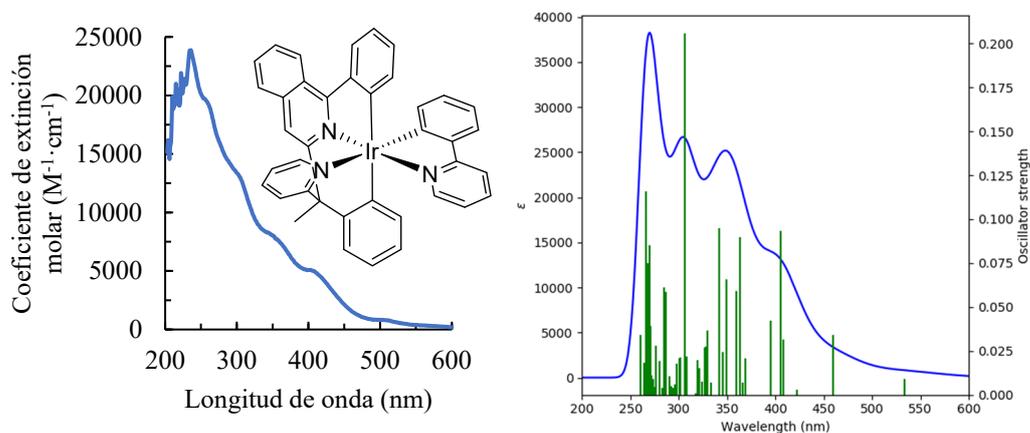
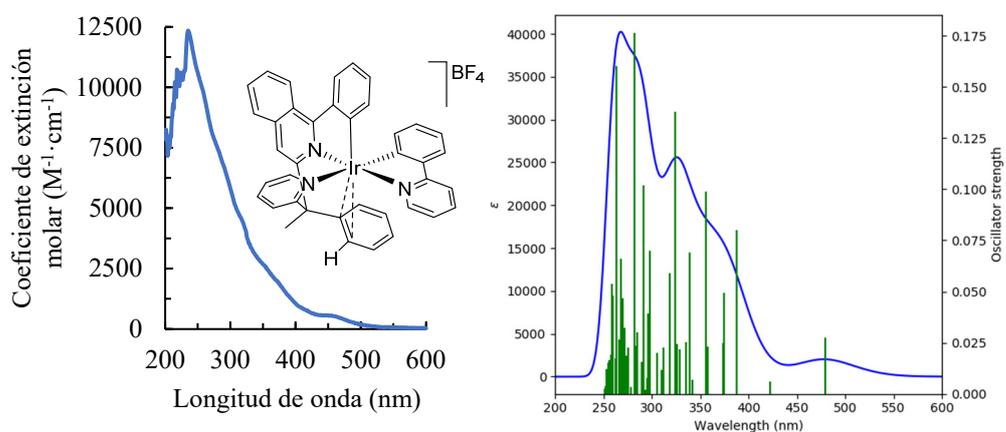


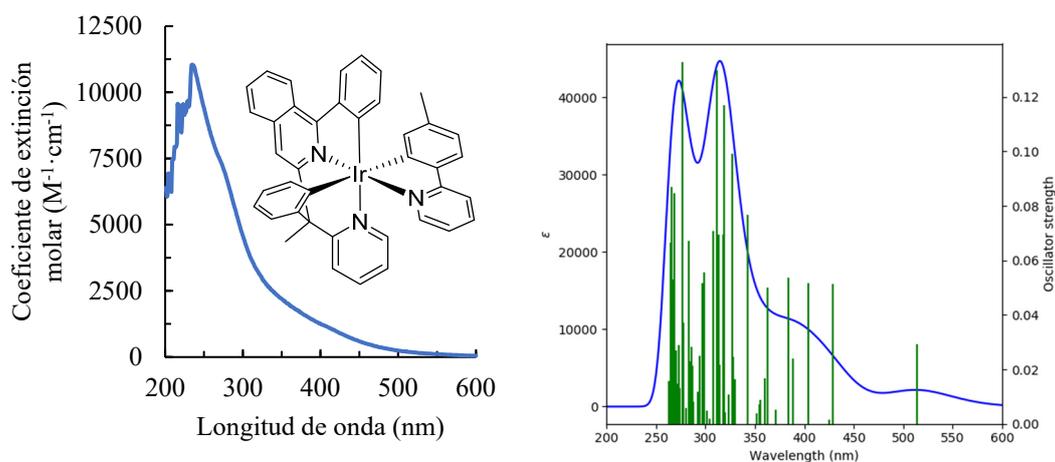
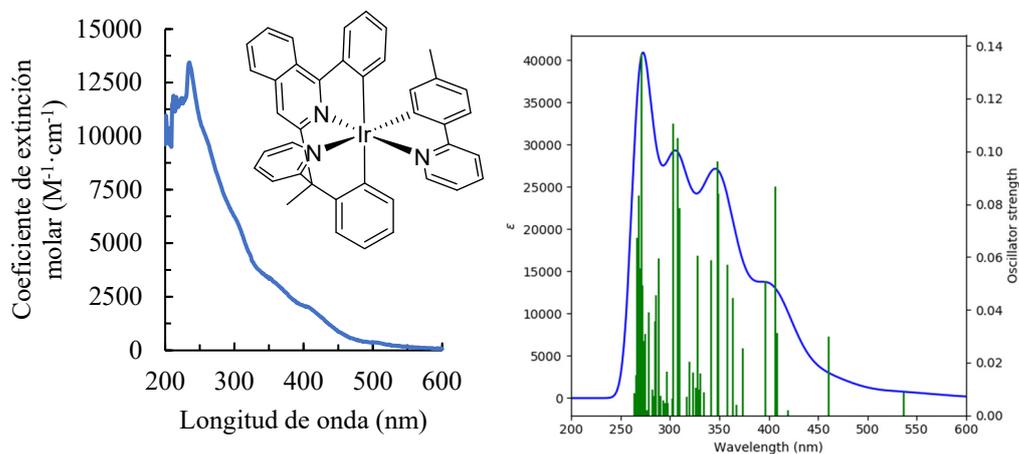
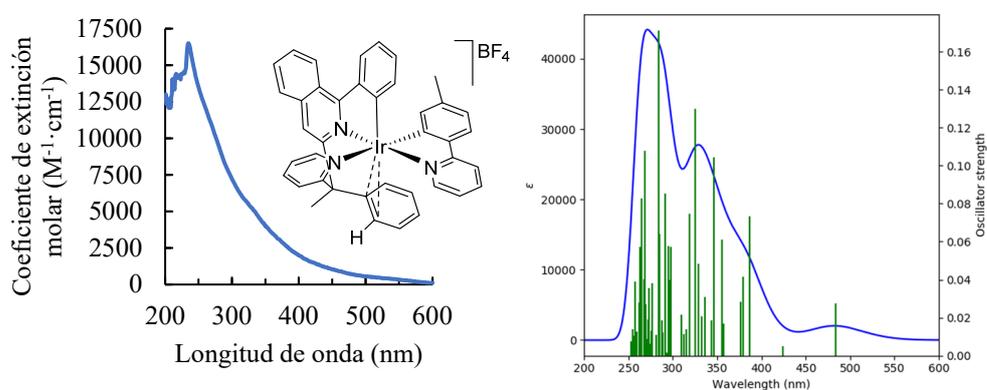
### b) Complejo 12



### c) Complejo 13a



**d) Complejo 13b****e) Complejo 13c****f) Complejo 15**

**g) Complejo 16b****h) Complejo 16c****i) Complejo 17**

**Figura AII.1.** Espectros de absorción UV-Vis observados en 2-MeTHF ( $1 \times 10^{-5}$  M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF de los complejos **10**, **12**, **13a-c**, **15**, **16b,c** y **17**.

## ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a-c, 15, 16b,c Y 17

En las tablas AII.1–AII.9 se muestran las principales transiciones para los espectros de UV-Vis calculados, las fuerzas del oscilador y las contribuciones de los orbitales moleculares a las transiciones.

**Tabla AII.1.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **10** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
<b>1</b>	549	0.0	T-A	HOMO→LUMO (44), H-1→LUMO (42)	H-2→LUMO (4)
<b>3</b>	424	0.0565	S-A	HOMO→LUMO (96)	
<b>5</b>	379	0.0894	S-A	H-1→LUMO (92)	H-2→LUMO (5)
<b>9</b>	348	0.0491	S-A	H-2→LUMO (85)	H-3→LUMO (4), H-1→LUMO (4), HOMO→L+1 (3)
<b>11</b>	338	0.0588	S-A	HOMO→L+1 (85)	H-1→L+1 (5), H-3→LUMO (2)
<b>34</b>	289	0.0223	S-A	H-2→L+1 (65), HOMO→L+3 (14)	H-3→L+1 (7), H-6→LUMO (2)
<b>59</b>	262	0.118	S-A	H-9→LUMO (31), H-3→L+2 (17)	H-2→L+2 (9), H-1→L+4 (7), H-2→L+3 (5), H-1→L+6 (3)
<b>80</b>	248	0.1035	S-A	H-6→L+1 (37), H-1→L+6 (17), H-1→L+5 (11)	H-9→LUMO (4), H-5→L+2 (4), H-2→L+4 (3), H-13→LUMO (2)
<b>97</b>	234	0.0196	S-A	H-4→L+3 (46), HOMO→L+9 (10)	H-1→L+7 (7), HOMO→L+10 (7), HOMO→L+8 (6)

**Tabla AII.2.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **12** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	606	0.0	T-A	H-1→LUMO (72), HOMO→LUMO (10)	H-3→LUMO (8), H-2→LUMO (2)
3	491	0.0205	S-A	HOMO→LUMO (84), H-1→LUMO (13)	
4	449	0.0782	S-A	H-1→LUMO (82), HOMO→LUMO (14)	
7	423	0.0109	S-A	H-2→LUMO (94)	
11	382	0.0213	S-A	HOMO→L+1 (86), H-1→L+1 (13)	
20	351	0.1088	S-A	H-3→LUMO (62), H-1→L+3 (28)	
27	332	0.1837	S-A	H-1→L+3 (51), H-3→LUMO (22)	H-1→L+2 (7), HOMO→L+3 (4), HOMO→L+4 (2), H-4→LUMO (2)
42	307	0.1044	S-A	H-2→L+3 (55), H-6→LUMO (15), H-1→L+4 (12)	H-5→LUMO (2), H-4→LUMO (2), H-3→LUMO (2)
81	264	0.1216	S-A	H-9→LUMO (46), H-3→L+3 (20)	H-1→L+6 (4), H-12→LUMO (4), H- 4→L+3 (3), H-1→L+8 (2)
93	253	0.0285	S-A	H-7→L+1 (28), H-1→L+7 (18), H-5→L+2 (15), H-1→L+8 (11)	H-4→L+3 (6), H-7→L+2 (3), H-1→L+9 (3), H-8→L+1 (2)

**Tabla AII.3.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **13a** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	590	0.0	T-A	HOMO→LUMO (48), H- 2→LUMO (24), H- 3→LUMO (12)	H-1→LUMO (9)
2	515	0.0044	S-A	HOMO→LUMO (98)	
6	447	0.0564	S-A	H-1→LUMO (89)	H-2→LUMO (7)
7	437	0.0486	S-A	H-2→LUMO (88)	H-1→LUMO (8)
9	422	0.0034	S-A	HOMO→L+1 (96)	
12	391	0.0778	S-A	HOMO→L+2 (93)	
26	349	0.1544	S-A	H-3→LUMO (76)	H-1→L+3 (7), H-2→L+2 (3), H-2→LUMO (2)
42	319	0.092	S-A	H-2→L+3 (60), H- 6→LUMO (17)	H-5→LUMO (5), H-2→L+4 (4), H-1→L+4 (3)
66	288	0.095	S-A	H-4→LUMO+1 (51), H- 8→L (13)	H-10→LUMO (7), H- 9→LUMO (6), H-3→L+3 (6), H-5→L+1 (4)

**Tabla AII.4.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **13b** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	593	0.0	T-A	HOMO→LUMO (45), H-1→LUMO (37)	H-4→LUMO (3), H-3→LUMO (3), H-5→LUMO (2), H-2→LUMO (2)
3	511	0.0304	S-A	HOMO→LUMO (98)	
5	429	0.045	S-A	H-1→LUMO (64), HOMO→L+1 (31)	
10	403	0.0491	S-A	H-2→LUMO (93)	
15	383	0.0593	S-A	H-3→LUMO (42), HOMO→L+2 (37), H-4→LUMO (13)	
36	329	0.0794	S-A	H-3→L+1 (52), HOMO→L+5 (17), H-2→L+2 (14)	H-4→L+1 (9)
52	310	0.1274	S-A	H-8→LUMO (48), H-1→L+3 (12), H-1→L+4 (10)	H-3→L+2 (7), H-3→L+1 (5), H-2→L+4 (4), H-1→L+5 (2)
96	266	0.0289	S-A	H-7→L+2 (49), H-8→L+2 (28), H-6→L+2 (10)	H-5→L+2 (2), H-5→L+3 (2)
99	263	0.1424	S-A	H-5→L+3 (57)	H-7→L+2 (6), HOMO→L+9 (6), H-12→LUMO (5), H-8→L+2 (3), H-1→L+6 (2)

**Tabla AII.5.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **13c** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	608	0.0	T-A	HOMO→LUMO (59), H-2→LUMO (32)	H-5→LUMO (2)
2	533	0.0092	S-A	HOMO→LUMO (98)	
6	460	0.0343	S-A	H-1→LUMO (97)	
12	406	0.0932	S-A	H-2→LUMO (89)	H-5→LUMO (4)
25	359	0.059	S-A	H-1→L+2 (77), HOMO→L+4 (15)	HOMO→L+3 (4)
55	306	0.2056	S-A	H-4→L+1 (42), H-2→L+3 (32)	H-3→L+1 (7), H-2→L+1 (4), H-5→L+1 (3)
97	267	0.0619	S-A	H-8→L+2 (45), H-7→L+2 (25)	H-7→L+1 (9), H-4→L+4 (3), H-10→LUMO (2), H-6→L+1 (2)
98	266	0.1158	S-A	H-5→L+3 (53), H-10→LUMO (15)	H-7→L+2 (6), H-4→L+3 (5), H-13→LUMO (5)

**Tabla AII.6.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **15** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	572	0.0	T-A	HOMO→LUMO (53), H-1→LUMO (36)	
3	479	0.0274	S-A	HOMO→LUMO (95)	HOMO→L+1 (3)
9	387	0.0801	S-A	H-1→LUMO (85)	H-2→LUMO (7)
19	356	0.0987	S-A	H-3→LUMO (45), H- 1→L+1 (22)	H-2→LUMO (8), H-2→L+1 (6), H-4→LUMO (4), H-4→L+1 (2), H-1→L+2 (2)
24	339	0.0691	S-A	H-4→LUMO (57), H- 3→LUMO (13)	HOMO→L+3 (7), H-5→LUMO (6), H-2→LUMO (4), H-2→L+1 (4)
32	324	0.1378	S-A	H-3→L+1 (51), H- 1→L+1 (13), H-2→L+1 (11)	H-4→L+1 (6), HOMO→L+3 (5), H-5→L+1 (2)
34	319	0.0501	S-A	H-1→L+2 (71)	H-5→LUMO (7), H-2→L+2 (4), HOMO→L+5 (3), HOMO→L+6 (2)
64	282	0.1765	S-A	H-4→L+2 (29), H- 8→LUMO (16)	H-1→L+4 (9), H-3→L+2 (5), H- 2→L+6 (4), H-5→L+2 (3), H- 2→L+2 (3), H-2→L+4 (3), H- 2→L+5 (3)
97	254	0.0107	S-A	H-6→L+2 (54), H- 2→L+6 (12)	H-3→L+5 (6), H-3→L+6 (3), H- 4→L+4 (3), H-2→L+5 (3)

**Tabla AII.7.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **16b** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	594	0.0	T-A	HOMO→LUMO (47), H- 1→LUMO (35)	H-3→LUMO (5), H- 5→LUMO (3), H-2→LUMO (2)
3	514	0.0293	S-A	HOMO→LUMO (98)	
5	429	0.0513	S-A	H-1→LUMO (91)	HOMO→L+1 (2)
10	405	0.0517	S-A	H-2→LUMO (92)	
15	384	0.0538	S-A	H-3→LUMO (35), H- 4→LUMO (32), HOMO→L+2 (25)	
21	363	0.0501	S-A	H-4→LUMO (49), H- 3→LUMO (37)	HOMO→L+3 (6)
45	318	0.117	S-A	H-7→LUMO (55), H- 1→L+3 (13)	H-4→L+1 (8), H-8→LUMO (6), H-6→LUMO (3), H- 1→L+4 (3), H-5→LUMO (2), H-3→L+1 (2)
87	277	0.1329	S-A	H-6→L+1 (32), H-3→L+4 (25), H-4→L+4 (18)	H-7→L+1 (6), H-6→L+2 (5)
96	268	0.016	S-A	H-7→L+2 (56), H-6→L+2 (13)	H-8→L+2 (8), HOMO→L+8 (8), H-5→L+3 (3)

**Tabla AII.8.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **16c** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	611	0.0	T-A	HOMO→LUMO (59), H-2→LUMO (32)	
2	537	0.0087	S-A	HOMO→LUMO (98)	
6	461	0.0298	S-A	H-1→LUMO (96)	
11	407	0.0868	S-A	H-2→LUMO (86)	H-5→LUMO (4)
25	358	0.0572	S-A	H-1→L+2 (66), HOMO→L+4 (27)	HOMO→L+3 (2)
54	308	0.1049	S-A	H-2→L+3 (62), H-4→L+2 (11)	H-3→L+3 (4), H-2→L+2 (3), H-8→LUMO (3), H-5→LUMO (2), H-5→L+2 (2)
58	303	0.1104	S-A	H-4→L+2 (44), H-3→L+2 (23), H-2→L+3 (13)	H-5→L+2 (5), H-2→L+2 (4)
97	268	0.1158	S-A	H-5→L+3 (52), H- 10→LUMO (23)	HOMO→L+8 (5), H- 13→LUMO (5), H-4→L+3 (4)
98	267	0.0672	S-A	H-8→L+2 (72)	H-7→L+2 (4), HOMO→L+9 (4)

**Tabla AII.9.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **17** en THF.

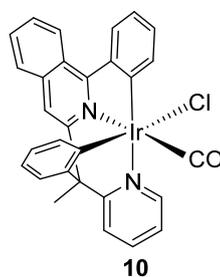
No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del Oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	573	0.0	T-A	HOMO→LUMO (52), H-1→LUMO (37)	
3	483	0.0277	S-A	HOMO→LUMO (94)	HOMO→L+1 (3)
9	387	0.0732	S-A	H-1→LUMO (84)	H-2→LUMO (7)
19	356	0.0609	S-A	H-1→L+1 (50), H- 3→LUMO (16), H- 2→L+1 (14)	H-4→L+1 (6), H-2→LUMO (2), H-1→LUMO (2)
22	346	0.1042	S-A	H-4→LUMO (47), H- 3→LUMO (28)	H-2→LUMO (8), H-2→L+1 (3), HOMO→L+4 (2)
32	324	0.1299	S-A	H-3→L+1 (37), H- 4→L+1 (20), H-1→L+1 (11)	H-2→L+1 (6), HOMO→L+5 (5), H-5→L+1 (4), HOMO→L+3 (4)
34	319	0.0747	S-A	H-1→L+2 (66), HOMO→L+5 (12)	H-5→LUMO (6), H-2→L+2 (3)
64	284	0.1712	S-A	H-8→LUMO (47), H- 1→L+4 (10)	H-1→L+3 (5), H-2→L+4 (4), H- 2→L+5 (3), H-3→L+2 (3), H- 3→L+4 (3), H-3→L+5 (3),
91	263	0.0513	S-A	H-8→L+1 (47), H- 7→L+1 (19)	H-2→L+5 (7), H-1→L+6 (5), HOMO→L+11 (4), H-3→L+4 (3)

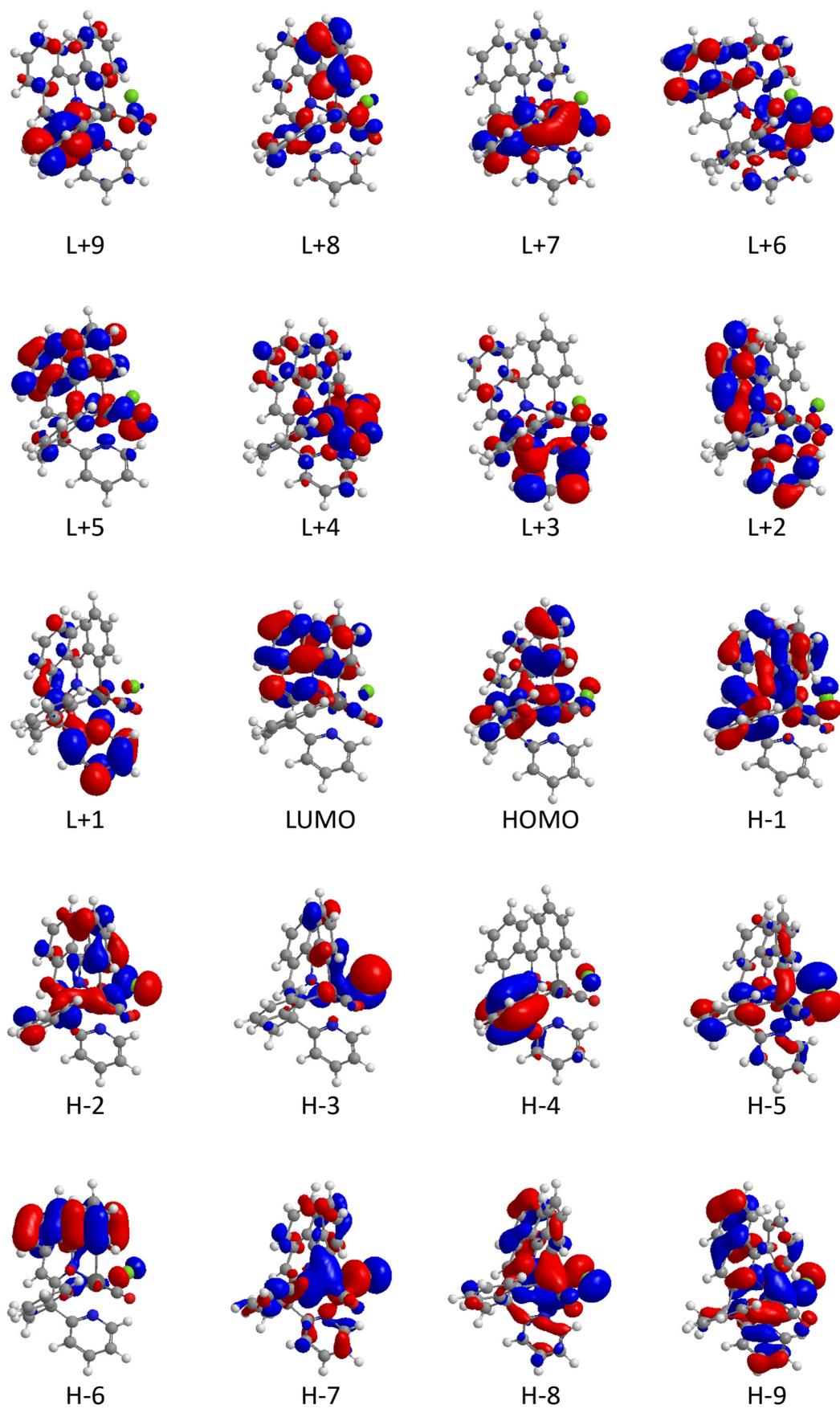
## **ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a–c, 15, 16b,c Y 17**

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad se muestran en las tabla AII.10–AII.18, mientras que en las figuras AII.2–AII.11 recopilan los orbitales moleculares, los orbitales de transición natural y la densidad de espín calculada para el estado excitado  $T_1$  de **10, 12, 13a–c, 15, 16b,c y 17**.

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	Ph-isoqui	C-Me	CO	Cl
L+9	0.24	10	63	1	9	10	1	4	0
L+8	0.19	29	12	2	5	44	0	6	1
L+7	0	38	34	4	3	4	0	16	0
L+6	-0.25	16	4	5	26	13	0	31	0
L+5	-0.28	22	9	8	27	23	0	17	0
L+4	-0.39	31	4	11	14	8	0	33	3
L+3	-0.70	5	13	62	12	1	1	6	0
L+2	-1.05	3	2	22	60	1	1	4	0
L+1	-1.36	4	1	71	15	2	2	2	1
LUMO	-2.09	3	0	12	73	19	0	2	1
HOMO	-5.70	29	14	1	17	35	0	0	4
H-1	-5.93	12	25	1	38	16	0	1	7
H-2	-6.29	12	22	0	13	29	0	2	20
H-3	-6.53	11	4	1	2	17	0	1	64
H-4	-6.60	2	84	5	4	2	1	0	3
H-5	-6.67	8	25	7	8	7	0	2	44
H-6	-6.92	1	4	8	45	44	0	0	5
H-7	-7.17	11	24	16	12	14	1	2	25
H-8	-7.20	25	8	77	26	6	1	5	21
H-9	-7.43	16	8	11	37	9	0	3	12

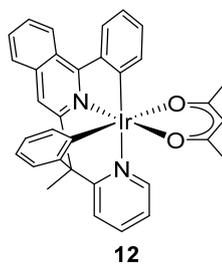


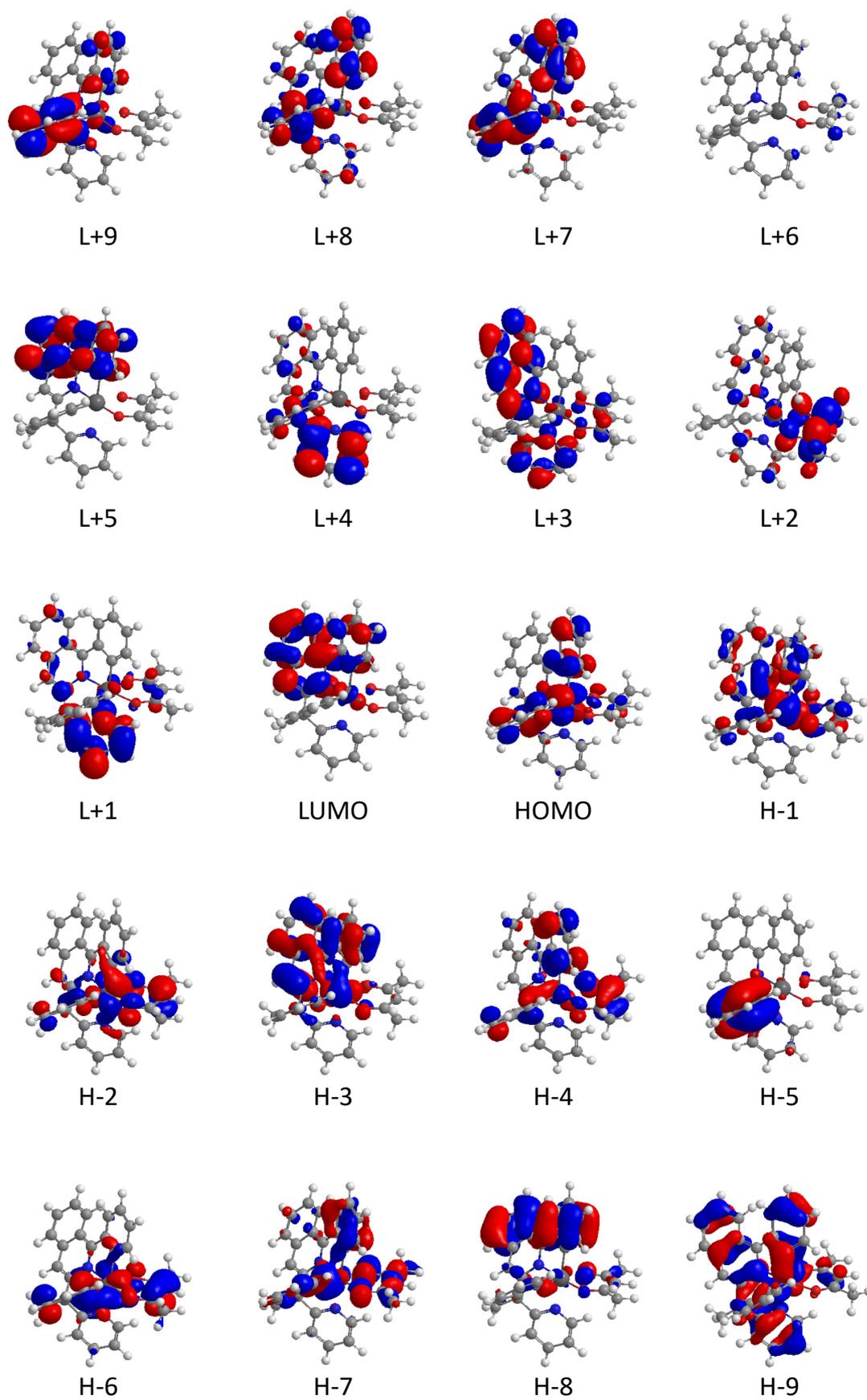


**Figura AII.2.** Orbitales moleculares del complejo **10** (valor de contorno 0.03 a.u.).

**Tabla AII.11.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **12**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	<i>Ph</i> - isoqui	C-Me	acac
L+9	0.67	7	77	1	1	13	1	1
L+8	0.47	4	45	7	9	34	0	0
L+7	0.43	5	43	3	7	41	0	1
L+6	0.11	96	0	0	0	1	0	2
L+5	-0.11	3	2	1	58	37	0	0
L+4	-0.49	2	11	72	12	0	1	1
L+3	-0.80	3	1	23	62	1	1	9
L+2	-0.85	3	1	6	8	0	0	81
L+1	-1.12	4	1	77	10	1	2	5
LUMO	-1.79	5	0	1	74	19	0	1
HOMO	-5.06	44	20	2	5	23	0	6
H-1	-5.16	48	9	1	18	10	0	13
H-2	-5.49	45	10	3	5	6	0	30
H-3	-5.95	18	4	2	49	23	1	4
H-4	-6.23	9	20	0	7	35	0	29
H-5	-6.29	2	88	4	2	1	1	2
H-6	-6.44	31	29	4	2	4	0	31
H-7	-6.67	6	22	2	6	18	1	46
H-8	-6.78	2	5	1	46	37	0	8
H-9	-7.08	17	9	15	26	23	1	9

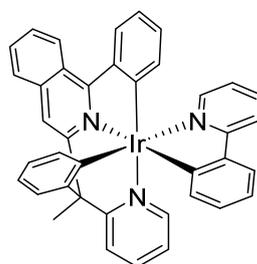




**Figura AII.3.** Orbitales moleculares del complejo **12** (valor de contorno 0.03 a.u.).

**Tabla AII.12.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **13a**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	<i>Ph-isoqui</i>	C-Me	Ph-Py
L+9	0.5	4	22	3	7	37	0	28
L+8	0.46	4	53	4	8	28	0	3
L+7	0.20	97	0	0	1	1	0	1
L+6	-0.09	3	2	0	56	36	0	2
L+5	-0.44	3	9	76	10	1	1	1
L+4	-0.68	3	1	6	17	0	0	72
L+3	-0.79	2	1	18	57	1	1	20
L+2	-1.08	4	1	78	11	1	2	4
L+1	-1.18	4	1	2	3	0	0	90
LUMO	-1.77	3	0	1	73	19	0	4
HOMO	-4.90	50	9	5	4	15	0	16
H-1	-5.17	47	25	1	6	5	0	16
H-2	-5.31	45	6	1	14	18	0	16
H-3	-5.88	14	7	1	44	26	1	7
H-4	-6.05	6	2	1	4	2	0	85
H-5	-6.19	9	62	4	10	9	0	6
H-6	-6.25	11	62	1	3	15	0	8
H-7	-6.57	7	18	4	16	28	1	26
H-8	-6.71	18	8	6	15	13	0	40
H-9	-6.80	11	6	3	28	26	0	26

**13a**

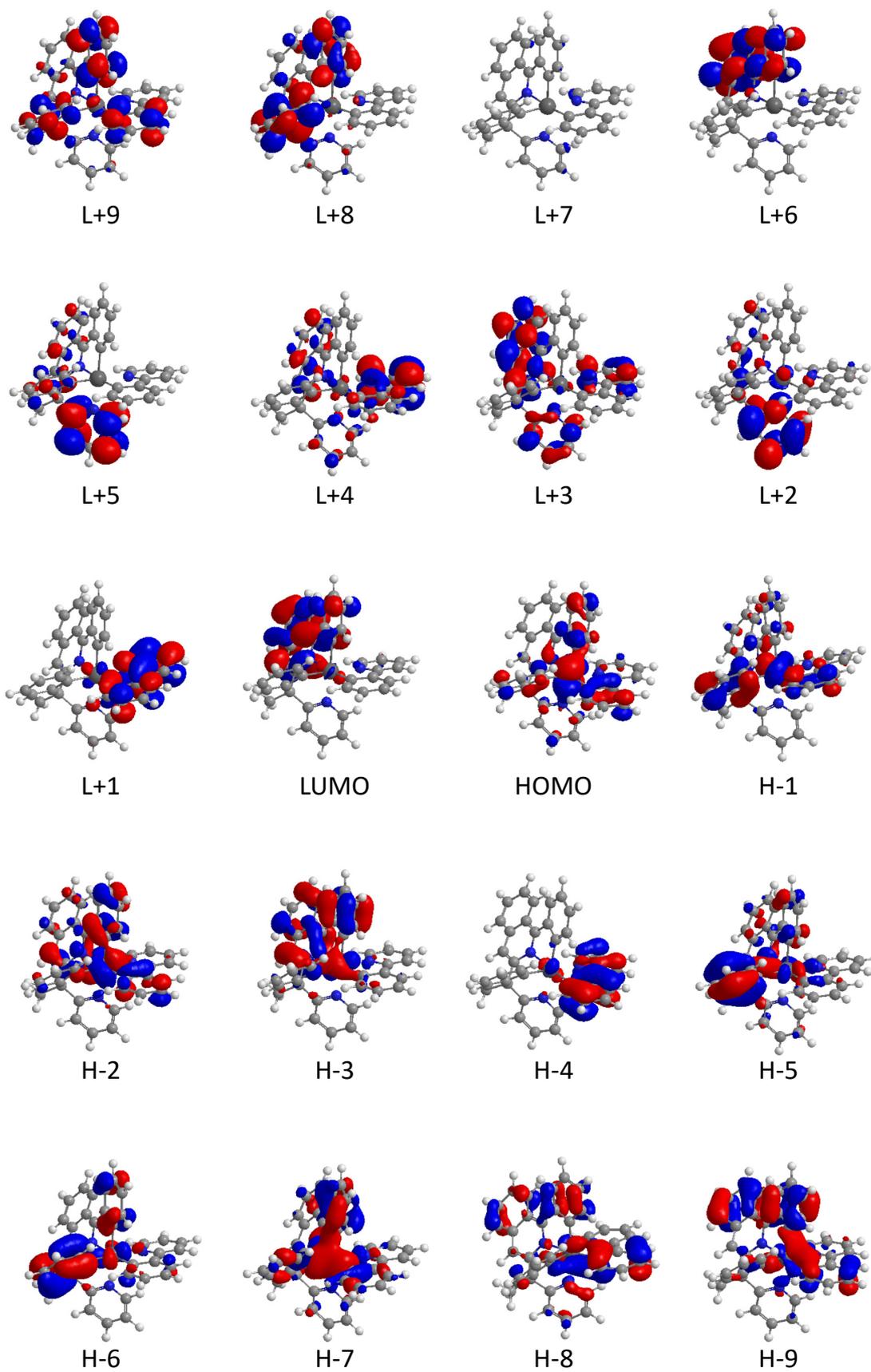
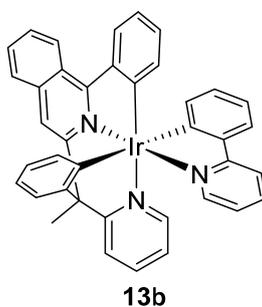


Figura AII.4. Orbitales moleculares del complejo 13a (valor de contorno 0.03 a.u.).

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	<i>Ph</i> - isoqui	C-Me	Ph-Py
L+9	0.47	3	73	7	12	1	0	3
L+8	0.44	5	30	2	1	10	0	52
L+7	0.20	97	0	0	1	1	0	1
L+6	-0.06	3	2	0	57	36	0	2
L+5	-0.46	3	10	77	8	0	1	1
L+4	-0.72	3	1	4	26	0	1	65
L+3	-0.78	3	2	11	53	1	1	29
L+2	-1.03	3	2	85	4	1	2	4
L+1	-1.24	4	0	2	7	1	0	85
LUMO	-1.75	3	1	1	68	19	0	8
HOMO	-4.91	45	10	2	5	24	0	13
H-1	-5.28	43	20	1	22	8	0	6
H-2	-5.48	12	38	3	5	7	0	35
H-3	-5.72	46	4	3	15	13	0	19
H-4	-5.82	25	10	2	8	11	0	45
H-5	-6.03	13	5	2	26	18	0	35
H-6	-6.21	2	66	3	2	2	1	24
H-7	-6.28	7	26	2	4	24	0	37
H-8	-6.35	20	49	3	6	3	0	20
H-9	-6.72	2	1	0	47	47	0	1



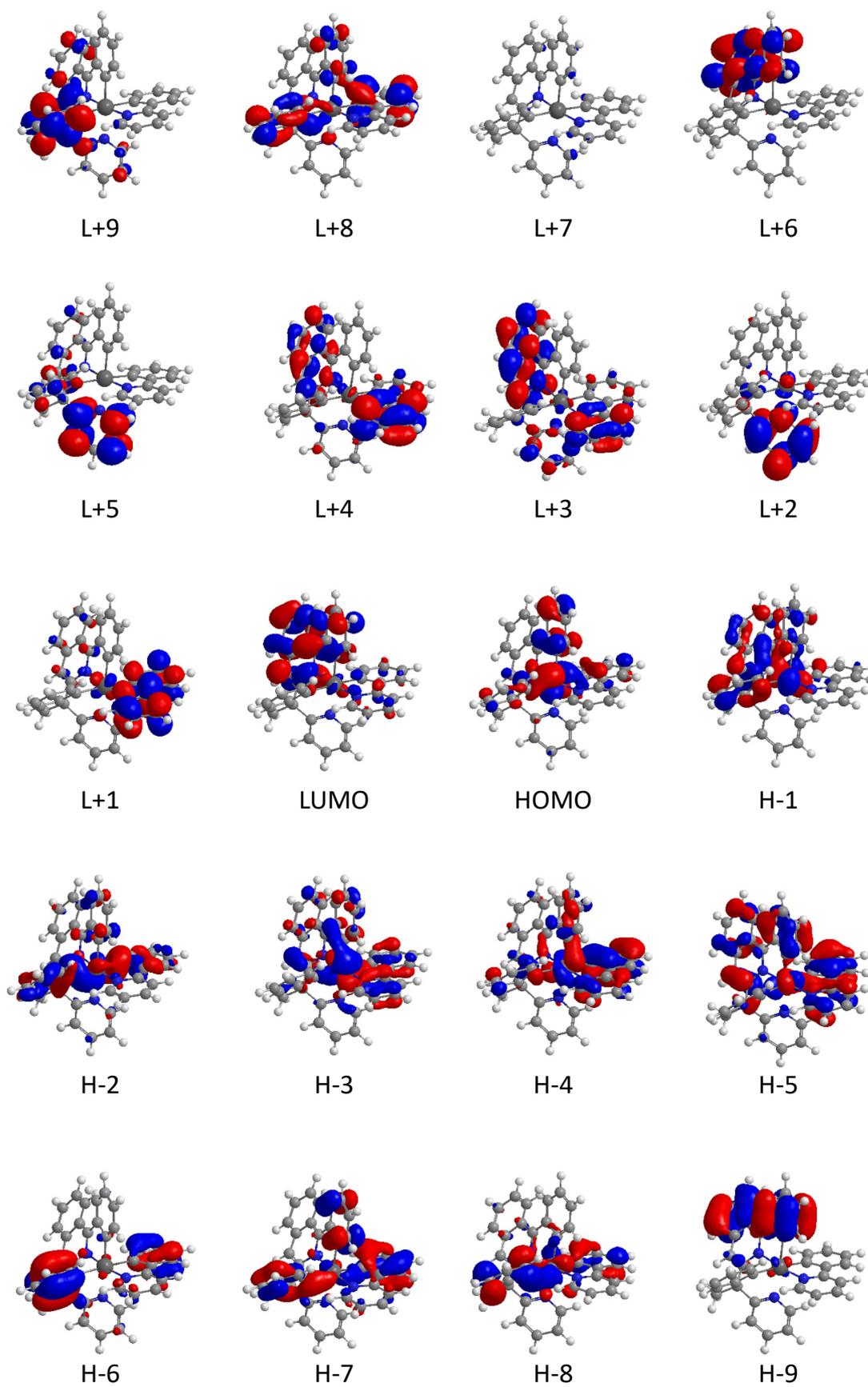
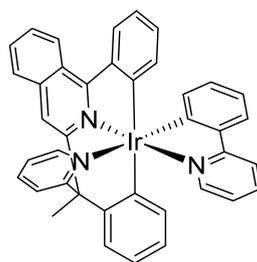
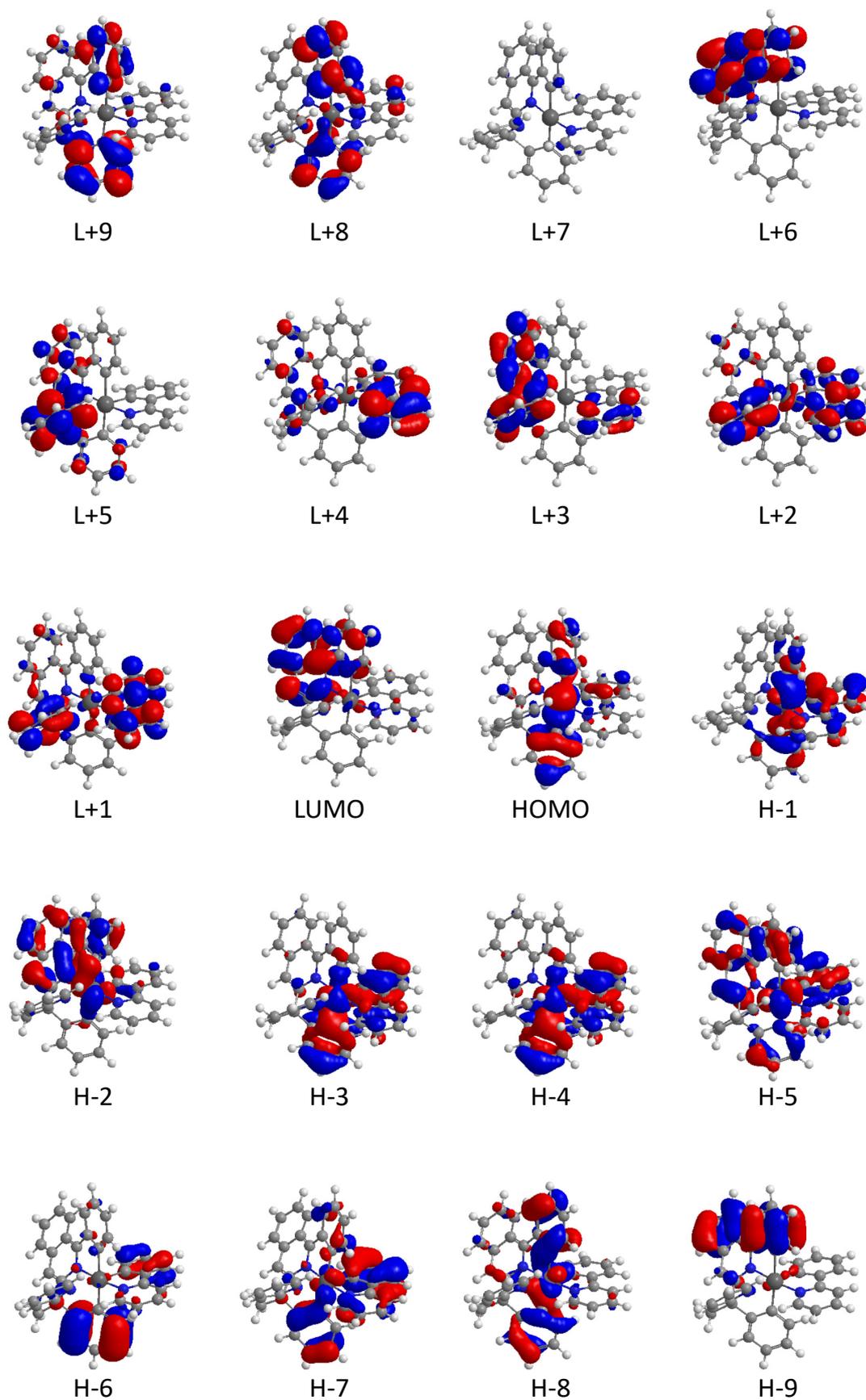


Figura AII.5. Orbitales moleculares del complejo **13b** (valor de contorno 0.03 a.u.).

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	Ph-isoqui	C-Me	Ph-Py
L+9	0.51	5	58	5	8	20	1	4
L+8	0.44	5	32	3	3	46	0	11
L+7	0.20	97	0	0	1	1	0	2
L+6	-0.09	3	1	2	59	32	0	2
L+5	-0.46	2	9	66	20	2	0	1
L+4	-0.67	4	0	7	13	0	0	76
L+3	-0.81	2	1	28	48	2	1	19
L+2	-1.08	5	1	47	9	0	1	37
L+1	-1.18	2	2	31	9	2	1	54
LUMO	-1.82	3	1	1	71	19	0	5
HOMO	-4.87	50	20	2	5	13	0	10
H-1	-5.22	26	21	0	1	20	1	31
H-2	-5.49	33	4	2	35	18	0	8
H-3	-5.69	29	13	1	6	34	0	17
H-4	-5.85	21	36	2	5	6	0	32
H-5	-6.04	28	13	2	25	13	0	19
H-6	-6.16	2	72	3	1	3	1	18
H-7	-6.25	9	22	2	3	8	0	55
H-8	-6.36	21	24	3	9	36	0	8
H-9	-6.72	2	0	1	46	48	0	2

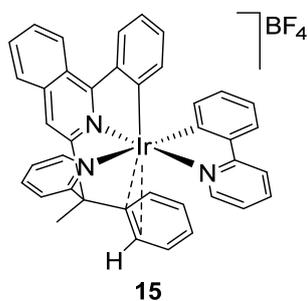
**13c**

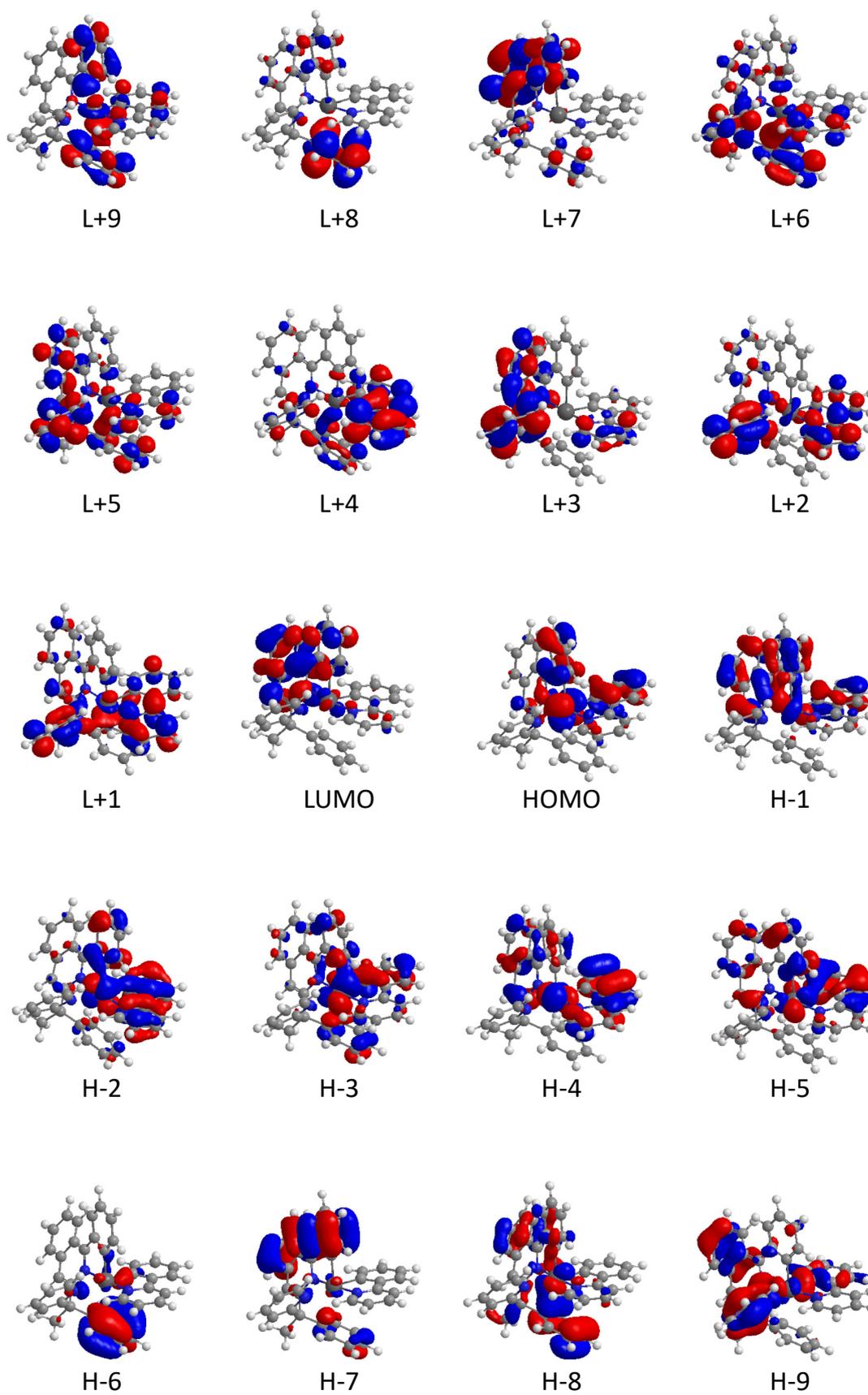


**Tabla AII.6.** Composición de los orbitales moleculares del complejo 13c.

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	<i>Ph</i> - isoqui	C-Me	Ph-Py
L+9	-0.28	32	23	1	2	27	1	13
L+8	-0.50	3	81	1	4	8	1	1
L+7	-0.57	2	9	5	56	26	0	1
L+6	-0.88	12	28	24	10	7	1	17
L+5	-0.89	5	16	36	25	5	0	12
L+4	-1.30	5	12	8	7	2	1	66
L+3	-1.32	1	1	42	38	2	1	15
L+2	-1.69	4	2	47	11	0	1	35
L+1	-1.98	10	3	25	12	3	1	45
LUMO	-2.38	5	1	1	66	20	0	6
HOMO	-5.73	44	1	2	8	23	0	22
H-1	-6.17	21	2	1	38	15	0	23
H-2	-6.38	32	5	1	6	20	0	36
H-3	-6.59	39	15	2	8	13	0	22
H-4	-6.65	25	1	1	18	7	0	48
H-5	-6.80	19	2	3	16	17	0	42
H-6	-7.22	3	85	3	1	3	1	4
H-7	-7.25	2	11	0	38	47	1	1
H-8	-7.37	17	51	1	14	8	3	5
H-9	-7.70	8	3	39	27	5	1	18

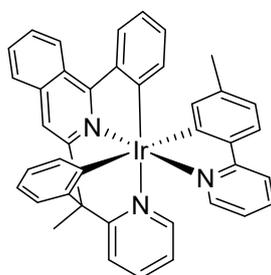


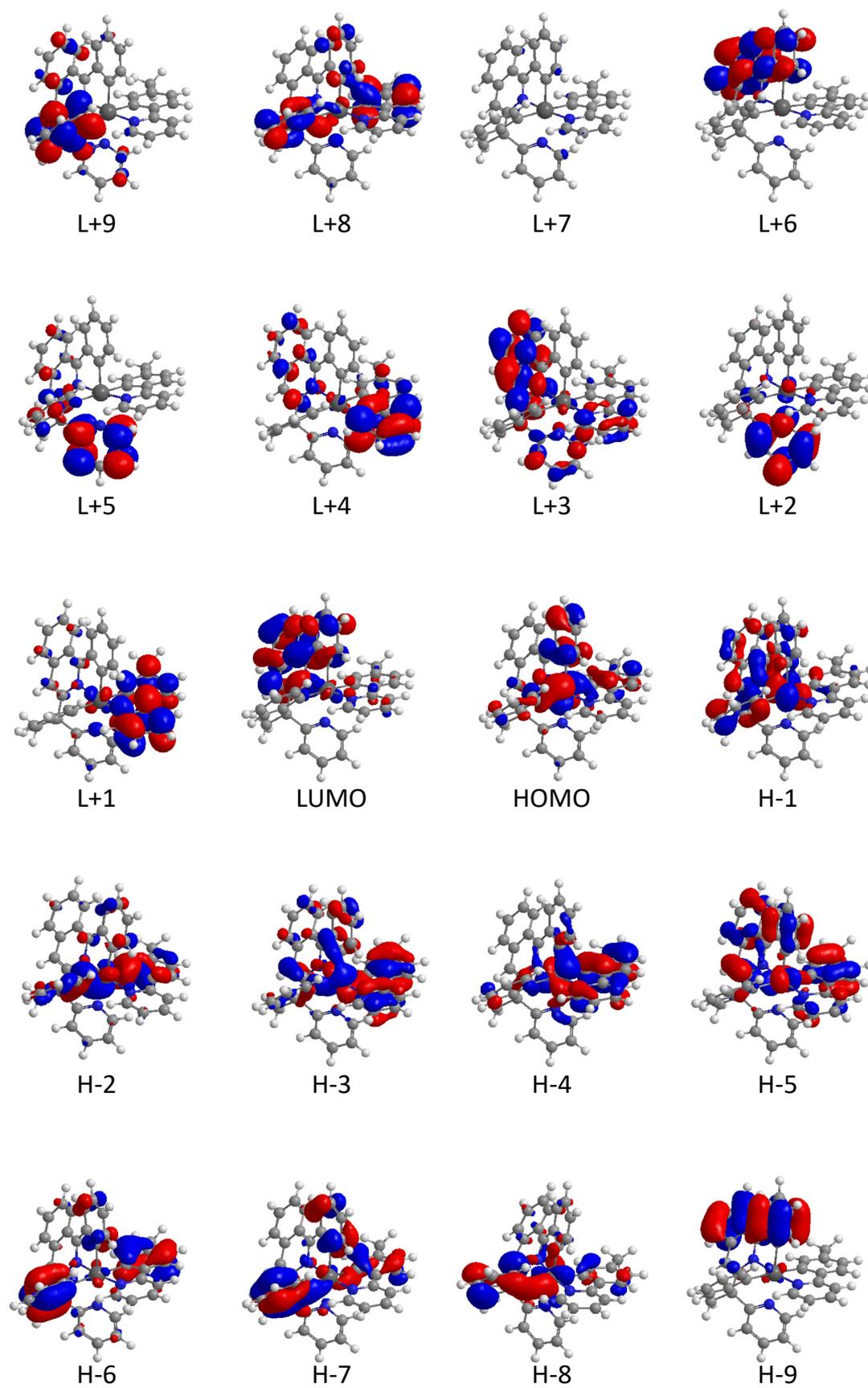


**Figura AII.7.** Orbitales moleculares del complejo **15** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.16. Composición de los orbitales moleculares del complejo **16b**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	Ph-isoqui	C-Me	<i>p</i> -tolil-Py
L+9	0.48	3	74	7	12	2	0	2
L+8	0.46	5	30	2	1	10	0	52
L+7	0.21	97	0	0	1	1	0	1
L+6	-0.06	3	1	0	57	36	0	2
L+5	-0.45	3	10	77	8	0	1	1
L+4	-0.70	3	1	2	16	0	0	77
L+3	-0.77	3	2	13	63	1	1	17
L+2	-1.02	3	2	84	4	1	2	4
L+1	-1.20	4	0	3	6	1	0	86
LUMO	-1.74	3	1	1	69	19	0	7
HOMO	-4.88	45	10	2	5	23	0	15
H-1	-5.27	44	21	0	21	8	0	6
H-2	-5.45	12	33	2	5	8	0	39
H-3	-5.67	25	8	2	15	13	0	37
H-4	-5.77	41	8	3	2	6	0	40
H-5	-5.96	18	3	1	29	16	0	33
H-6	-6.17	3	44	3	5	10	0	35
H-7	-6.24	6	46	3	4	21	0	20
H-8	-6.33	21	55	3	6	5	0	11
H-9	-6.71	2	2	1	47	47	0	1

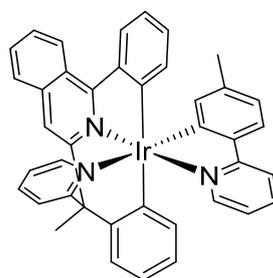
**16b**



**Figura AII.8.** Orbitales moleculares del complejo **16b** (valor de contorno 0.03 a.u.).

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	Ph-isoqui	C-Me	<i>p</i> -tolil-Py
L+9	0.52	5	57	5	7	21	1	4
L+8	0.44	5	32	3	3	45	0	12
L+7	0.20	97	0	0	1	1	0	1
L+6	-0.09	3	1	2	59	32	0	2
L+5	-0.46	2	9	67	19	2	0	1
L+4	-0.64	4	0	5	9	0	0	81
L+3	-0.80	2	1	29	52	2	1	14
L+2	-1.05	5	1	32	7	0	1	54
L+1	-1.15	2	2	46	10	1	1	37
LUMO	-1.81	3	1	1	72	19	0	4
HOMO	-4.85	50	19	2	4	13	0	13
H-1	-5.20	25	21	0	1	20	1	32
H-2	-5.47	31	4	2	35	18	0	9
H-3	-5.64	27	5	1	6	28	0	33
H-4	-5.78	20	42	2	1	10	0	26
H-5	-5.99	32	3	1	25	13	0	25
H-6	-6.14	2	62	2	3	5	0	25
H-7	-6.21	12	45	4	4	8	1	27
H-8	-6.34	20	24	3	9	36	0	8
H-9	-6.72	2	0	1	46	48	0	3

**16c**

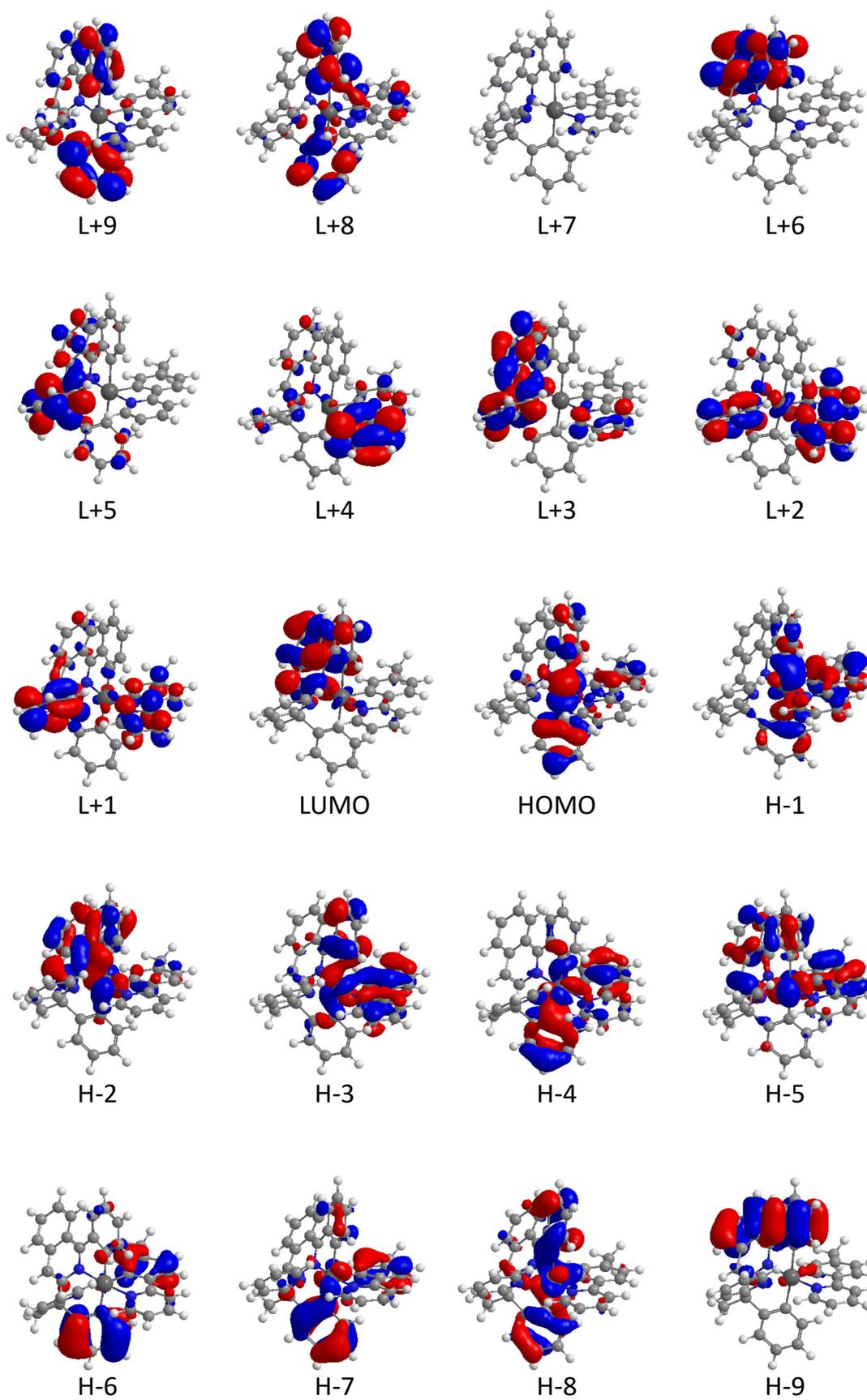
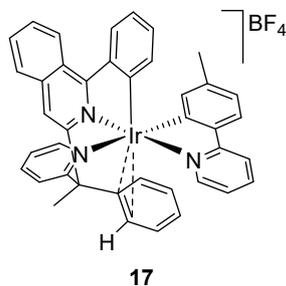


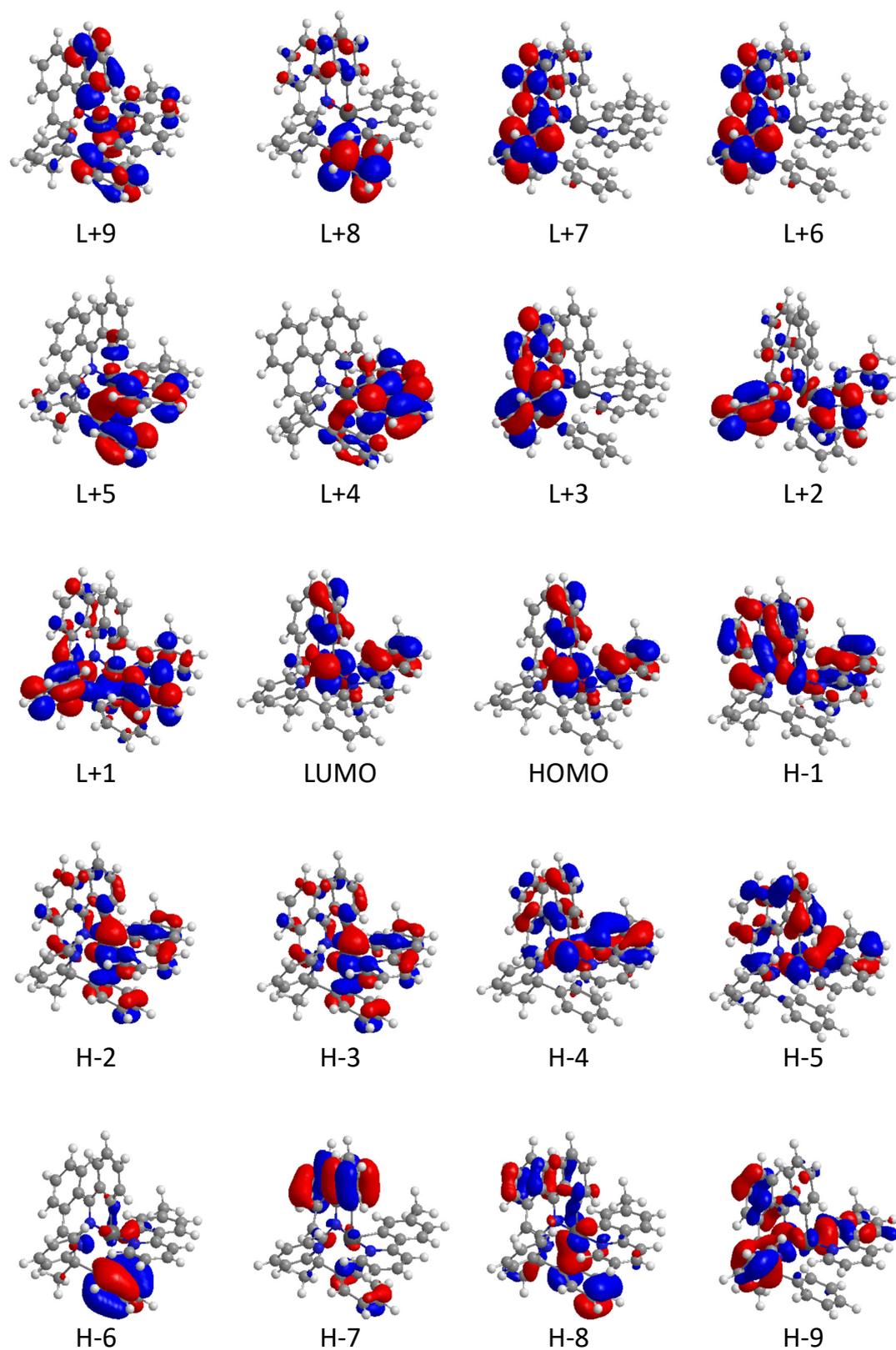
Figura AII.9. Orbitales moleculares del complejo **16c** (valor de contorno 0.03 a.u.).

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph	Py	isoqui	Ph-isoqui	C-Me	<i>p</i> -tolil-Py
L+9	-0.26	35	22	1	2	27	1	12
L+8	-0.49	3	80	1	5	8	1	1
L+7	-0.57	2	10	4	56	26	0	1
L+6	-0.88	2	2	57	33	4	0	1
L+5	-0.90	15	41	4	1	7	2	31
L+4	-1.27	4	12	1	1	3	1	78
L+3	-1.32	1	2	48	44	1	1	2
L+2	-1.67	4	2	42	9	0	1	41
L+1	-1.96	10	4	31	13	3	1	39
LUMO	-2.37	6	1	1	67	20	0	5
HOMO	-5.69	42	0	2	7	22	0	27
H-1	-6.14	16	1	1	37	15	0	29
H-2	-6.29	25	3	1	4	16	0	51
H-3	-6.57	43	16	1	12	8	0	20
H-4	-6.58	31	2	1	13	12	0	40
H-5	-6.78	23	2	4	21	21	0	29
H-6	-7.23	3	86	3	1	2	1	4
H-7	-7.25	2	12	0	38	46	1	1
H-8	-7.35	16	51	1	14	9	3	5
H-9	-7.69	9	3	35	23	5	1	23

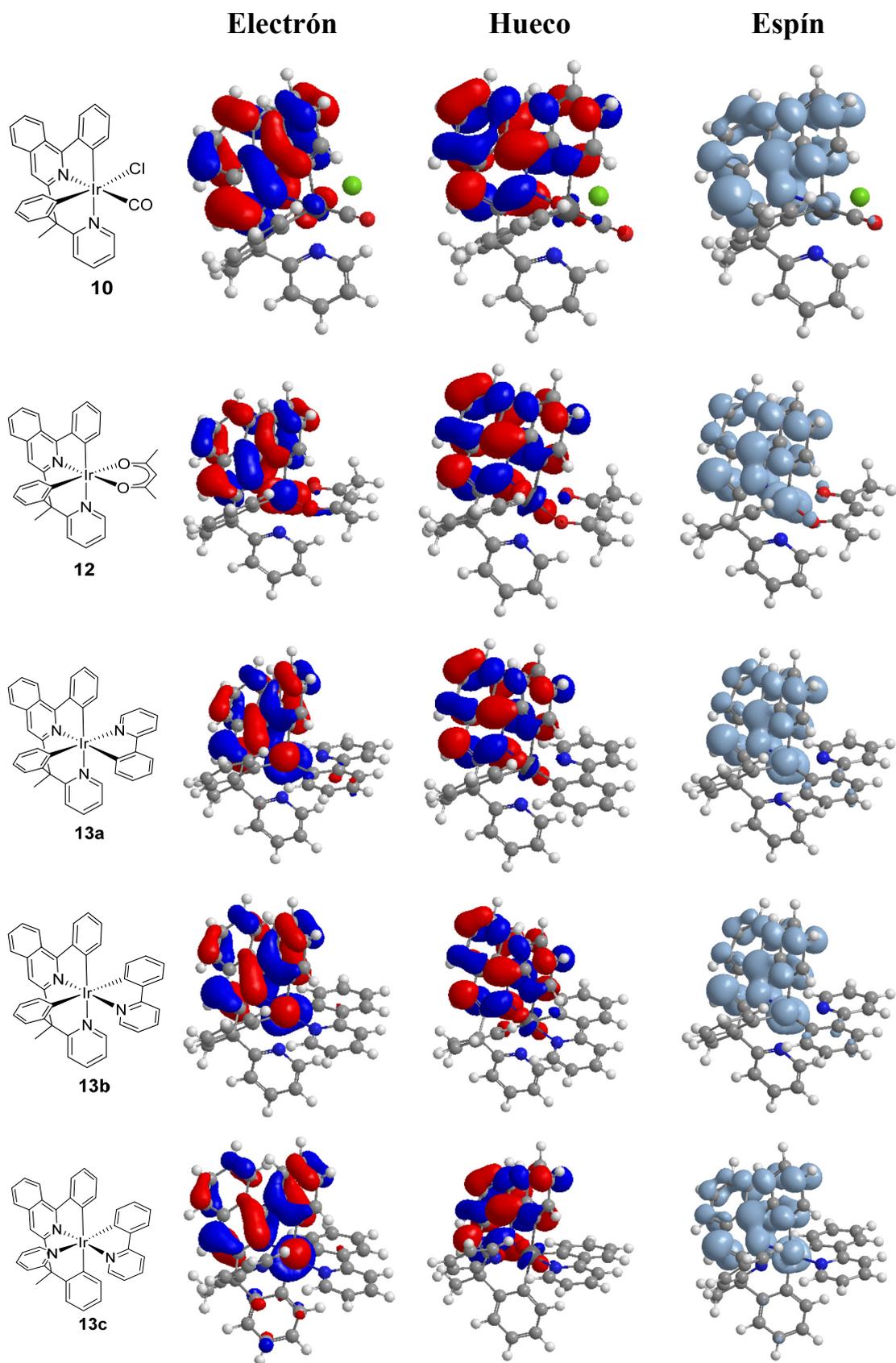


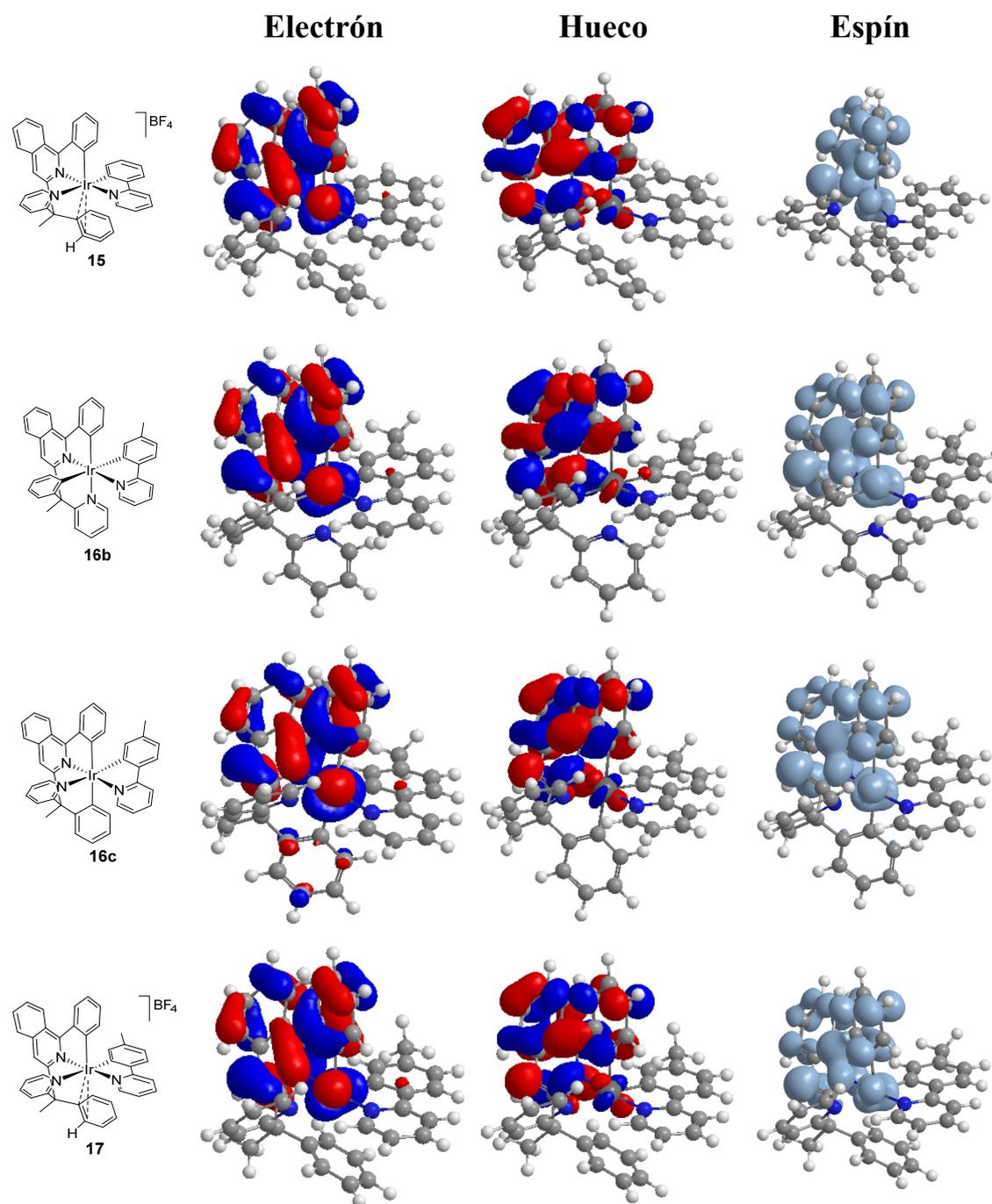
17



**Figura AII.10.** Orbitales moleculares del complejo 17 (valor de contorno 0.03 a.u.).

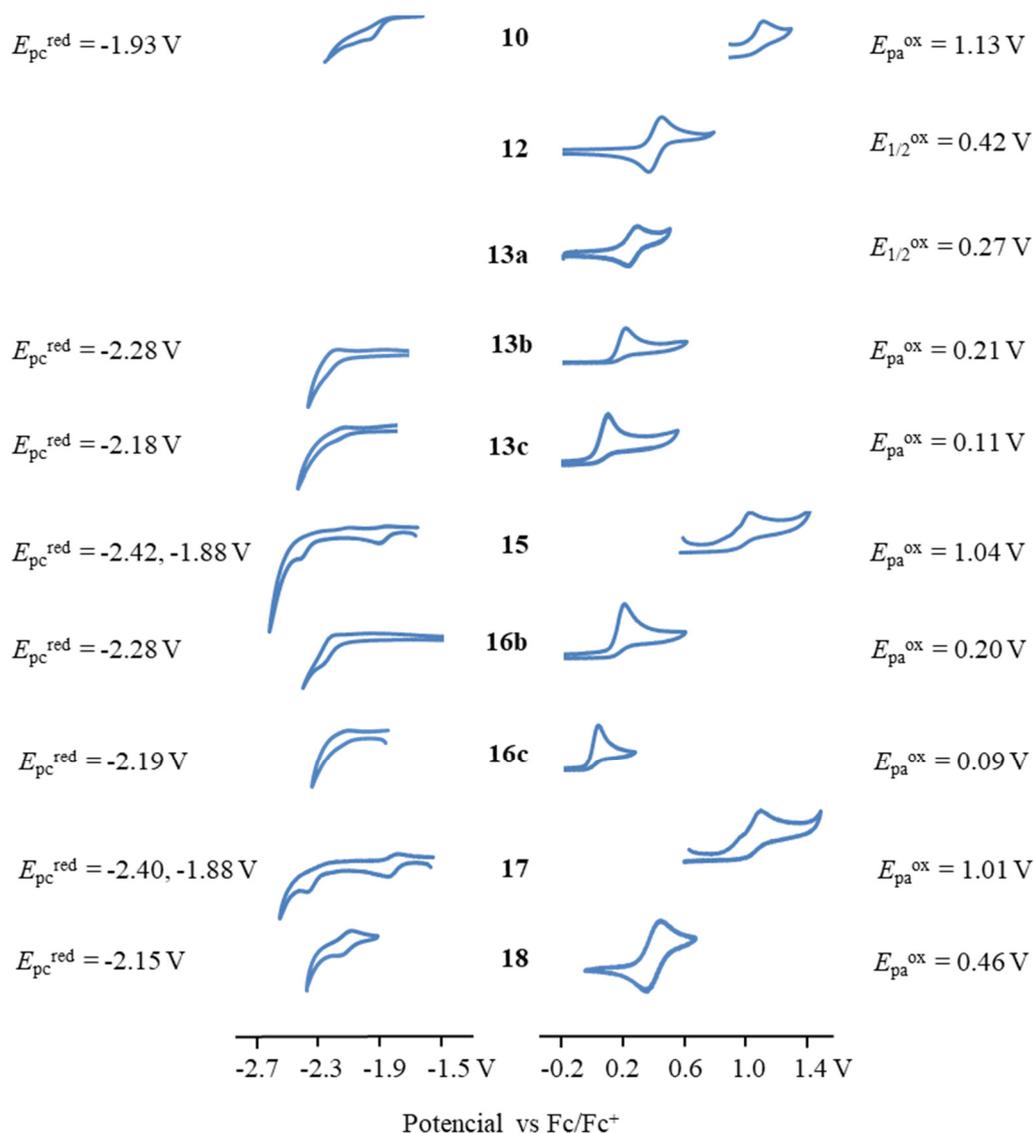
## ORBITALES NATURALES DE TRANSICIÓN Y DENSIDAD DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a-c, 15, 16b,c Y 17





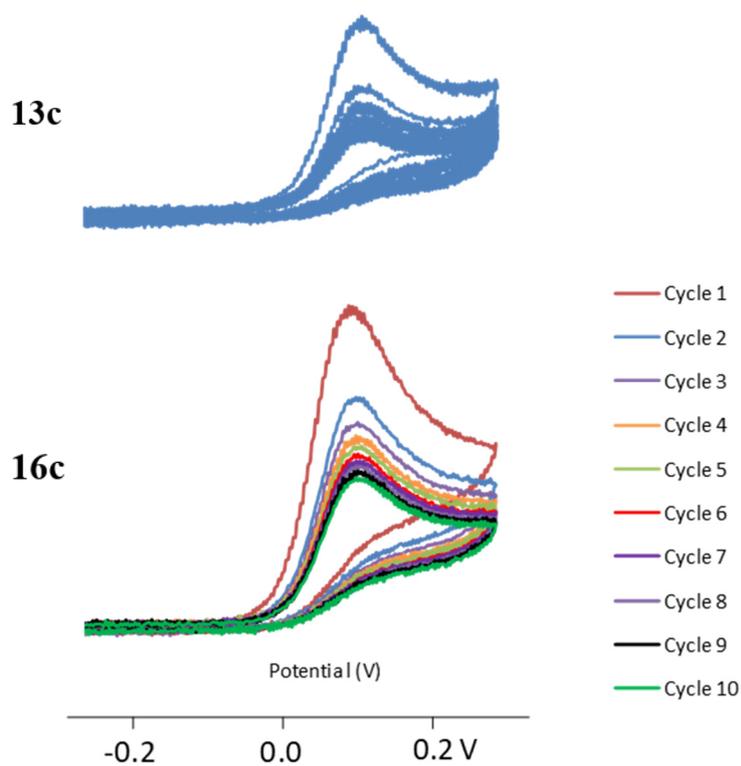
**Figura AII.11.** Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 a.u.) para los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c** y **17** donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete  $T_1$  ópticamente activo.

## VOLTAGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a–c, 15, 16b,c, 17 Y 18



**Figura AII.12.** Voltamogramas cíclicos de los complejos **10**, **12**, **13a–c**, **15**, **16b,c**, **17** y **18** en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M) utilizando  $Bu_4NPF_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron al par ferroceno/ferricinio ( $Fc/Fc^+$ ).

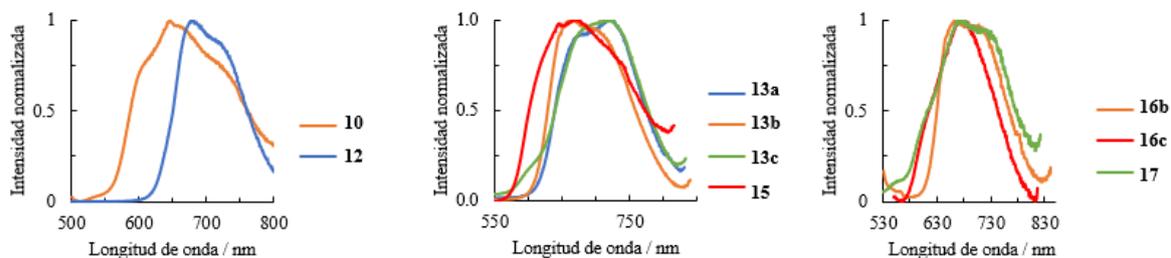
## VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE VARIOS SCANS DE LOS COMPLEJOS 13c Y 16c



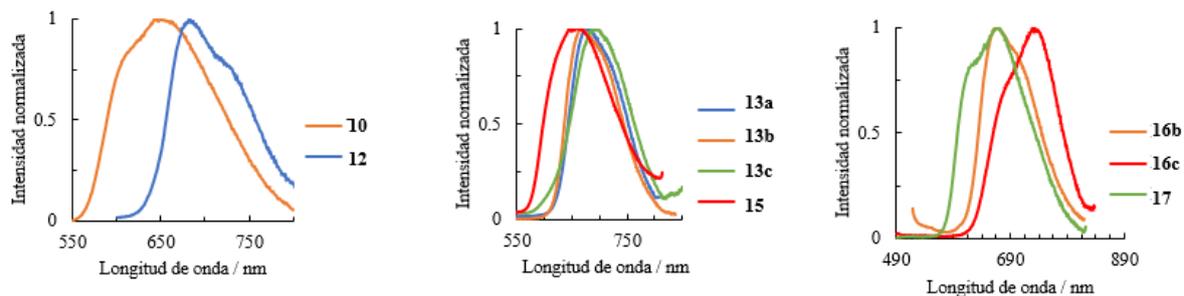
**Figura AII.13.** Voltamogramas cíclicos de **13c** y **16c** mostrando 10 barridos sucesivos en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M) utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

## ESPECTROS DE EMISIÓN NOMALIZADOS DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a–c, 15, 16b,c Y 17

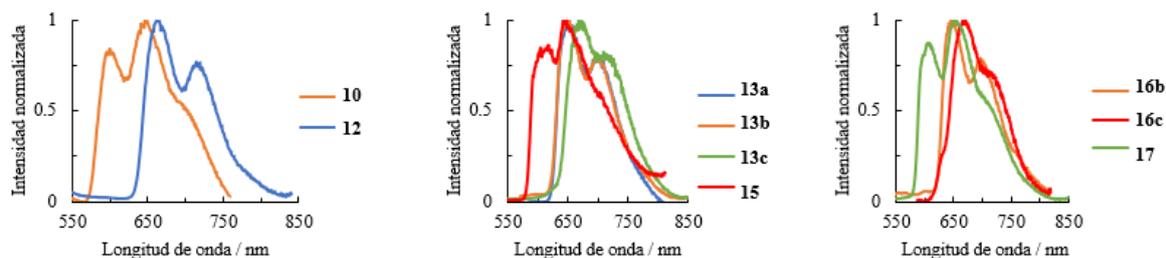
a) PMMA film (5% peso)



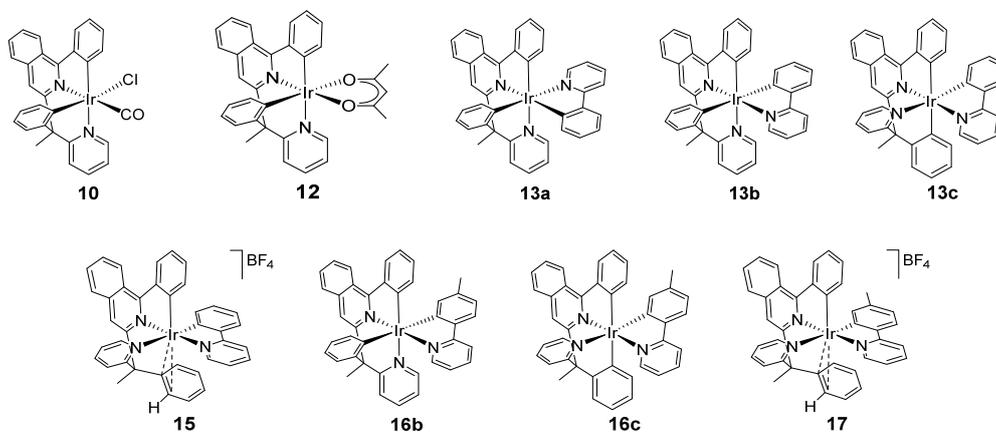
b) 2-MeTHF (298 K)



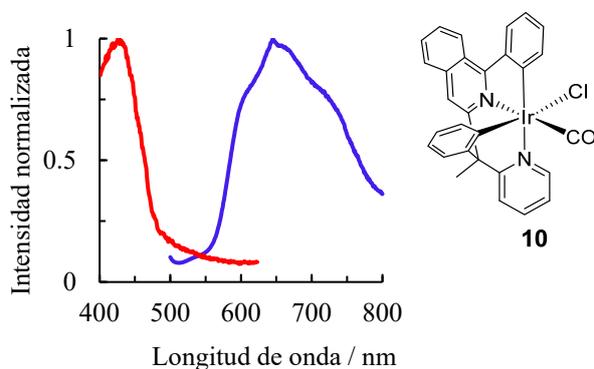
c) 2-MeTHF (77 K)



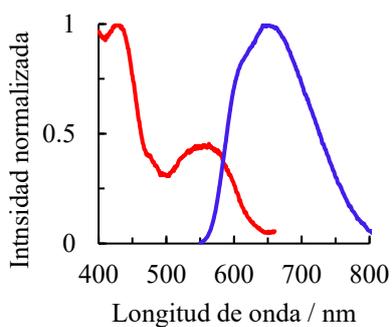
**Figura AII. 14.** (a) Espectros de emisión normalizados en film de PMMA (5% peso). (b) Espectros de emisión normalizados en 2-MeTHF a 298 K. (c) Espectros de emisión en 2-MeTHF a 77 K.



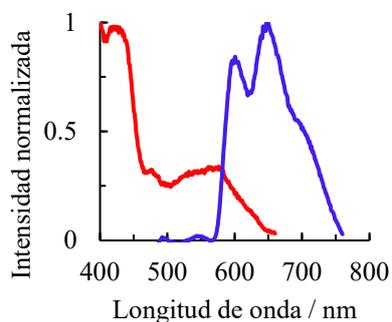
## ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 10, 12, 13a–c, 15, 16b,c Y 17



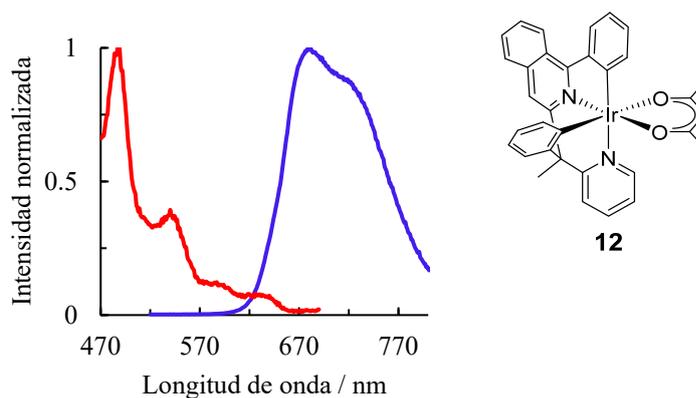
**Figura AII.15.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **10** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



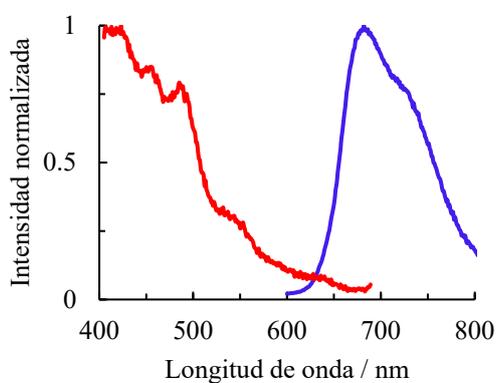
**Figura AII.16.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **10** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



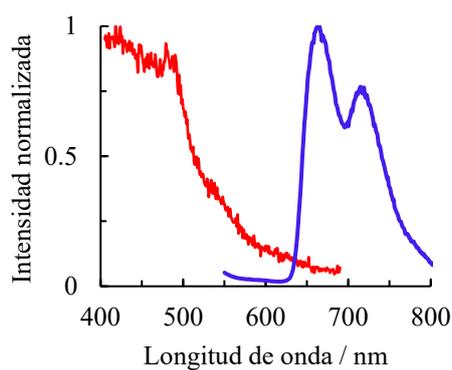
**Figura AII.17.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **10** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



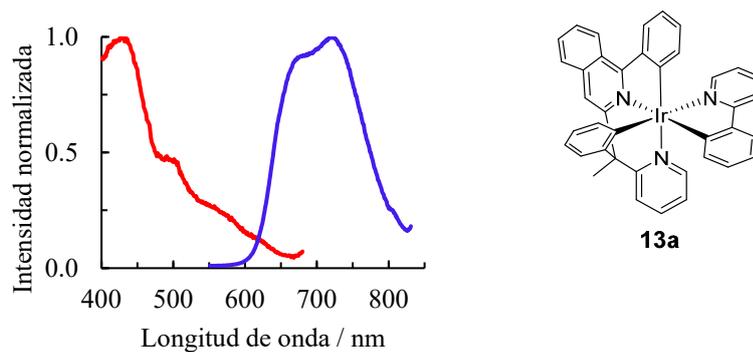
**Figura AII.18.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **12** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



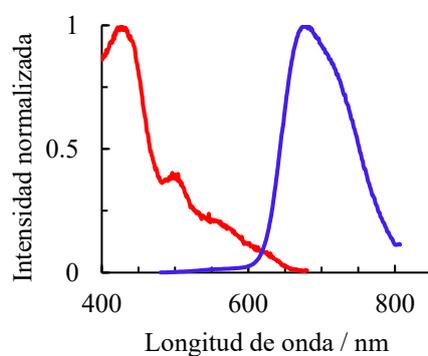
**Figura AII.19.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **12** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



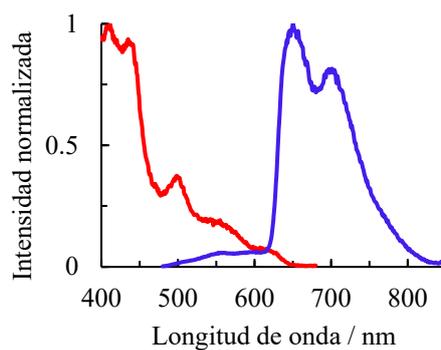
**Figura AII.20.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **12** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



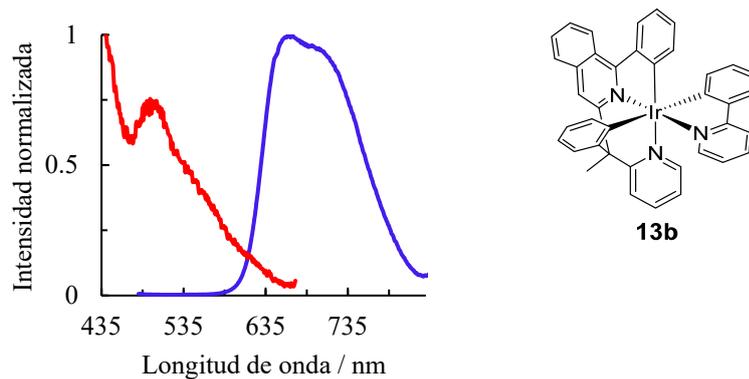
**Figura AII.21.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13a** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



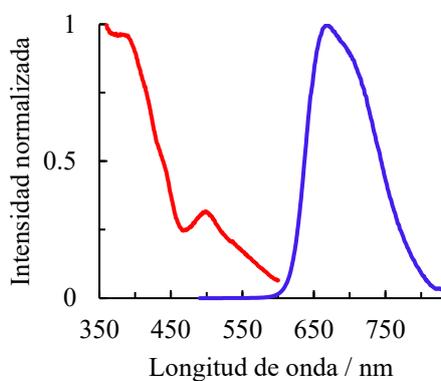
**Figura AII.22.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13a** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



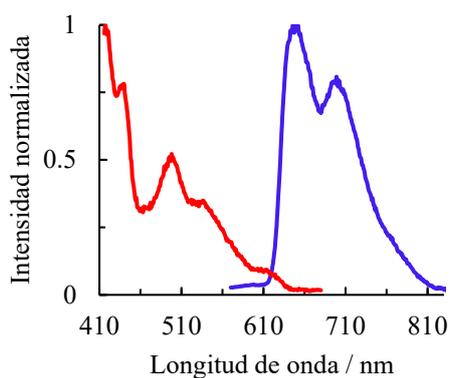
**Figura AII.23.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13a** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



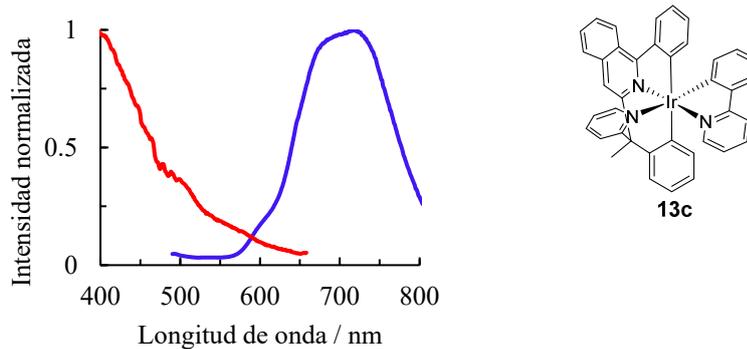
**Figura AII.24.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13b** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



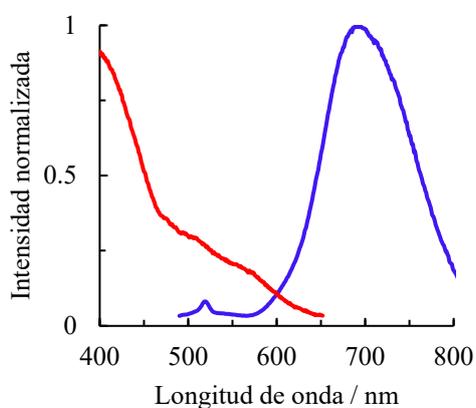
**Figura AII.25.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13b** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



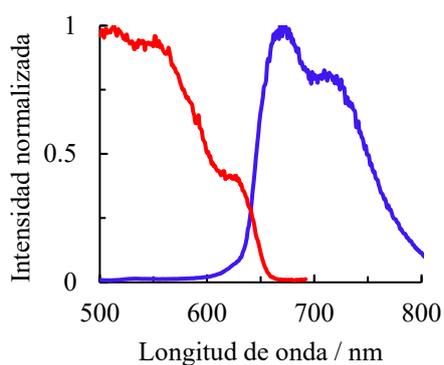
**Figura AII.26.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13b** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



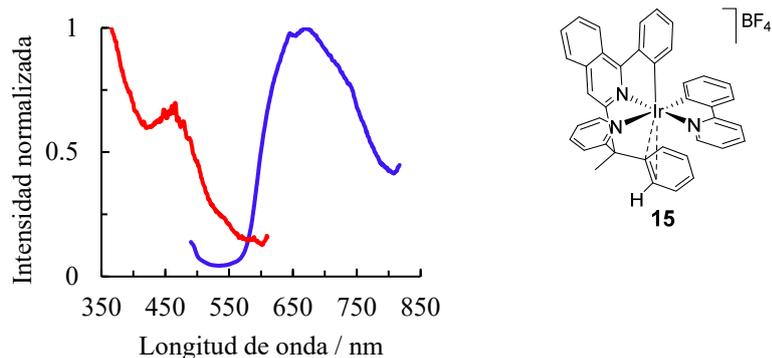
**Figura AII.27.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13c** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



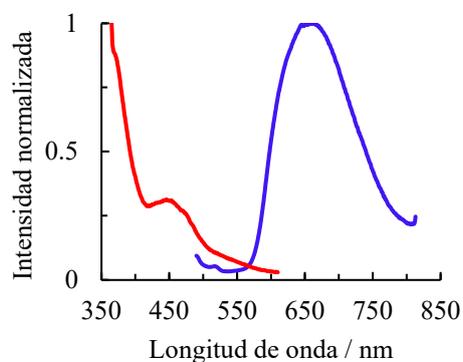
**Figura AII.28.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13c** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



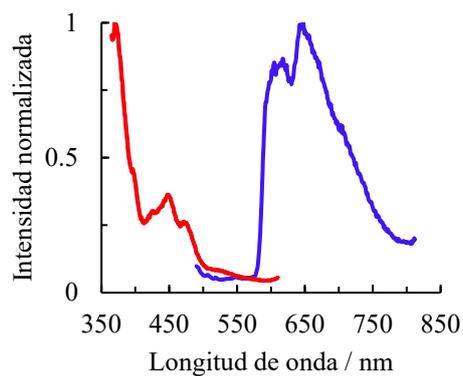
**Figura AII.29.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **13c** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



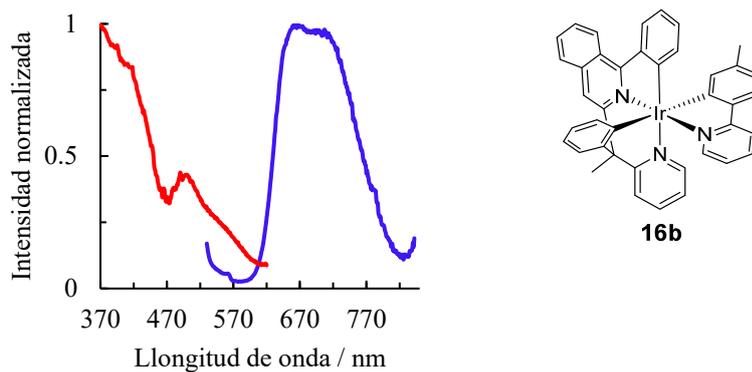
**Figura AII.30.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **15** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



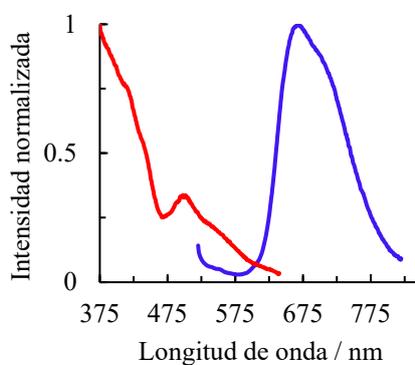
**Figura AII.31.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **15** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



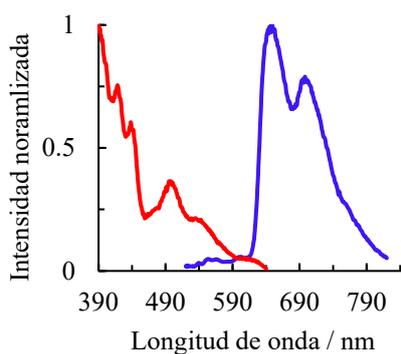
**Figura AII.32.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **15** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



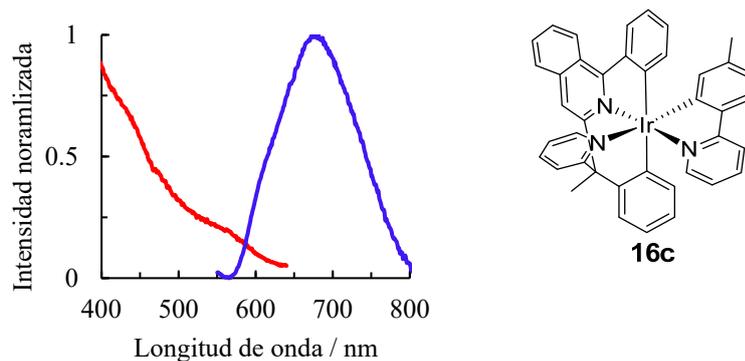
**Figura AII.33.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16b** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



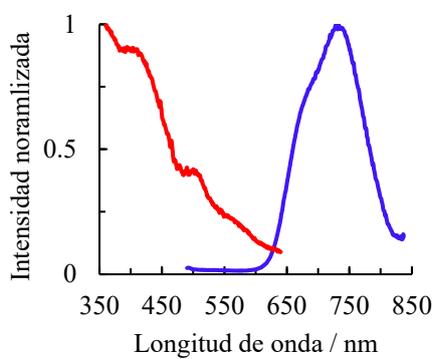
**Figura AII.34.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16b** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



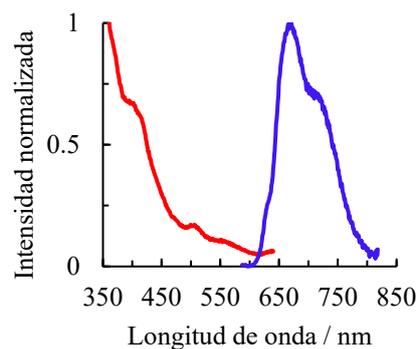
**Figura AII.35.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16b** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



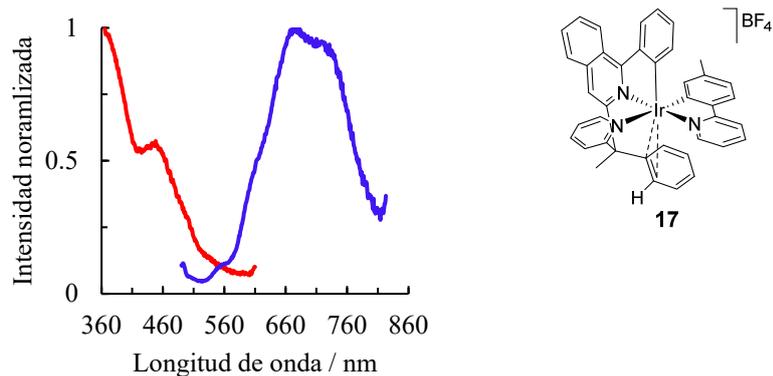
**Figura AII.36.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16c** en PMMA film (5% peso) a 298 K.



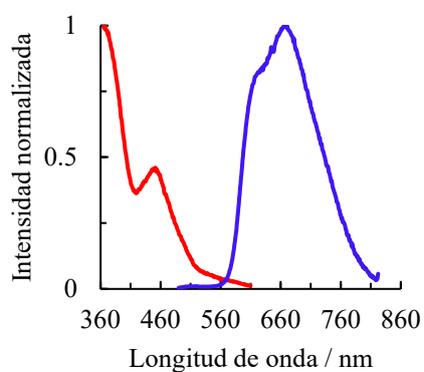
**Figura AII.37.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16c** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



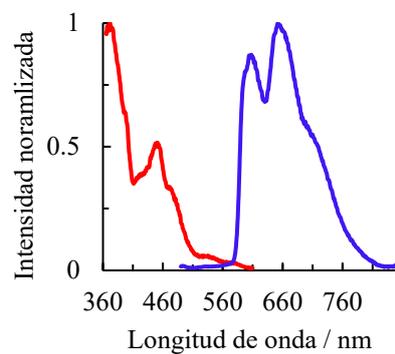
**Figura AII.38.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de **16c** en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.



**Figura AII.39.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de 17 en PMMA film (5% peso) a 298 K.



**Figura AII.40.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de 17 en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 298 K.



**Figura AII.41.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) de 17 en una disolución  $10^{-5}$  M de 2-MeTHF a 77 K.

## ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPUESTOS 7, 8, 10, 12–17

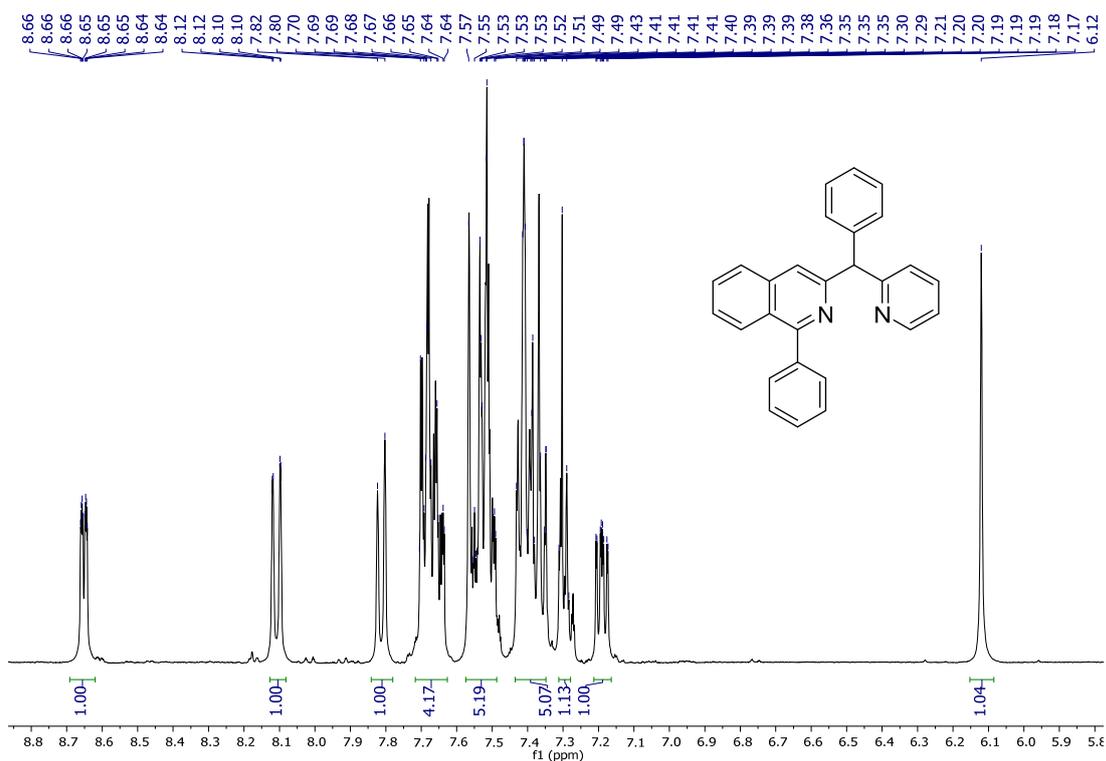


Figura AII.42. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7.

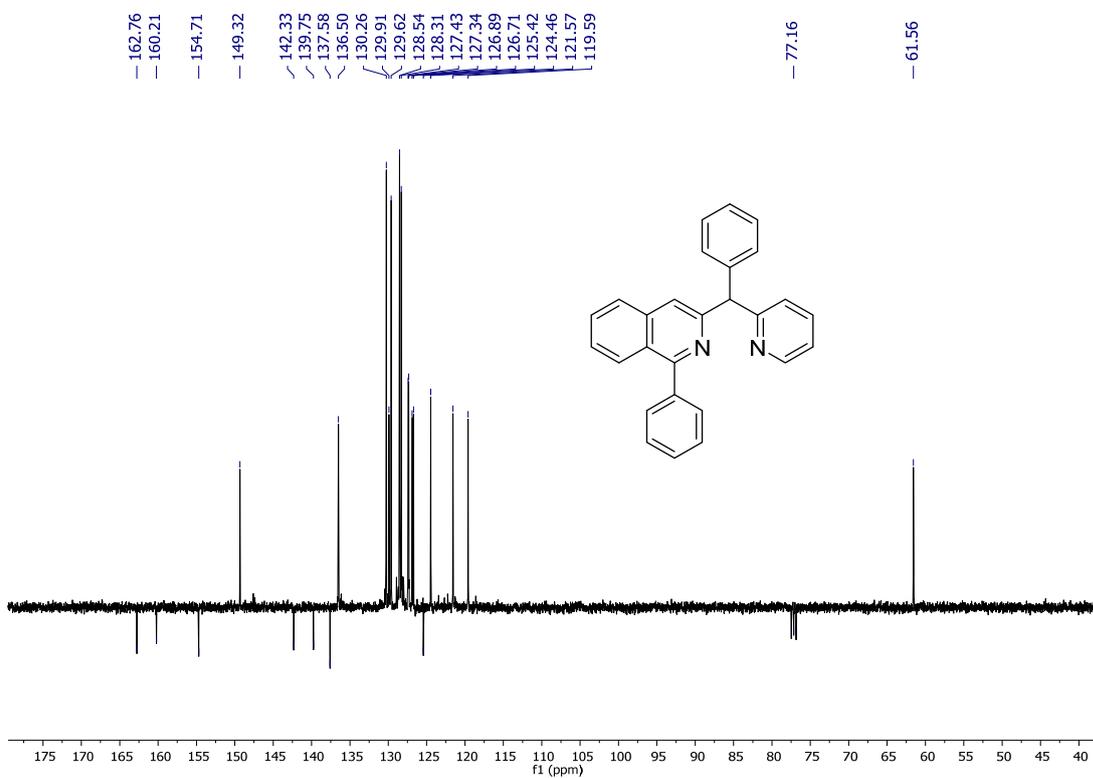


Figura AII.43. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de 7.

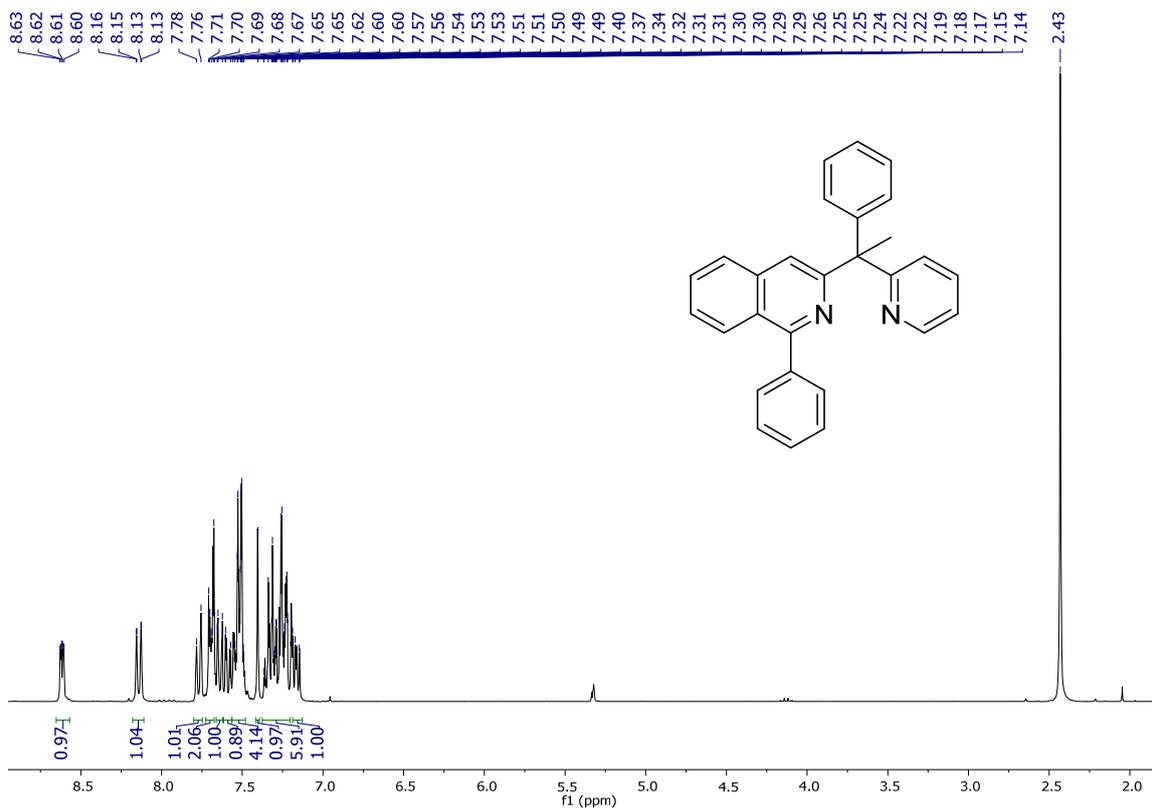


Figura AII.44. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **8**.

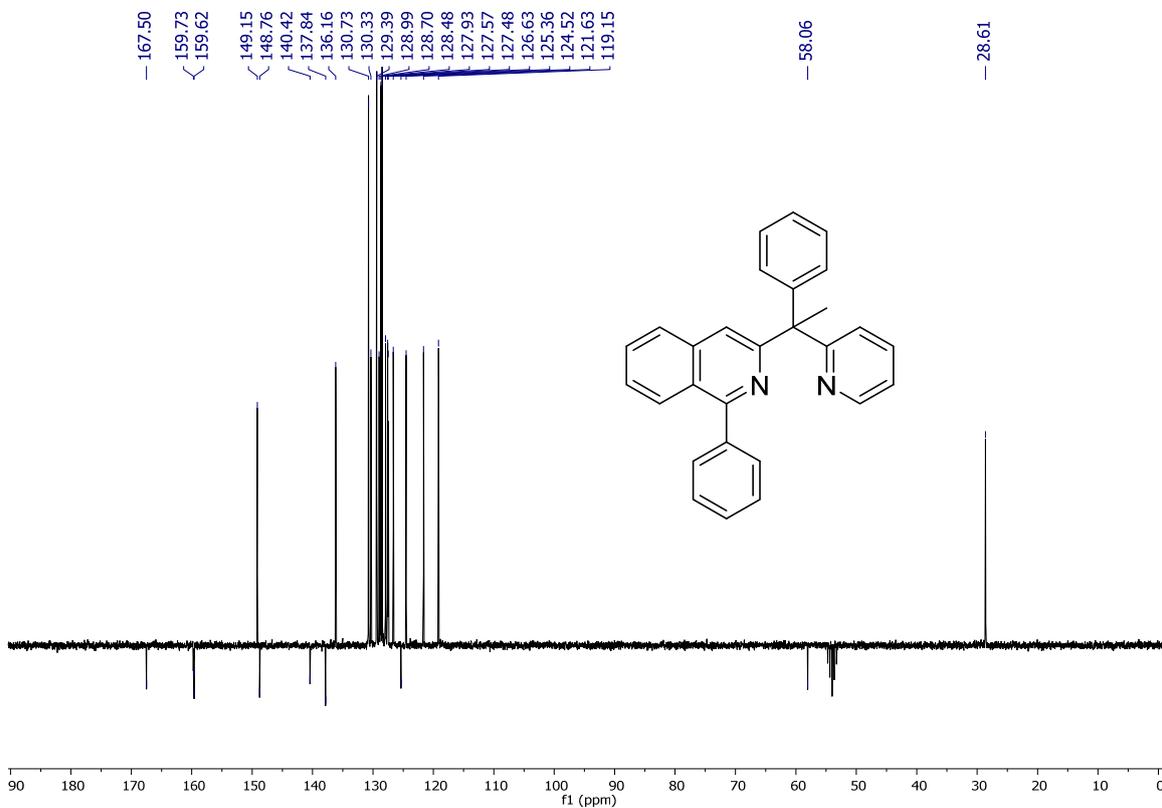


Figura AII.45. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **8**.



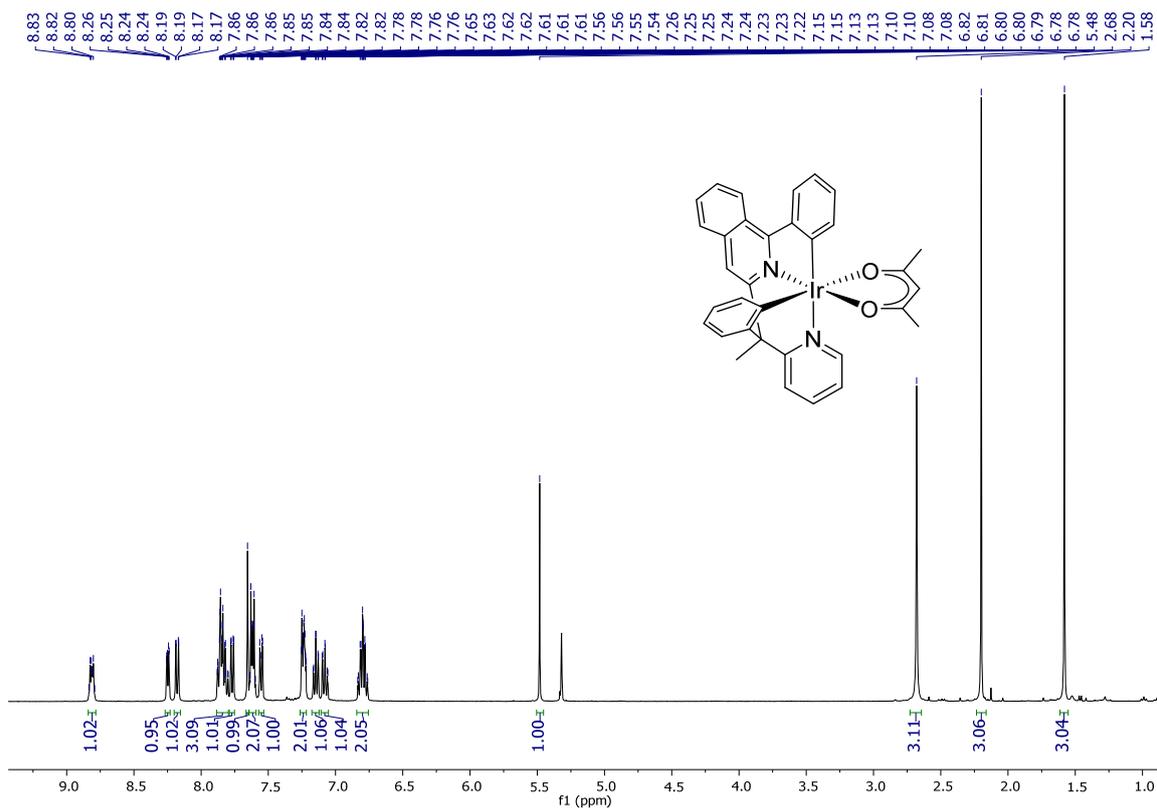


Figura AII.48. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 12.

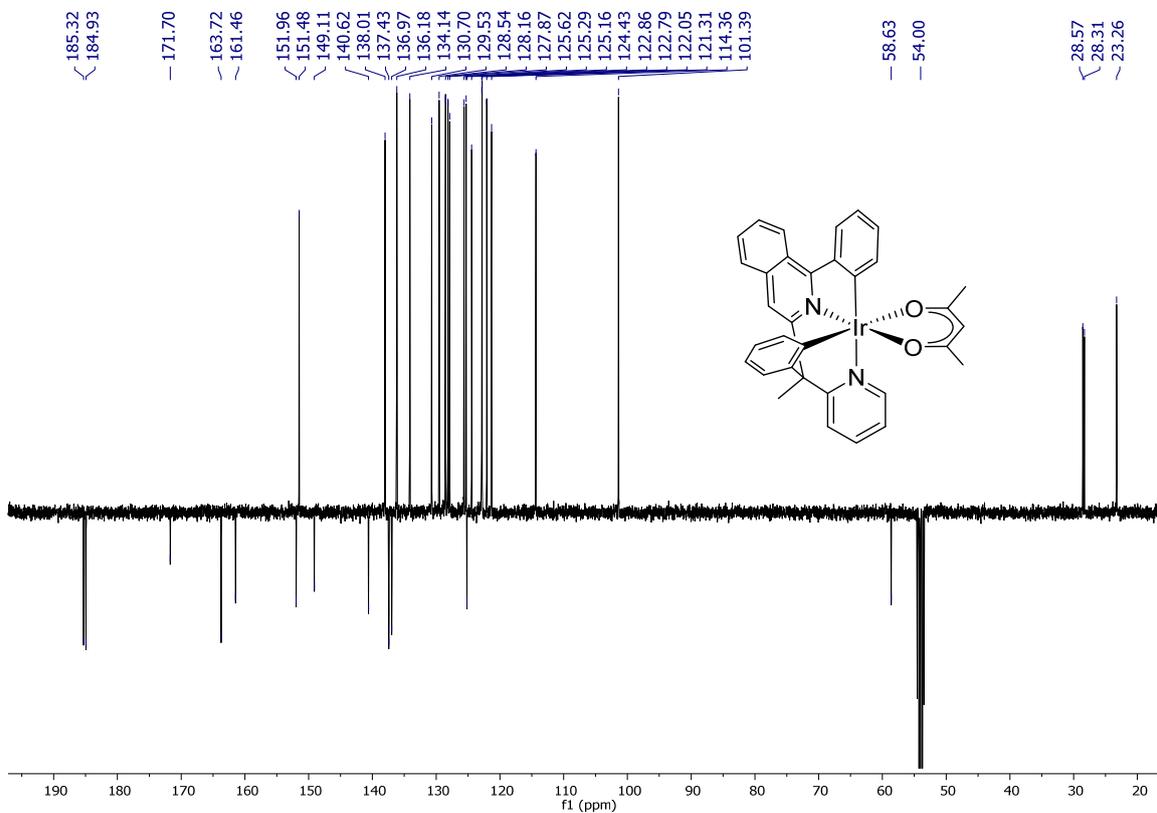


Figura AII.49. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 12.

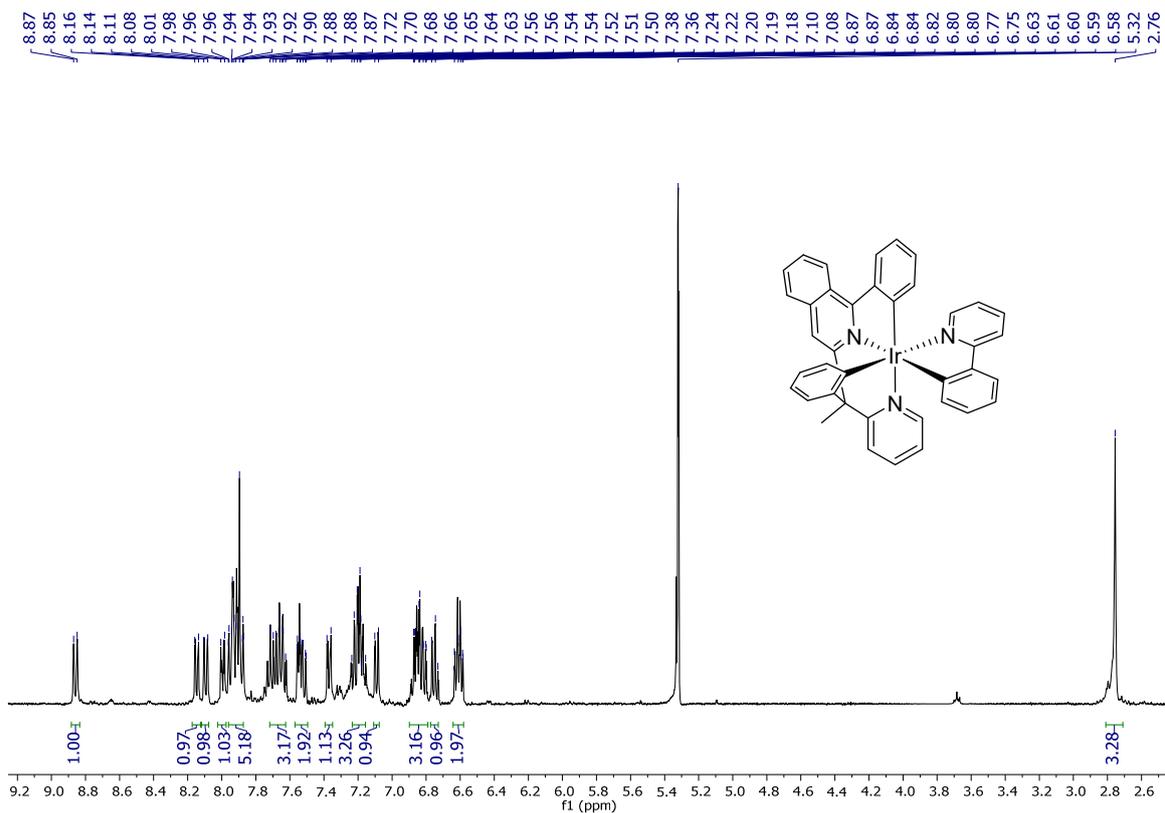


Figura AII.50. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 13a.

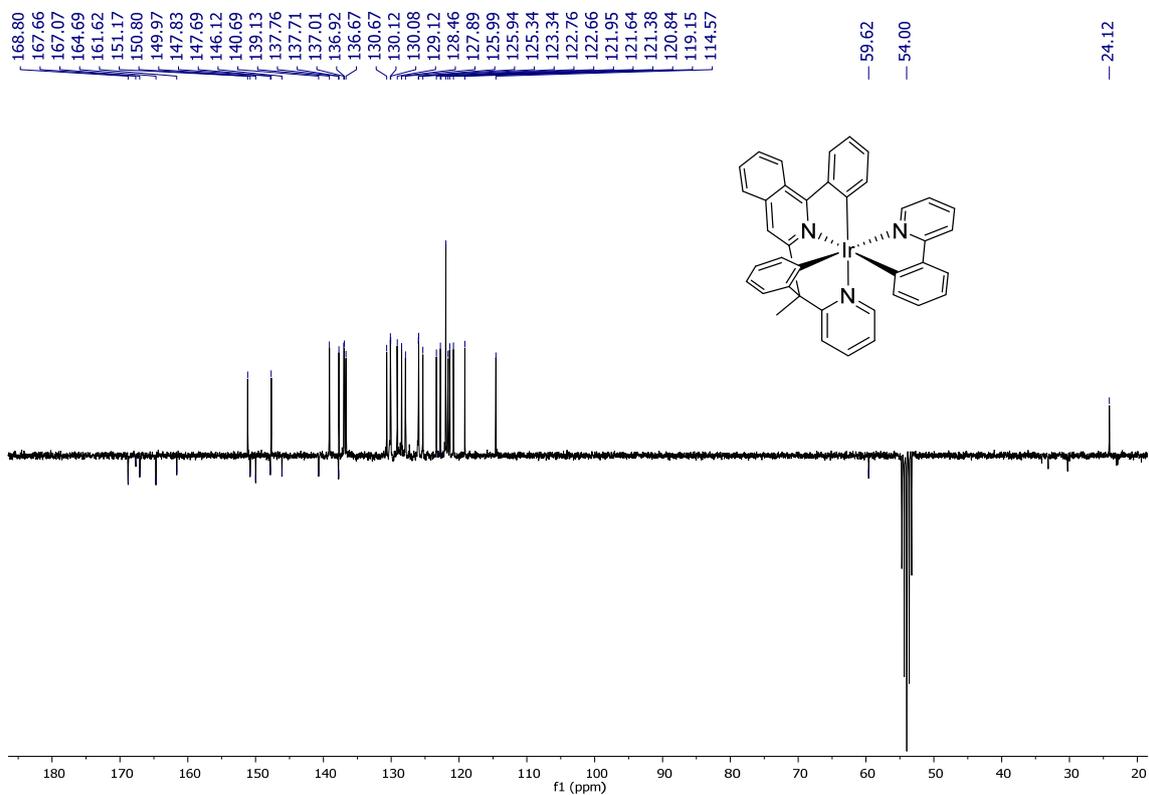


Figura AII.51. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 13a.

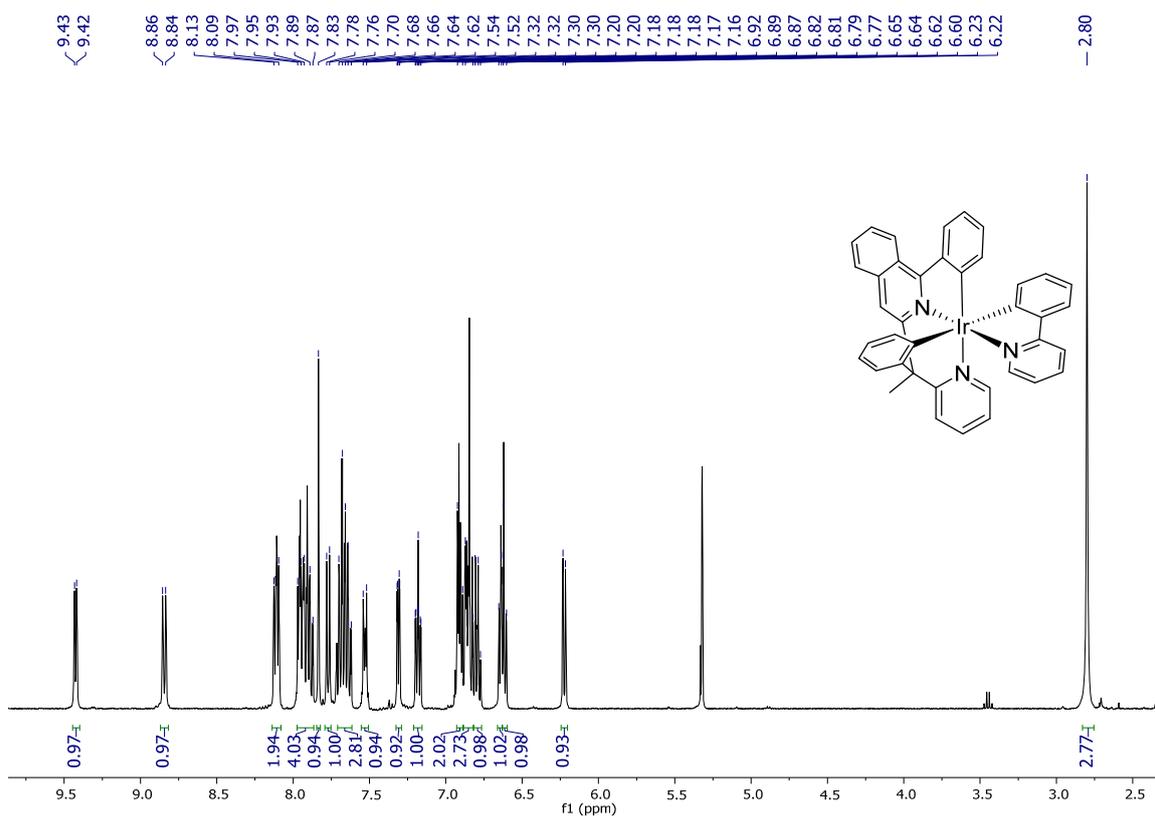


Figura AII.52. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **13b**.

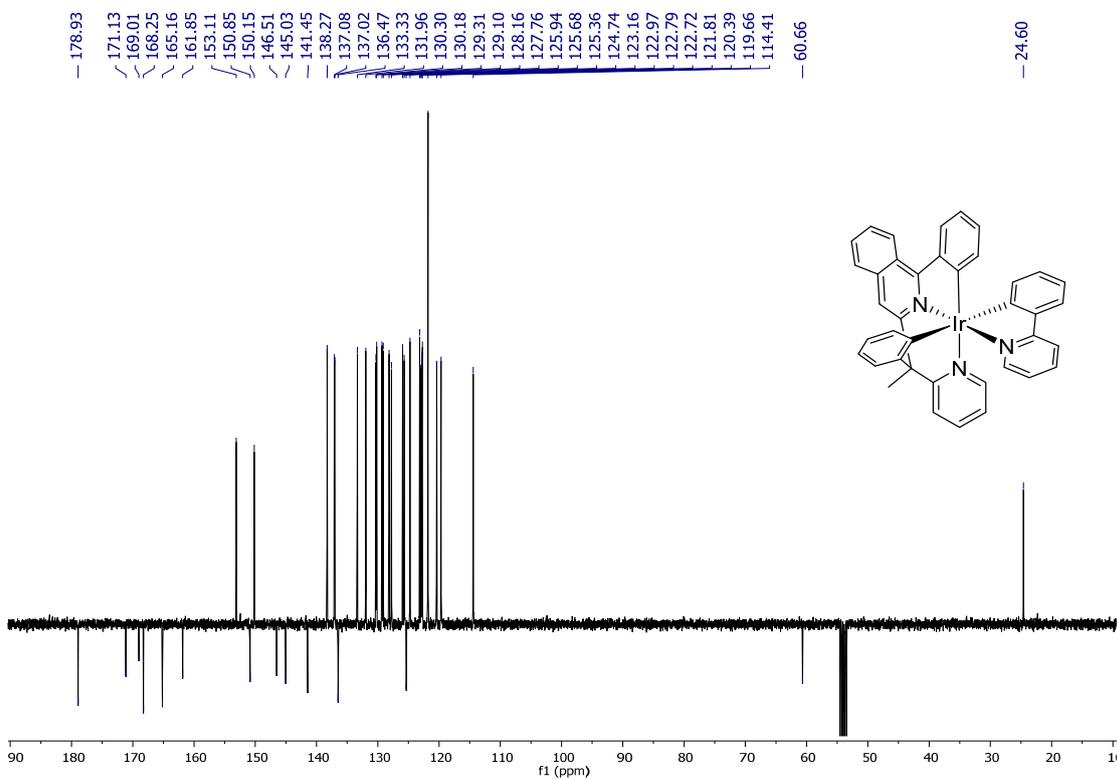


Figura AII.53. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **13b**.

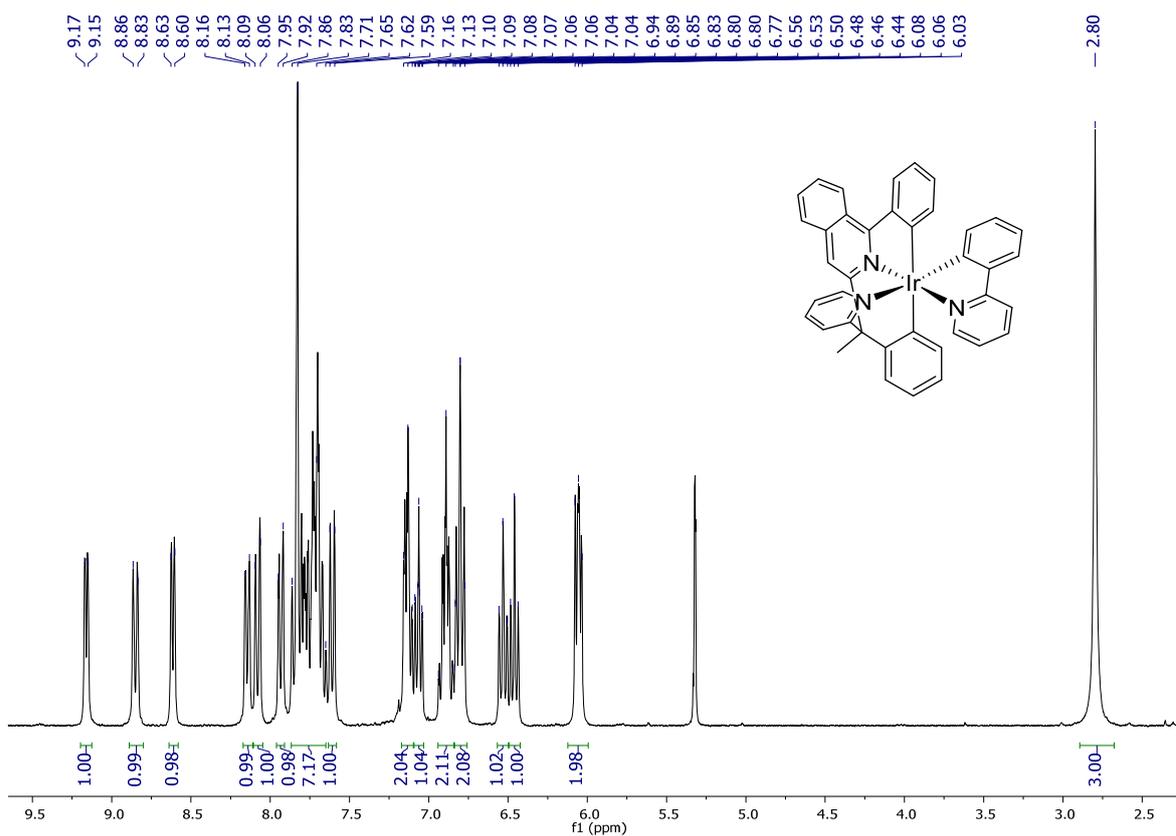


Figura AII.54. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **13c**.

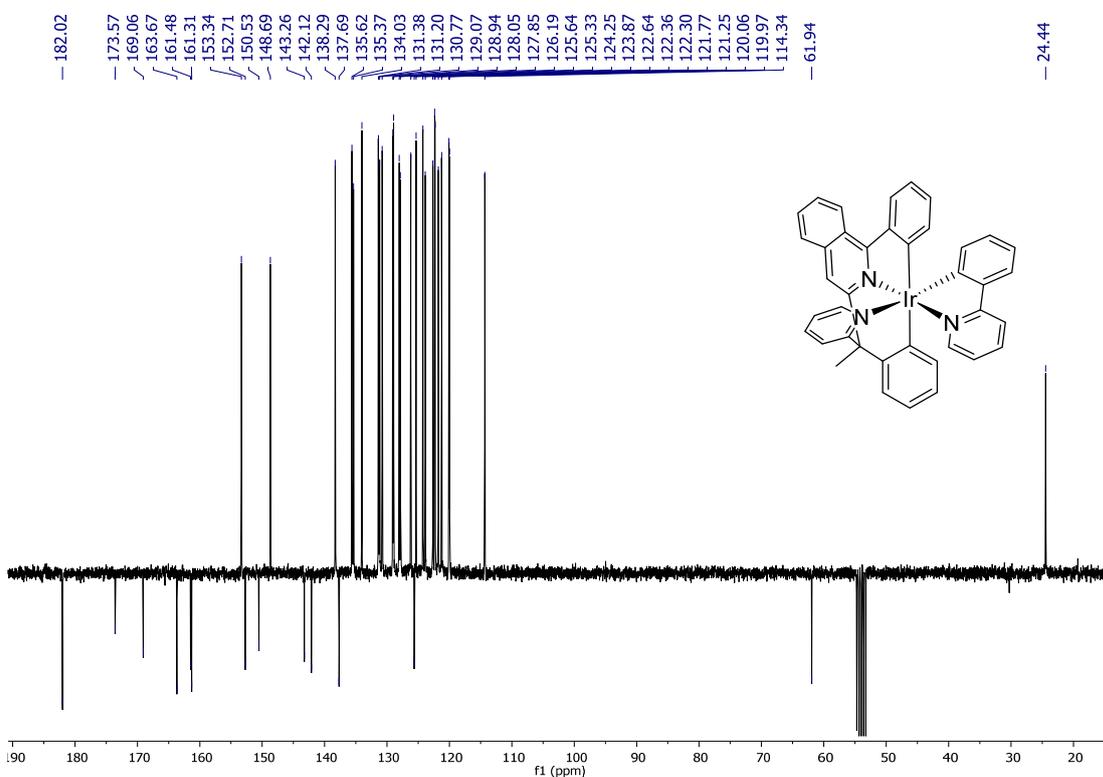


Figura AII.55. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **13c**.



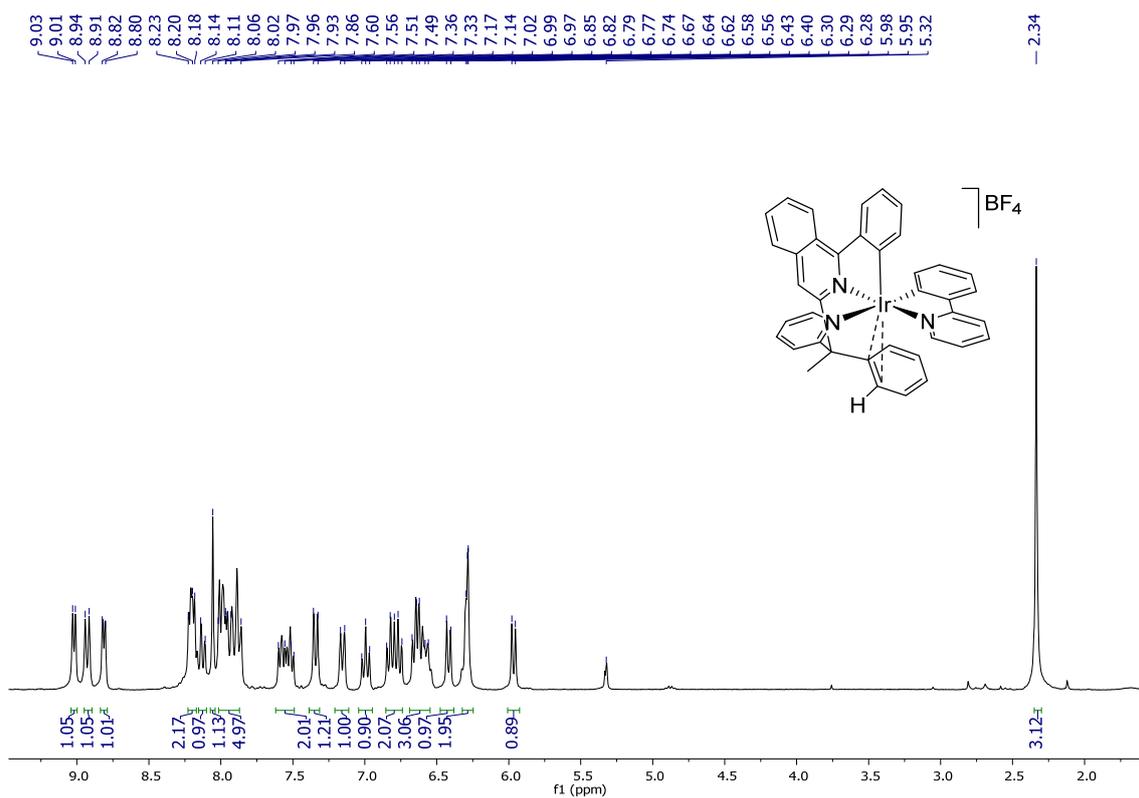


Figura AII.58. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 15.

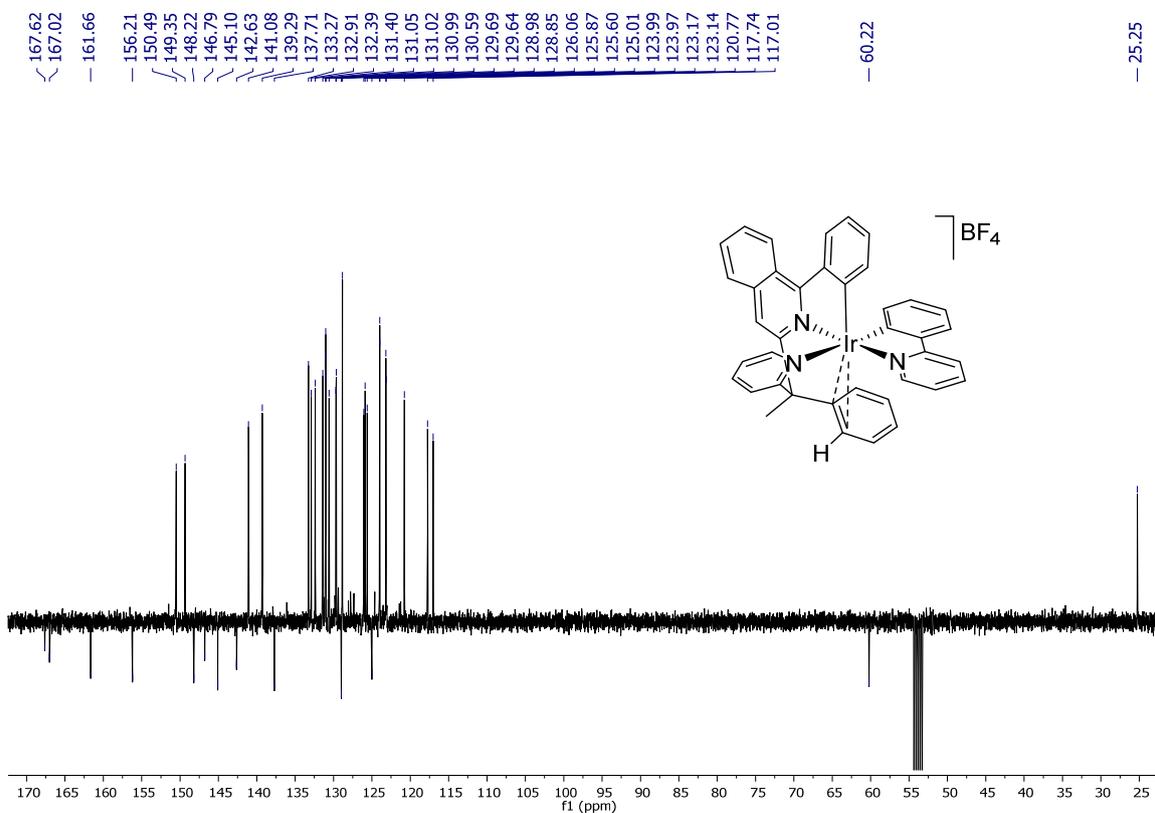


Figura AII.59. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 15.

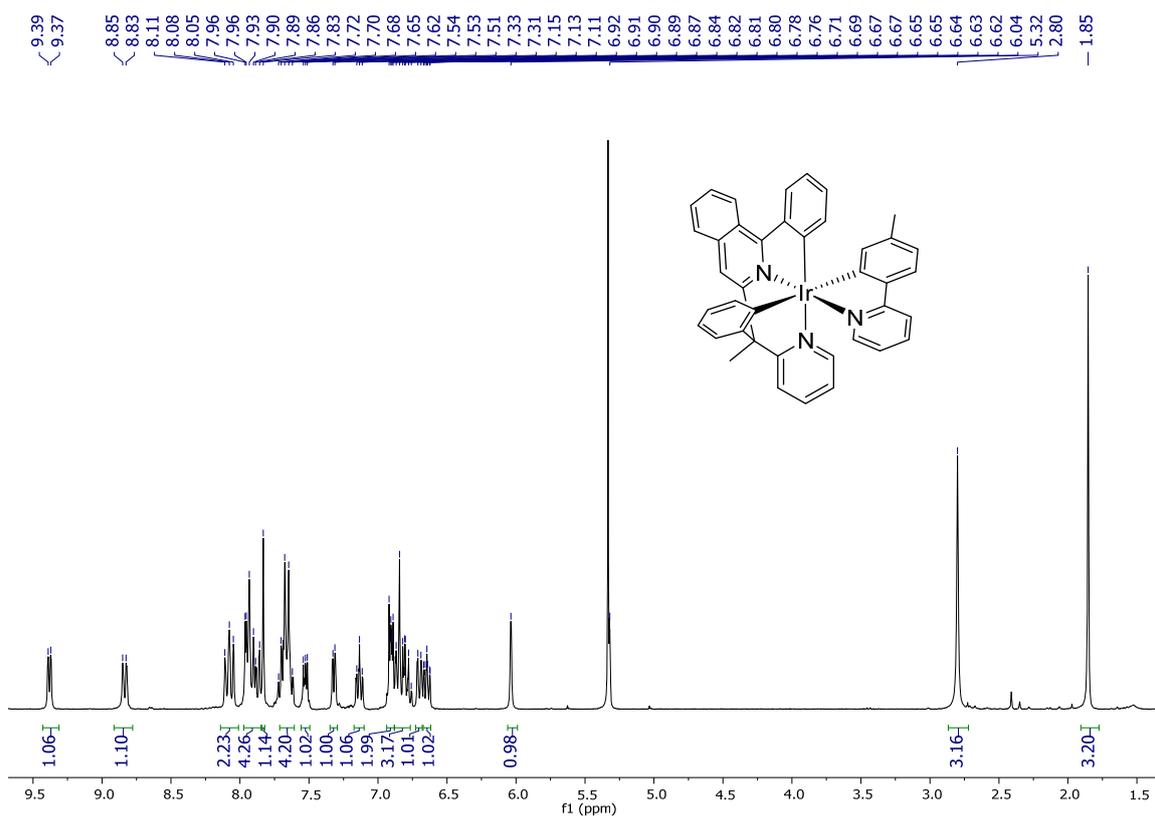


Figura AII.60. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **16b**.

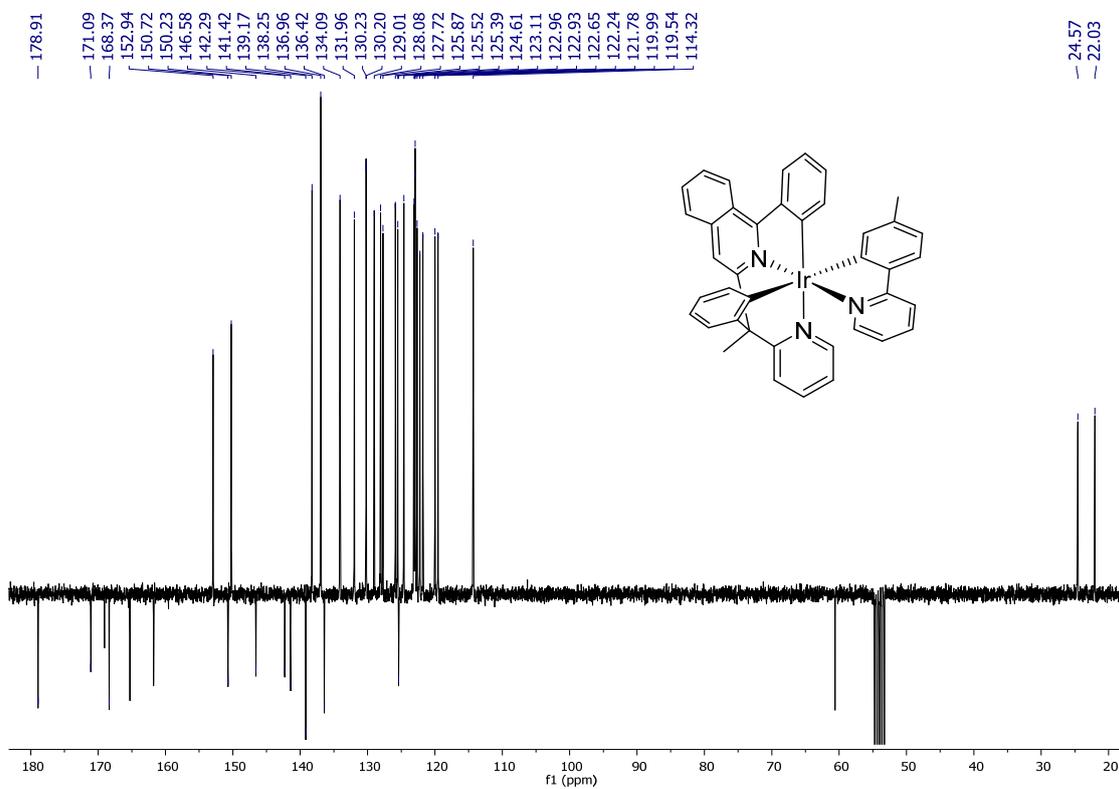


Figura AII.61. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **16b**.

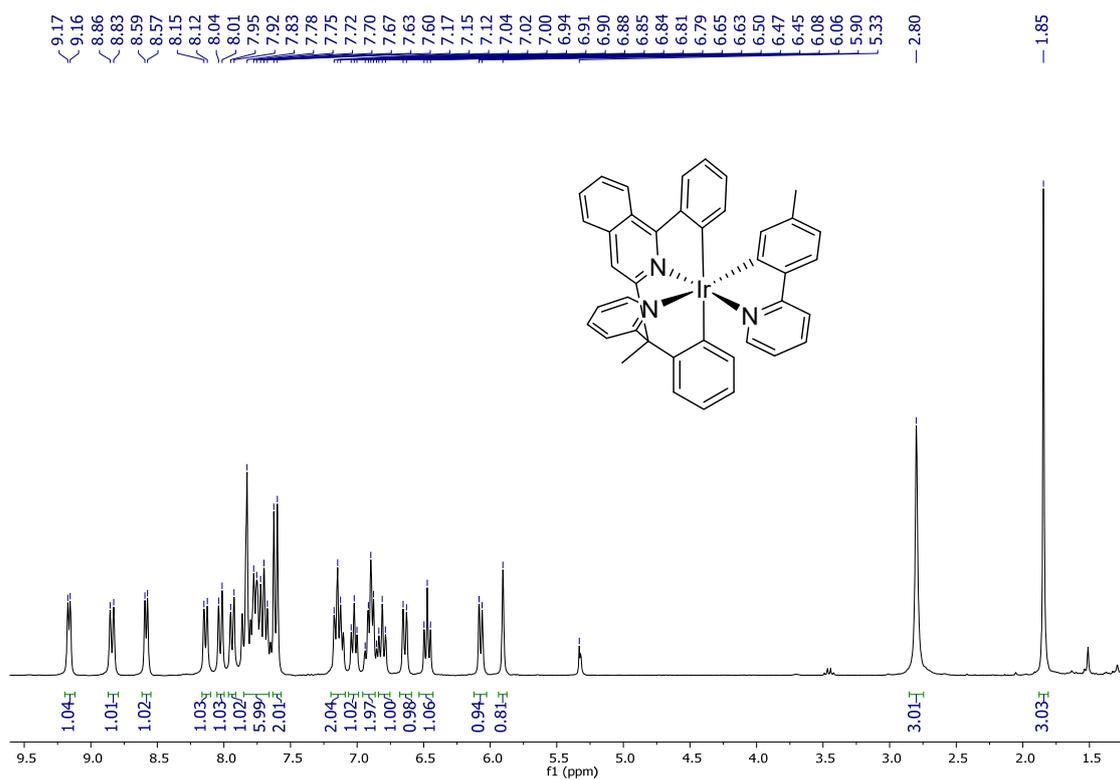


Figura AII.62. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **16c**.

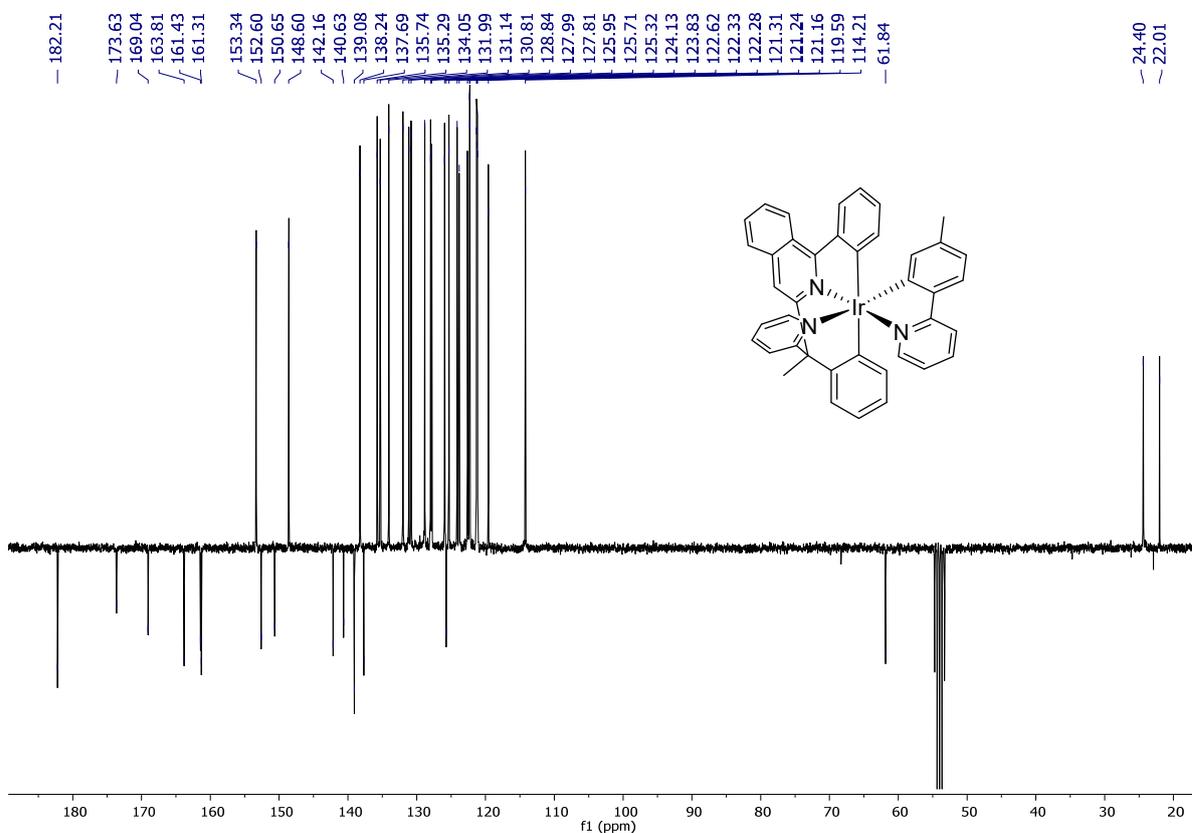


Figura AII.63. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de **16c**.

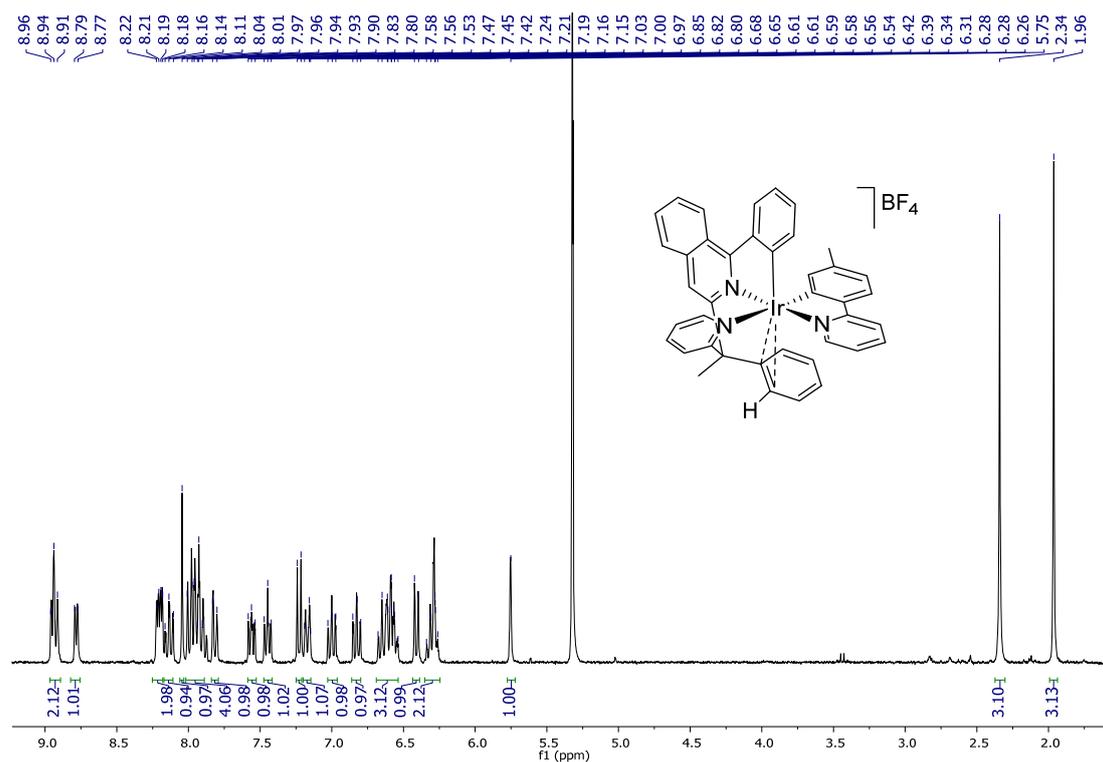


Figura AII.64. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 17.

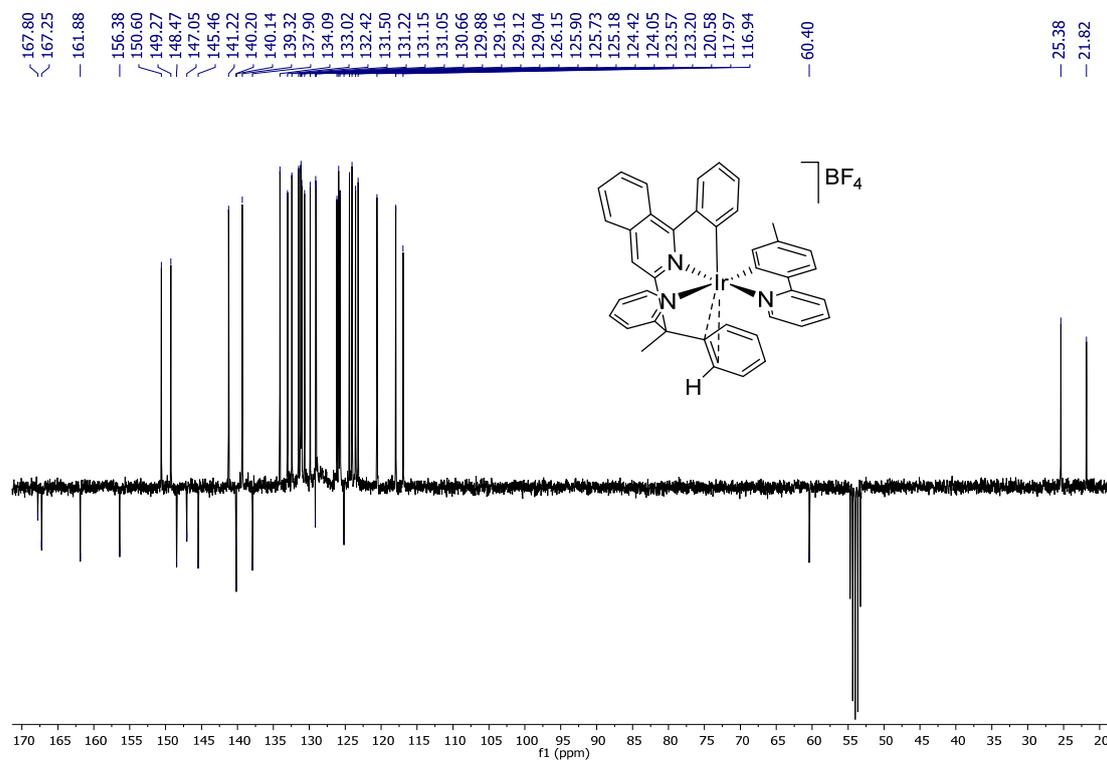


Figura AII.65. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 17.



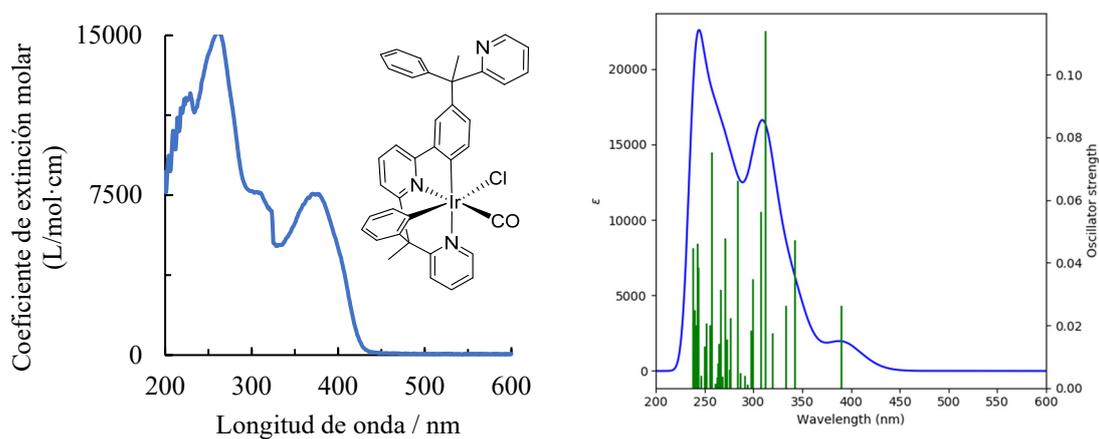
## **Anexo III**

Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos **26** y **27** y espectros de RMN de los compuestos **20–27**

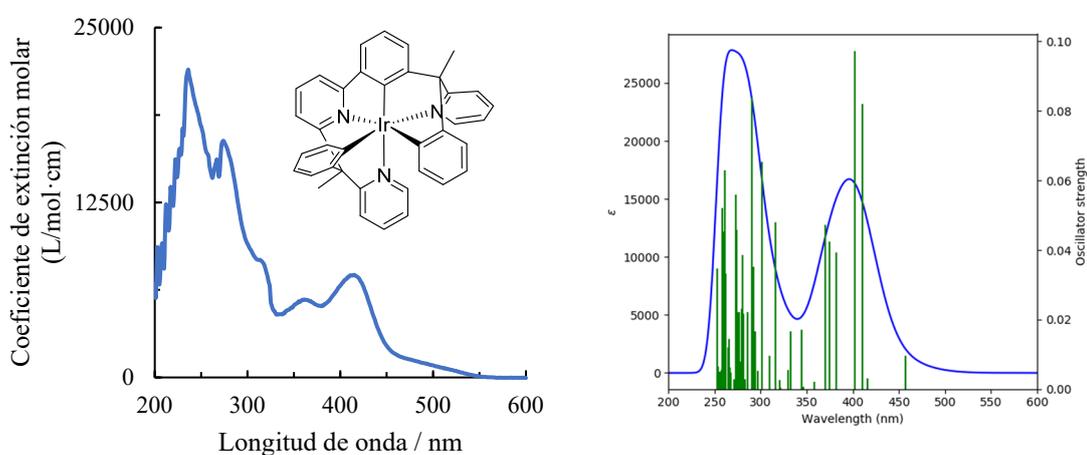


## ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 26 Y 27

### a) Complejo 26



### b) Complejo 27



**Figura AIII.1** Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **26** y **27** observados en 2-MeTHF ( $1 \times 10^{-4}$  M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.

## ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 26 Y 27

En las tablas AIII.1 y AIII.2 se muestran las transiciones seleccionadas de los espectros de UV-Vis calculados, indicando la fuerza del oscilador, la simetría y las principales contribuciones.

**Tabla AIII.1.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **26** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	452	0	T-A	HOMO→LUMO (61), H-1→LUMO (12)	H-2→LUMO (6), HOMO→L+1 (4), H-1→L+1 (2)
2	391	0.0262	S-A	HOMO→LUMO (97)	
7	342	0.0471	S-A	H-1→LUMO (93)	HOMO→L+1 (3)
9	333	0.0263	S-A	HOMO→L+1 (90)	H-1→LUMO (3), H-1→L+1 (2)
13	320	0.0175	S-A	HOMO→L+2 (87)	HOMO→L+5 (3), H-2→LUMO (2)
17	313	0.1140	S-A	H-2→LUMO (45), H-3→LUMO (43)	H-4→LUMO (4)
23	299	0.0348	S-A	H-1→L+1 (76)	HOMO→L+3 (9), H-2→LUMO (3), HOMO→L+1 (2)
35	284	0.0661	S-A	H-1→L+2 (80)	HOMO→L+5 (4)
48	271	0.0476	S-A	H-2→L+1 (54), H-3→L+1 (14), H-4→L+1 (10)	HOMO→L+4 (9)
54	267	0.0312	S-A	H-1→L+3 (39), H-9→LUMO (11)	H-7→L+1 (8), H-5→L+1 (6), H-2→L+2 (6), H-1→L+5 (6), H-11→LUMO (5), H-3→L+2 (3)

**Tabla AIII.2.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **27** en THF.

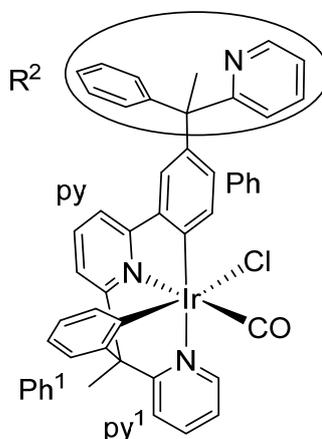
No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	499	0	T-A	HOMO→LUMO (83)	HOMO→LUMO+2 (6)
2	457	0.0095	S-A	HOMO→LUMO (97)	
7	411	0.0819	S-A	H-1→LUMO (86)	HOMO→L+1 (9), HOMO→L+2 (2)
9	402	0.0973	S-A	HOMO→L+1 (72), H-1→LUMO (10)	HOMO→L+2 (8), H- 1→L+1 (4), H-1→L+2 (3)
12	382	0.0392	S-A	H-1→L+1 (91)	H-1→LUMO (2), HOMO→L+1 (2)
14	375	0.0424	S-A	HOMO→L+3 (76), H-1→L+2 (18)	
15	370	0.0473	S-A	H-1→L+2 (73), HOMO→L+3 (20)	
53	290	0.0837	S-A	H-3→L+2 (62), H-2→L+2 (19)	HOMO→L+7 (4), H- 3→L+3 (4), H-4→L+2 (3)
79	273	0.0560	S-A	H-5→L+2 (28), H-5→L+1 (21), HOMO→L+8 (15), H- 6→L+2 (12)	H-7→L+1 (6), H-3→L+3 (3), H-6→L+1 (2)
87	267	0.0061	S-A	H-7→L+1 (72)	H-7→L+2 (9), H-6→L+1 (3), H-5→L+2 (2), H- 1→L+7 (2), HOMO→L+9 (2)
94	260	0.0290	S-A	H-7→L+2 (41), H-1→L+8 (20)	H-7→L+1 (4), H-6→L+2 (4), H-6→L+3 (4), H- 4→L+3 (4), H-1→L+7 (4)

## ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 26 y 27

Las tablas AIII.3 y AIII.4 contienen la energía de los orbitales moleculares de **26** y **27** así como su composición, mientras que los orbitales se encuentran representados en las figuras AIII.2 y AIII.3. La figura AIII.4 muestra la distribución de la densidad de spin para el estado T<sub>1</sub>.

**Tabla AIII.3.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **26**.

OM	eV	Iridio	py	Ph	Ph <sup>1</sup>	py <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-CH <sub>3</sub>	CO	Cl
L+9	0.08	2	0	3	3	0	91	0	0	0
L+8	-0.03	29	2	8	34	5	10	0	12	0
L+7	-0.17	2	1	2	1	1	94	0	1	0
L+6	-0.26	34	4	2	11	7	2	0	41	0
L+5	-0.36	30	6	2	5	11	2	0	40	3
L+4	-0.56	1	6	3	2	1	87	0	1	0
L+3	-0.73	5	8	2	12	62	4	1	6	0
L+2	-1.08	3	56	11	2	22	2	1	3	0
L+1	-1.30	2	14	9	1	70	1	1	0	0
LUMO	-1.74	5	57	17	0	11	1	1	5	2
HOMO	-5.64	29	6	41	13	1	6	0	0	3
H-1	-6.05	12	10	22	36	1	3	0	1	15
H-2	-6.32	2	15	47	8	0	25	0	0	3
H-3	-6.47	18	1	3	2	0	28	0	2	45
H-4	-6.58	3	1	14	4	0	56	0	0	21
H-5	-6.62	1	2	1	84	5	3	1	0	2
H-6	-6.68	0	1	3	2	0	93	0	0	1
H-7	-6.71	8	6	3	23	8	0	0	2	50
H-8	-6.82	0	2	2	1	0	93	0	0	2
H-9	-6.85	1	0	4	2	0	87	0	0	5



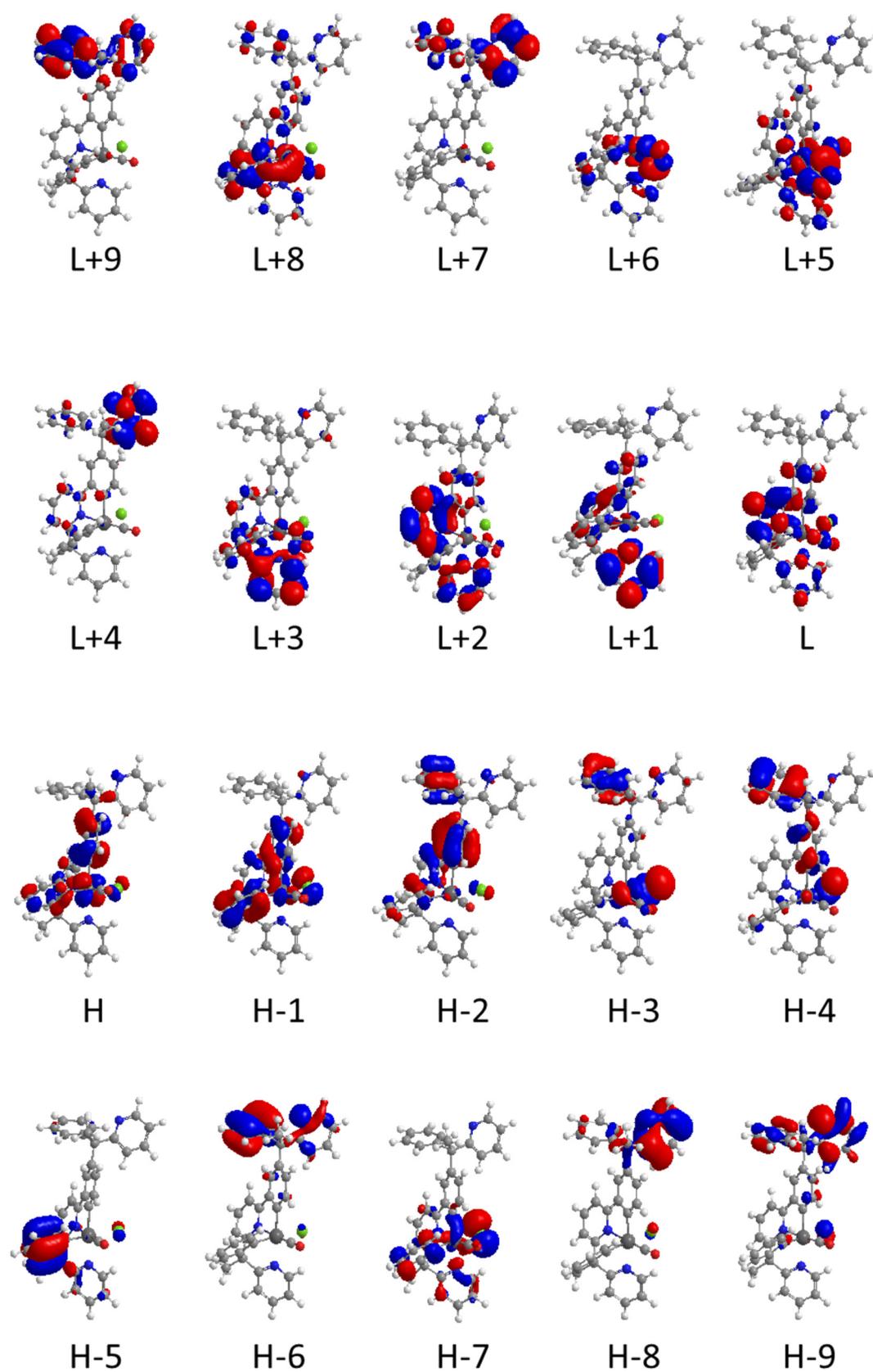
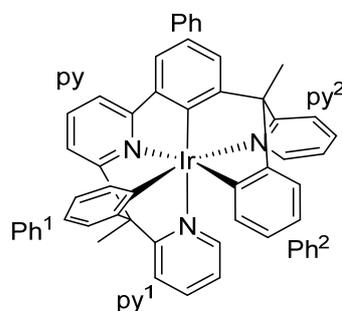
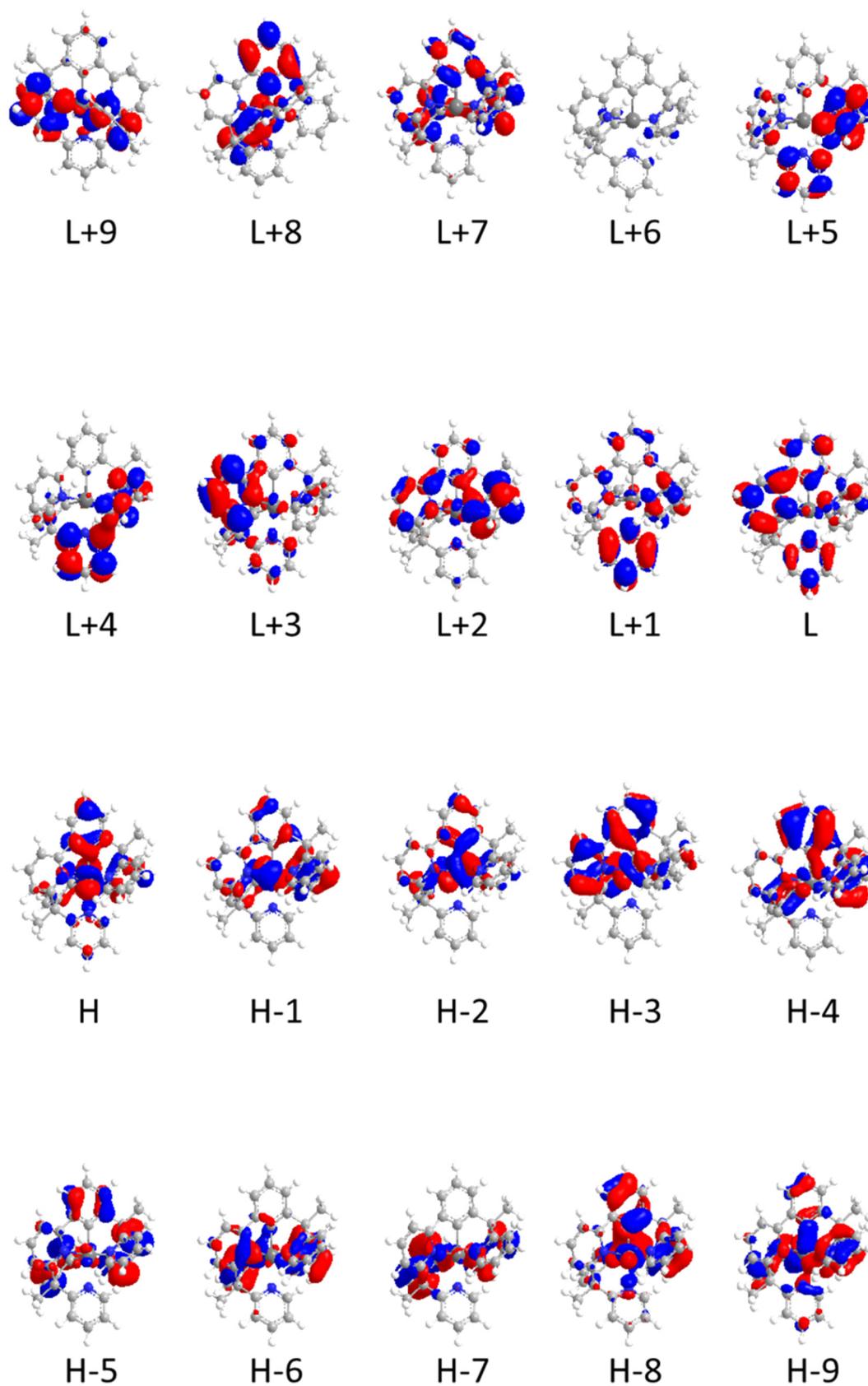


Figura AIII.2. Orbitales moleculares del complejo **26** (valor de contorno 0.03 a.u.).

**Tabla AIII.4.** Composición de los orbitales moleculares de **27**.

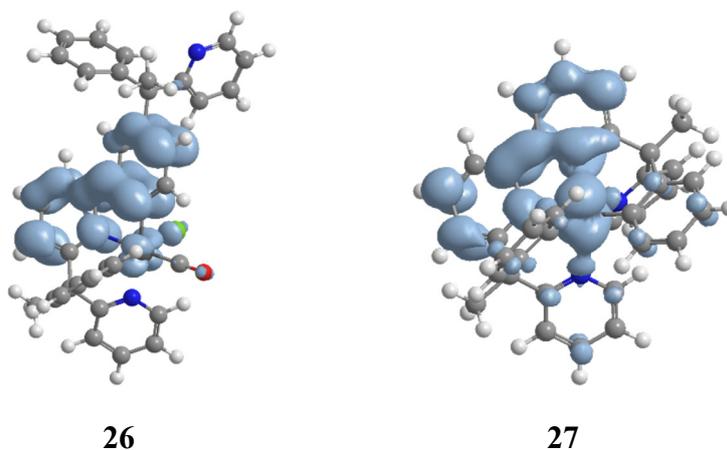
OM	eV	Iridio	Ph	py	Ph <sup>1</sup>	py <sup>1</sup>	Ph <sup>2</sup>	py <sup>2</sup>	C-Me
L+9	0.73	7	3	3	36	1	47	1	2
L+8	0.45	6	46	3	35	2	1	6	1
L+7	0.34	5	20	5	30	2	35	2	1
L+6	0.17	95	0	0	2	0	2	1	0
L+5	-0.3	3	2	6	4	28	7	50	1
L+4	-0.6	3	1	3	3	59	1	29	1
L+3	-0.72	4	8	67	5	9	1	6	1
L+2	-1	5	10	17	1	4	1	61	1
L+1	-1.04	3	8	7	1	62	1	17	1
LUMO	-1.29	3	17	45	1	20	2	12	1
HOMO	-4.75	46	21	4	8	6	14	1	0
H-1	-4.99	45	10	6	13	1	22	3	0
H-2	-5.71	52	15	5	17	1	8	2	0
H-3	-5.87	25	27	19	18	1	9	1	0
H-4	-5.99	11	37	5	15	1	26	3	1
H-5	-6.08	3	13	5	27	1	47	2	1
H-6	-6.16	10	4	14	28	2	35	6	1
H-7	-6.3	4	2	5	58	2	25	3	1
H-8	-6.79	19	32	4	7	6	28	2	2
H-9	-6.9	23	12	5	25	8	9	17	1





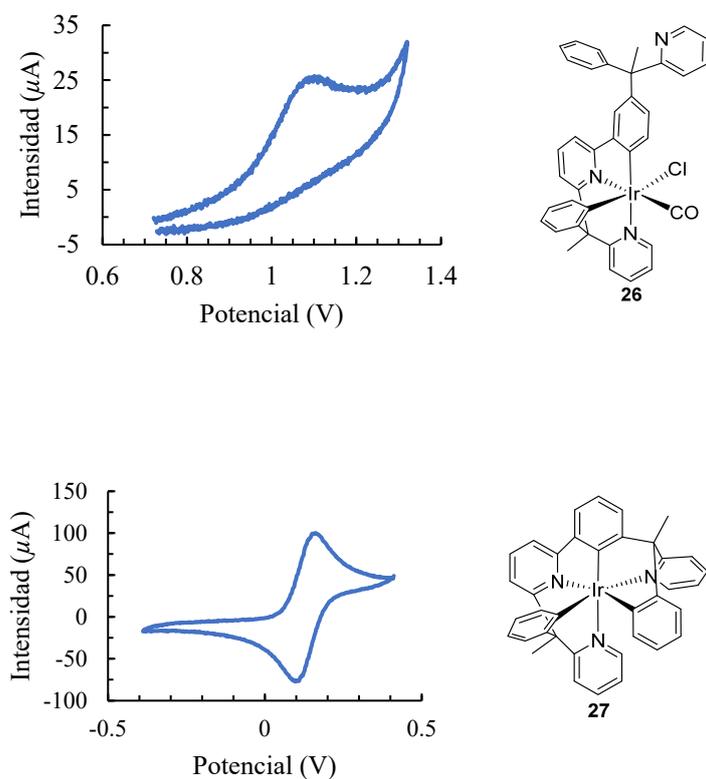
**Figura AIII.3.** Orbitales moleculares del complejo **27** (valor de contorno 0.03 a.u.).

### DENSIDAD DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 26 Y 27



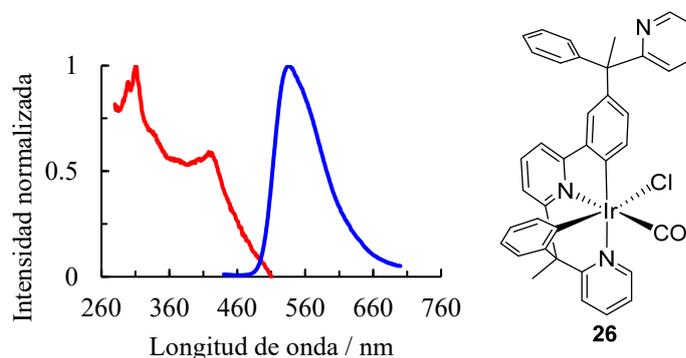
**Figura AIII.4.** Densidades de espín de los tripletes  $T_1$  optimizados los complejos **26** y **27** (valor de contorno 0.03).

### VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 26 Y 27

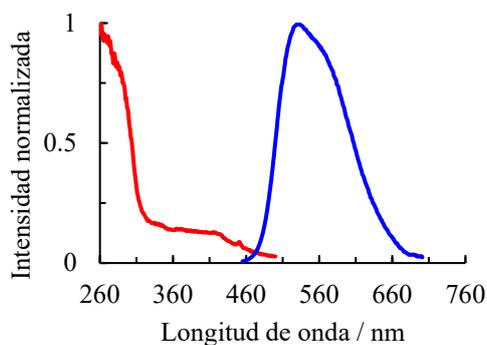


**Figura AIII.5.** Voltamogramas cíclicos de los complejos **26** y **27** en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M) utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

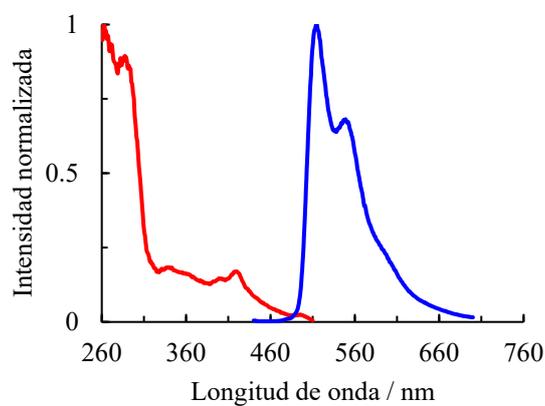
## ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 26 Y 27



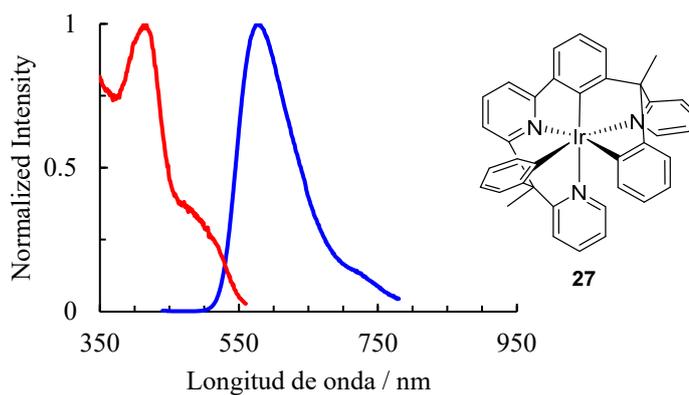
**Figura AIII.6.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **26** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.



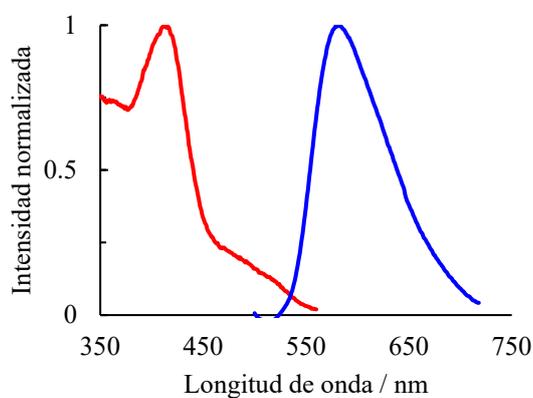
**Figura AIII.7.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **26** en 2-MeTHF (10<sup>-5</sup> M) a 298 K.



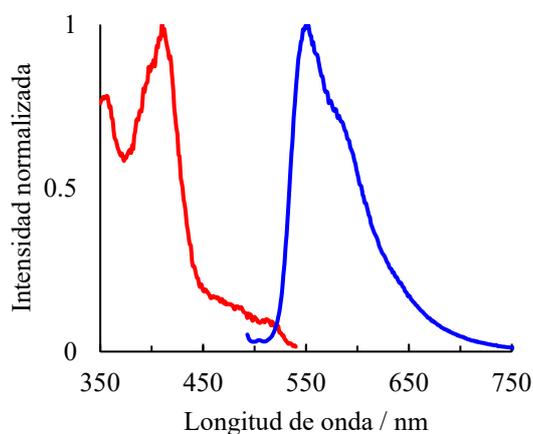
**Figura AIII.8.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **26** en 2-MeTHF (10<sup>-5</sup> M) a 77 K.



**Figura AIII.9.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **27** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

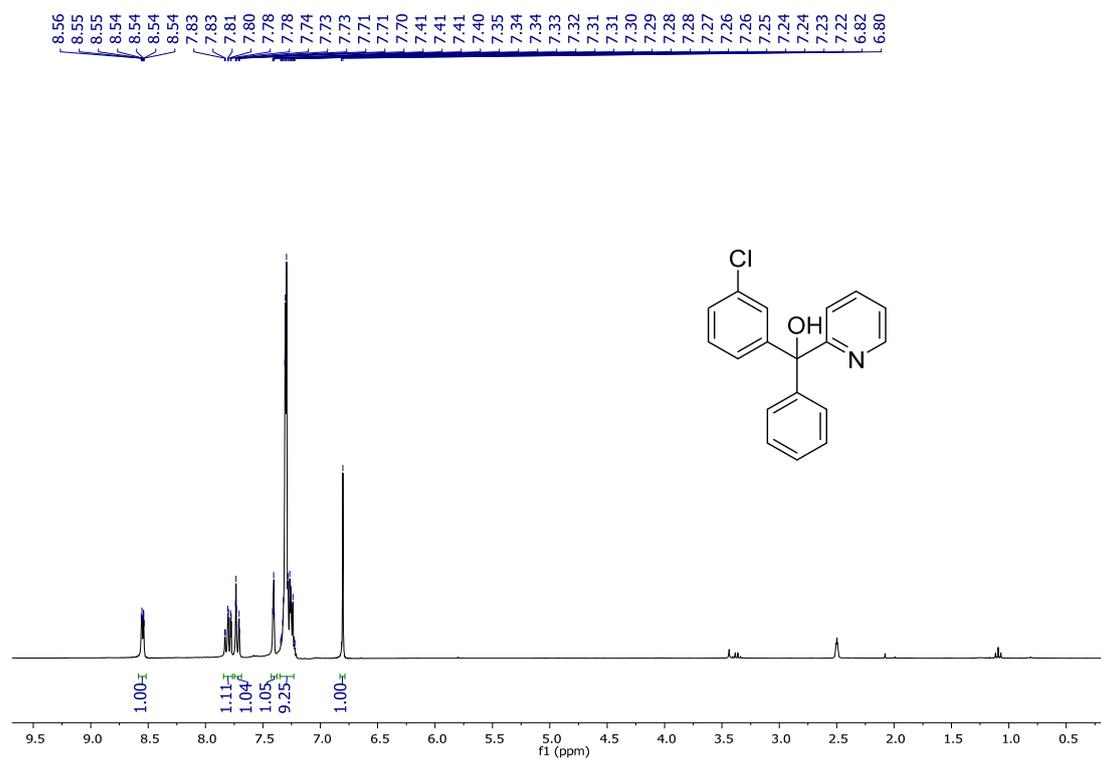
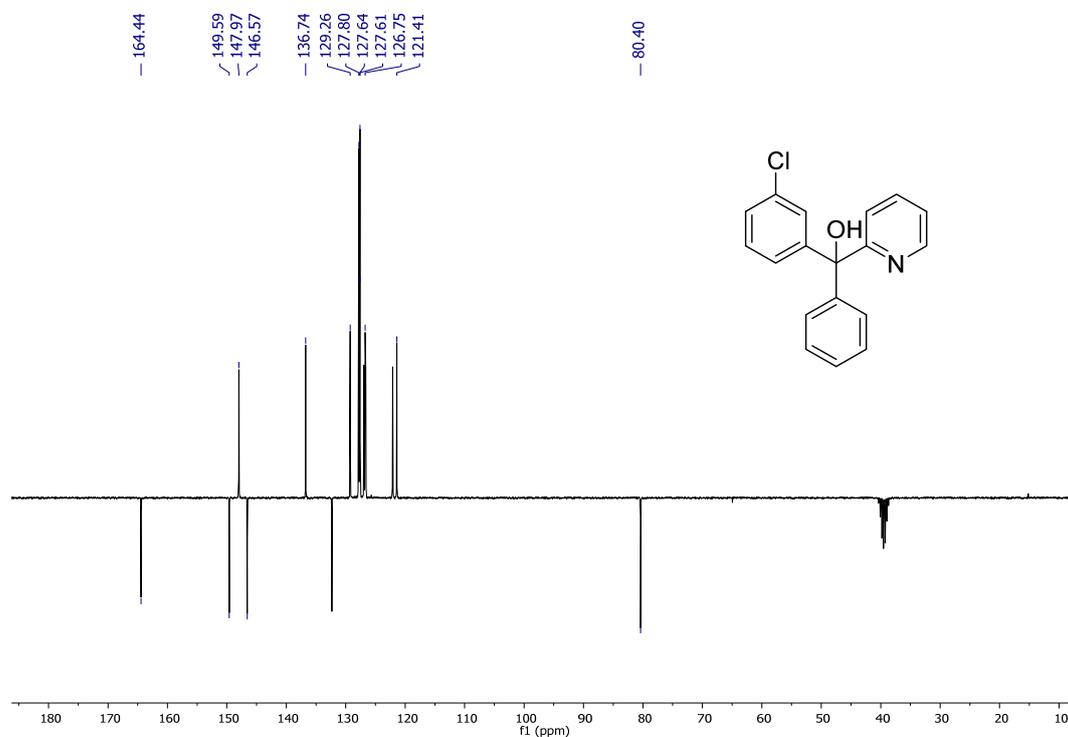


**Figura AIII.10.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **27** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 298 K.



**Figura AIII. 11.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **27** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 77 K.

## ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPUESTOS 20-27

Figura AIII.12. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) de 20.Figura AIII.13. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 20.

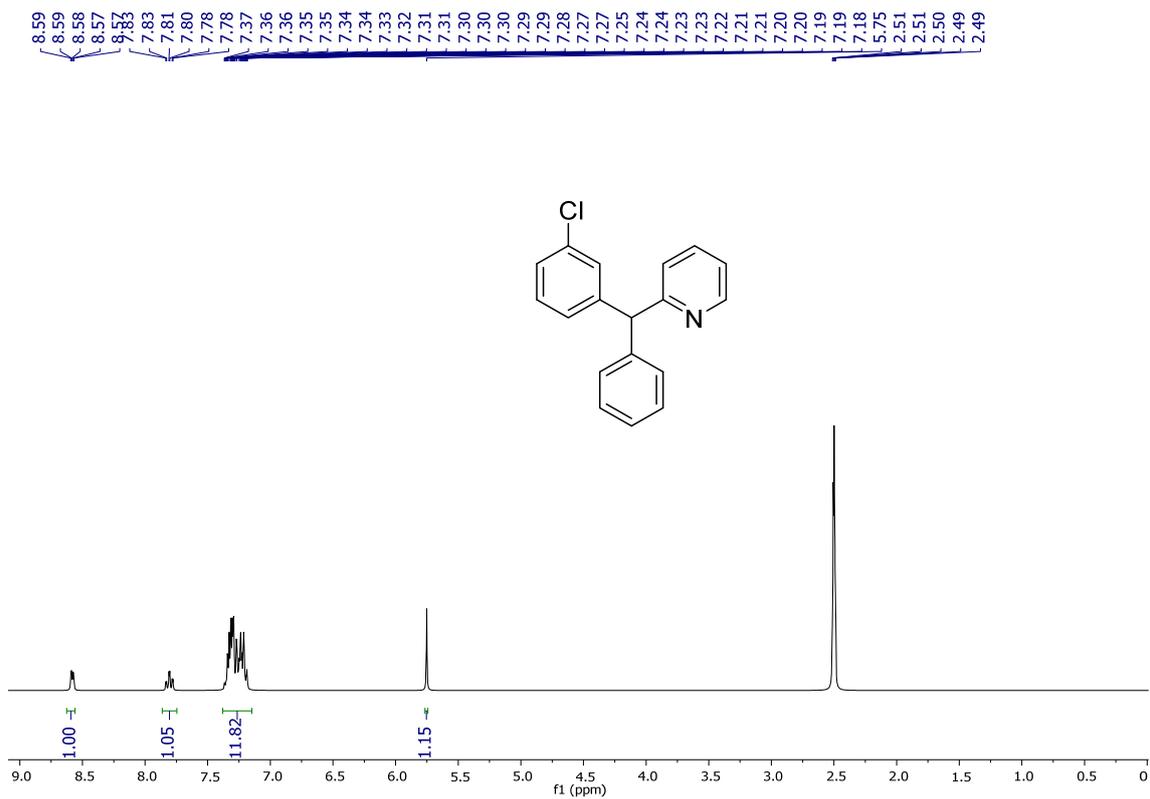


Figura AIII.14. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) de 21.

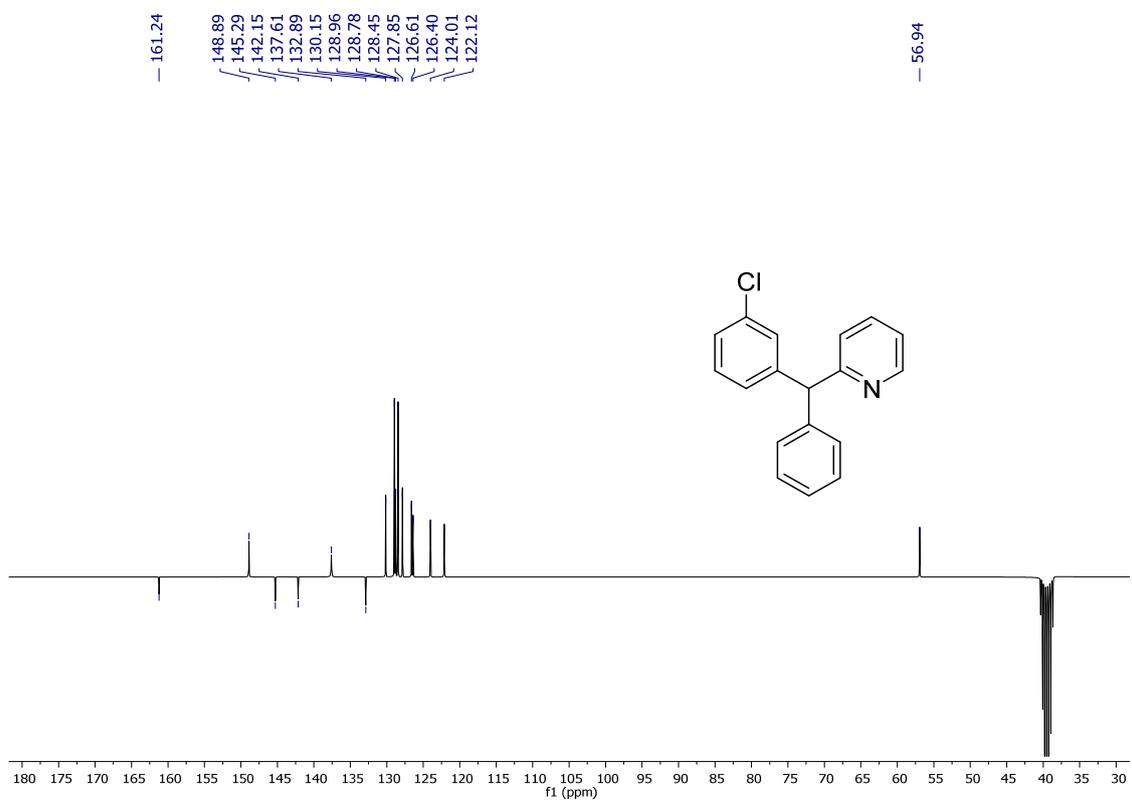


Figura AIII.15. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, DMSO- $d_6$ ) 21.

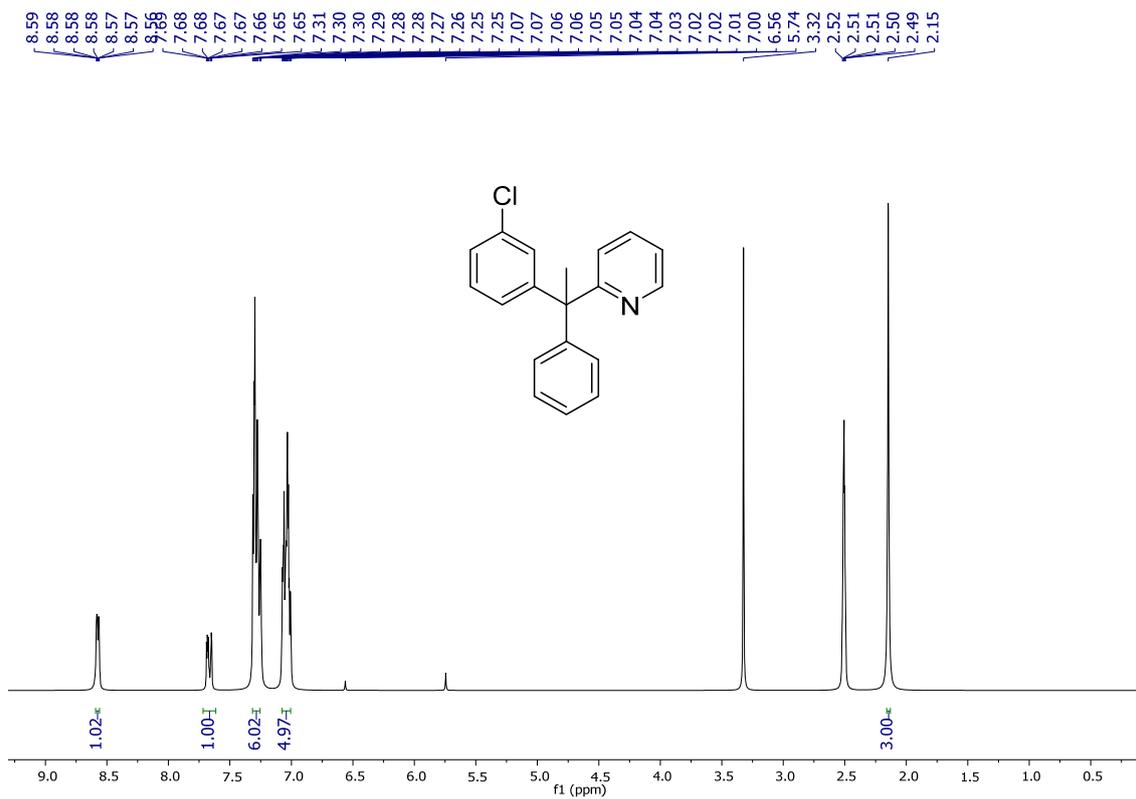


Figura AIII.16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) de 22.

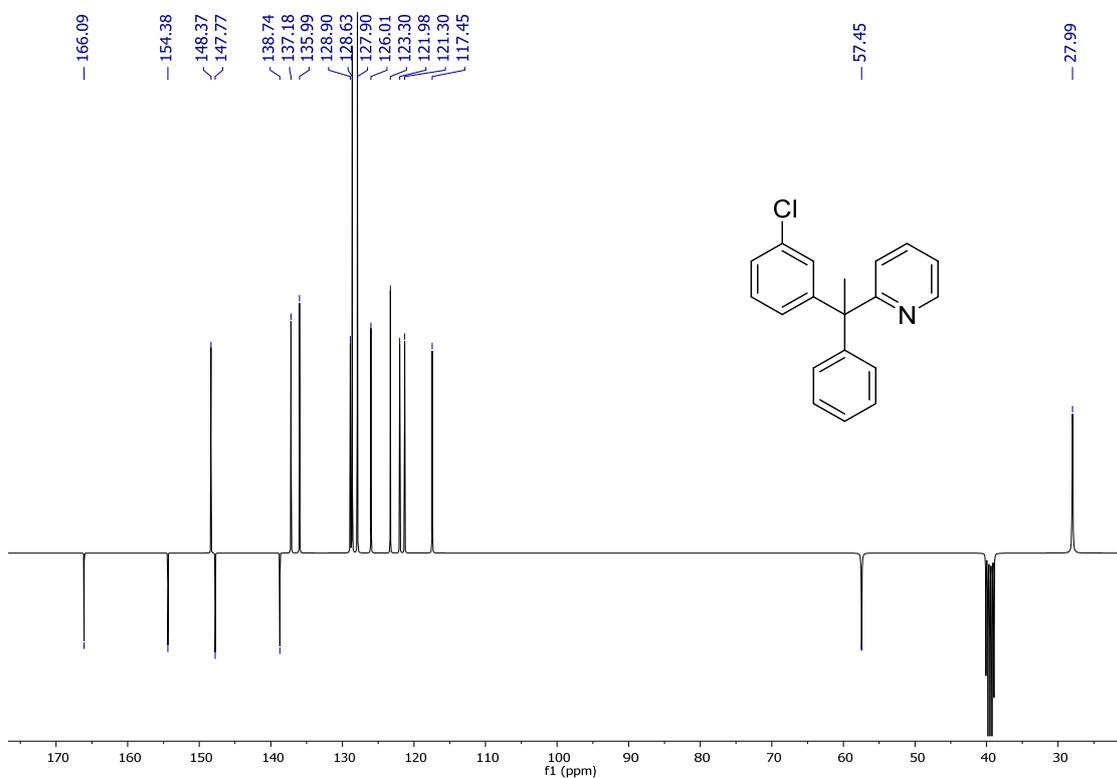


Figura AIII.17. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 22.

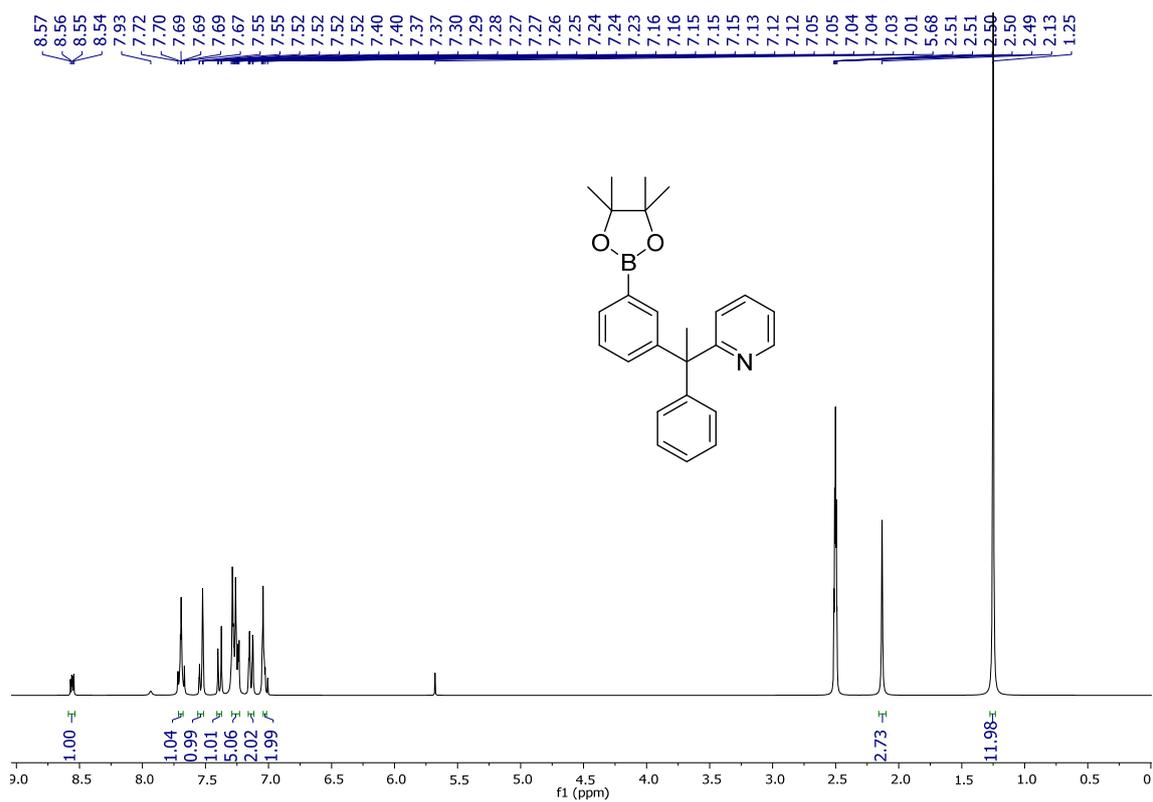


Figura AIII.18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) de 23.

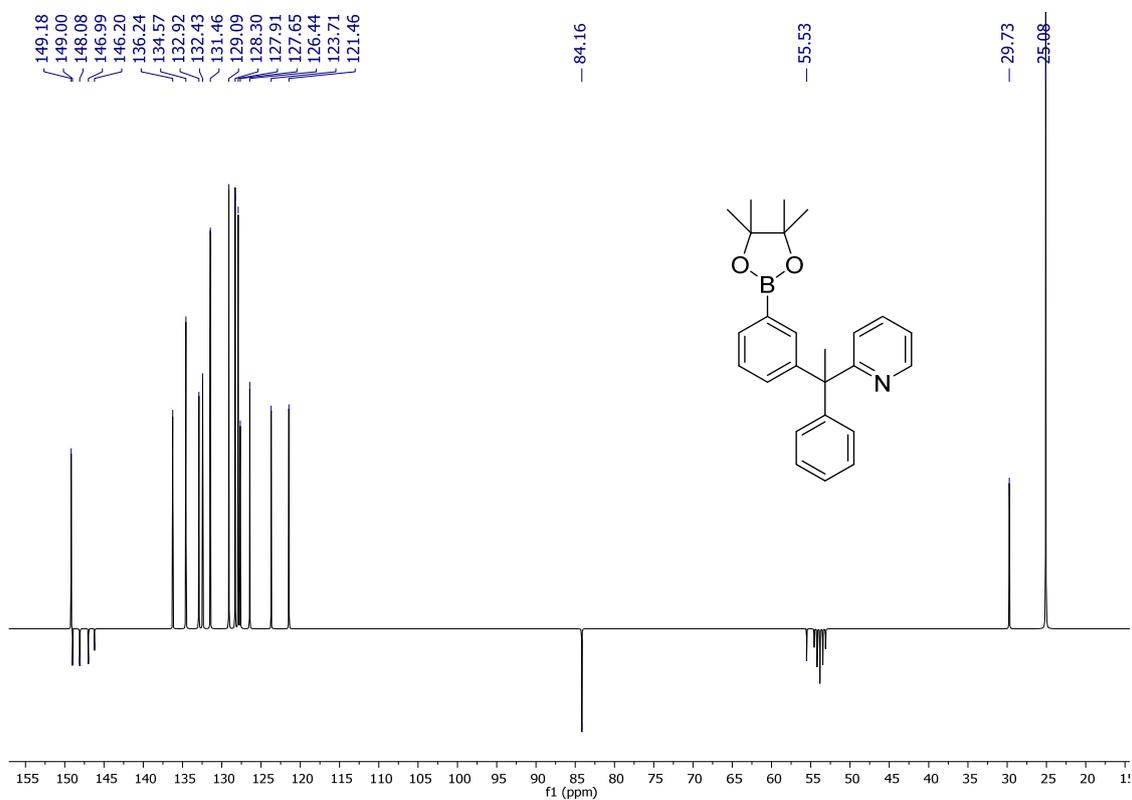


Figura AIII.19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 23.

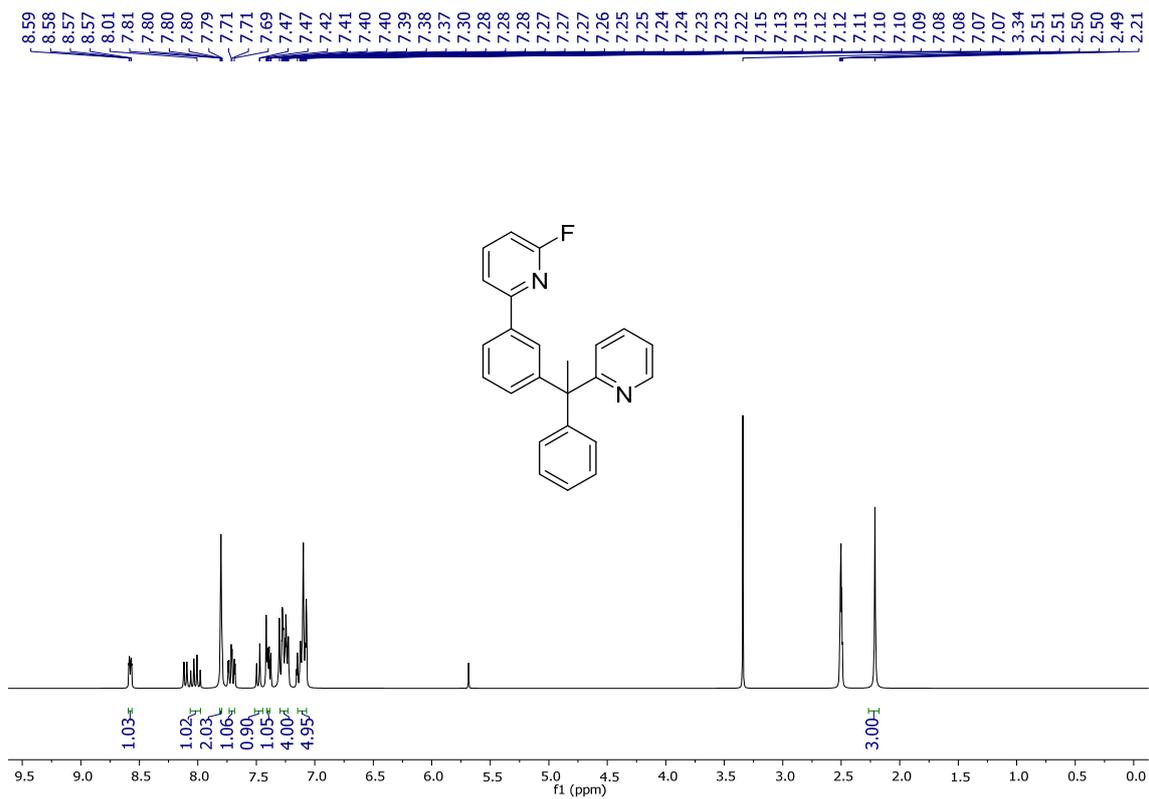


Figura AIII.20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) de 24.

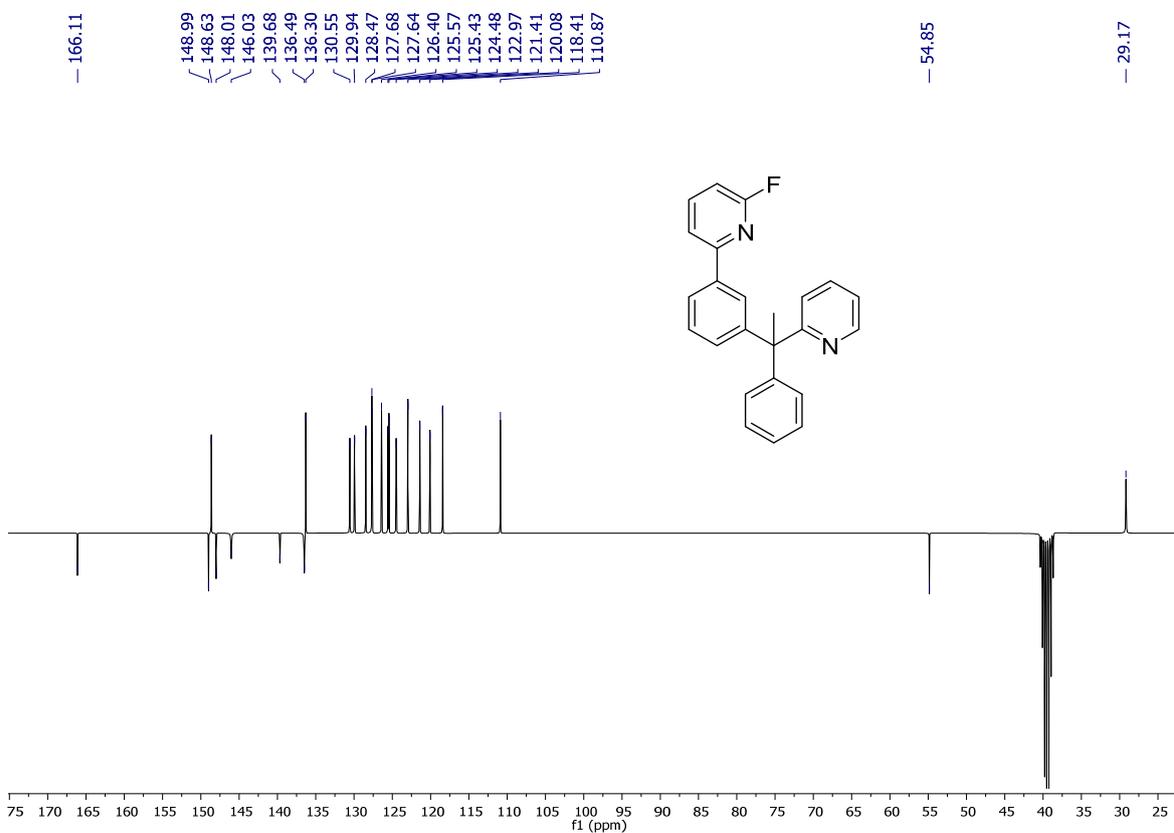


Figura AIII.21. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, DMSO- $d_6$ ) 24.

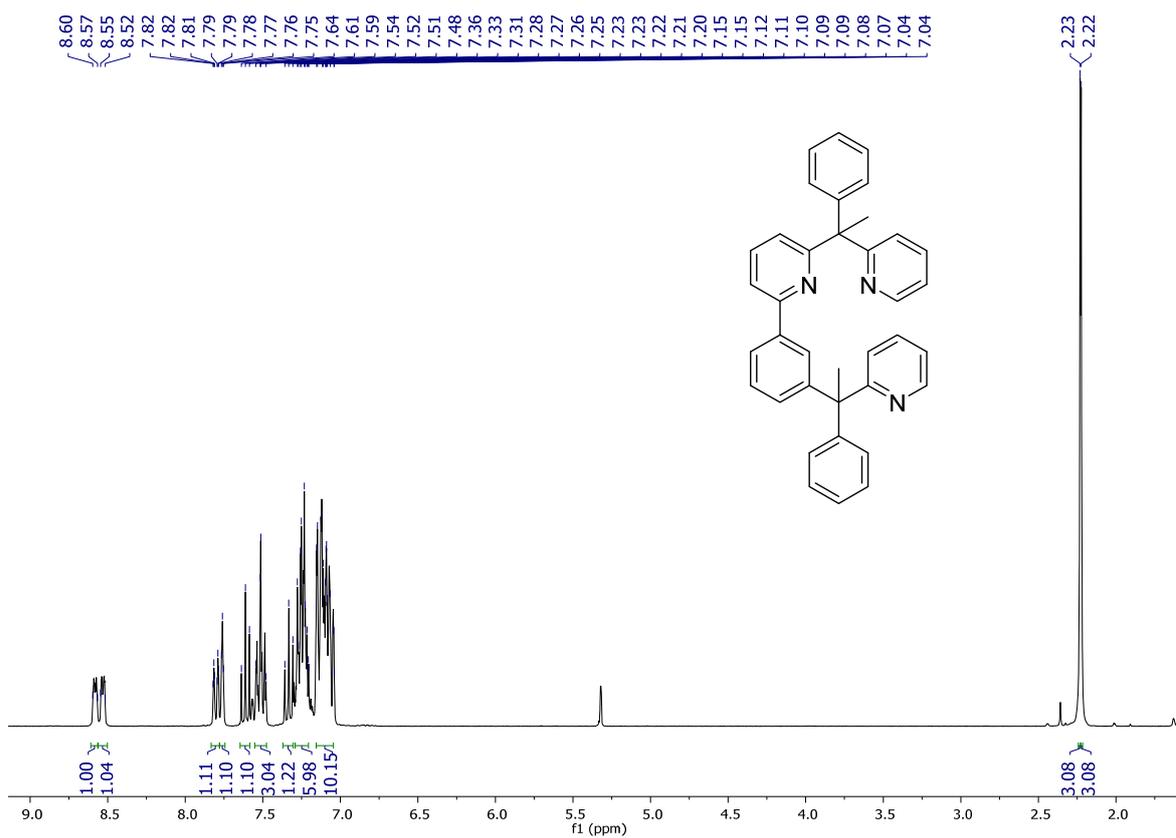


Figura AIII.22. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 25.

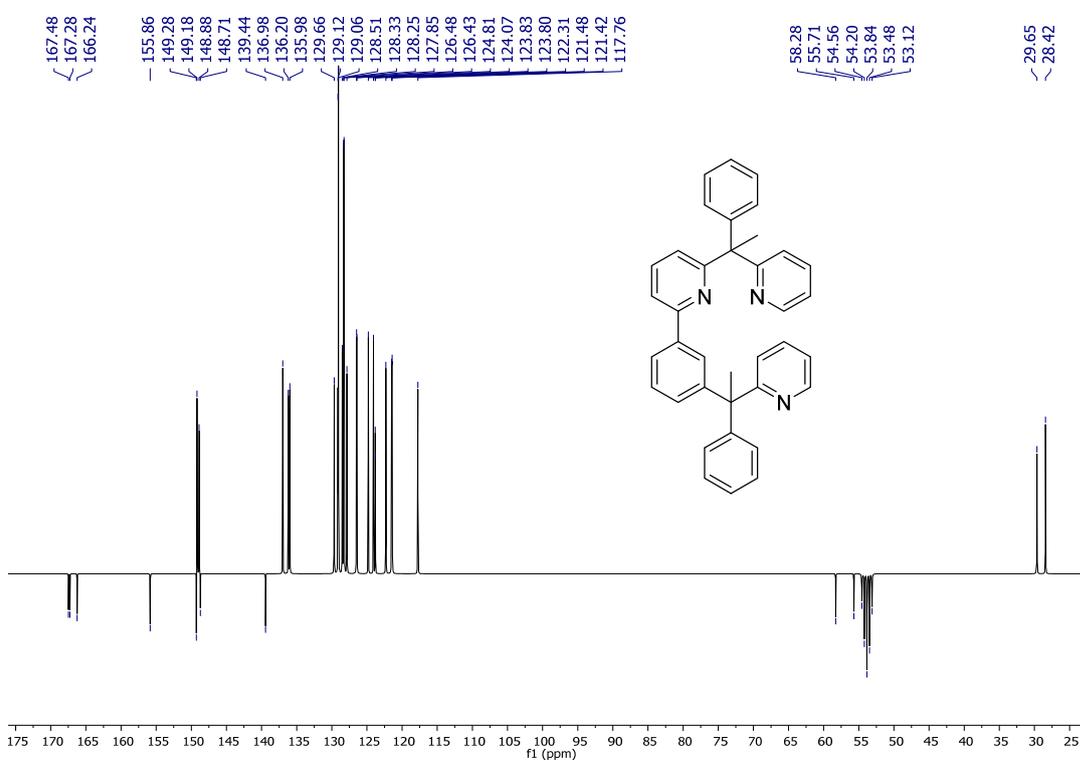


Figura AIII.23. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 25.



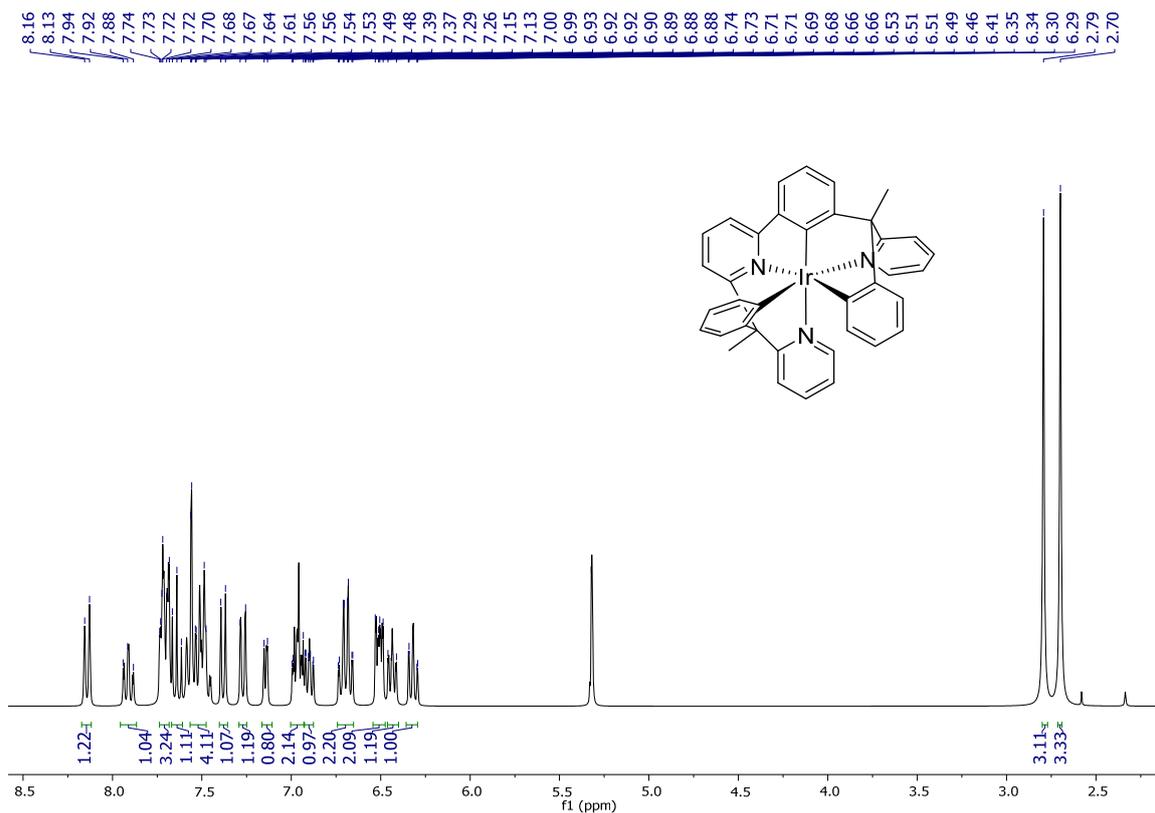


Figura AIII.26. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 27.

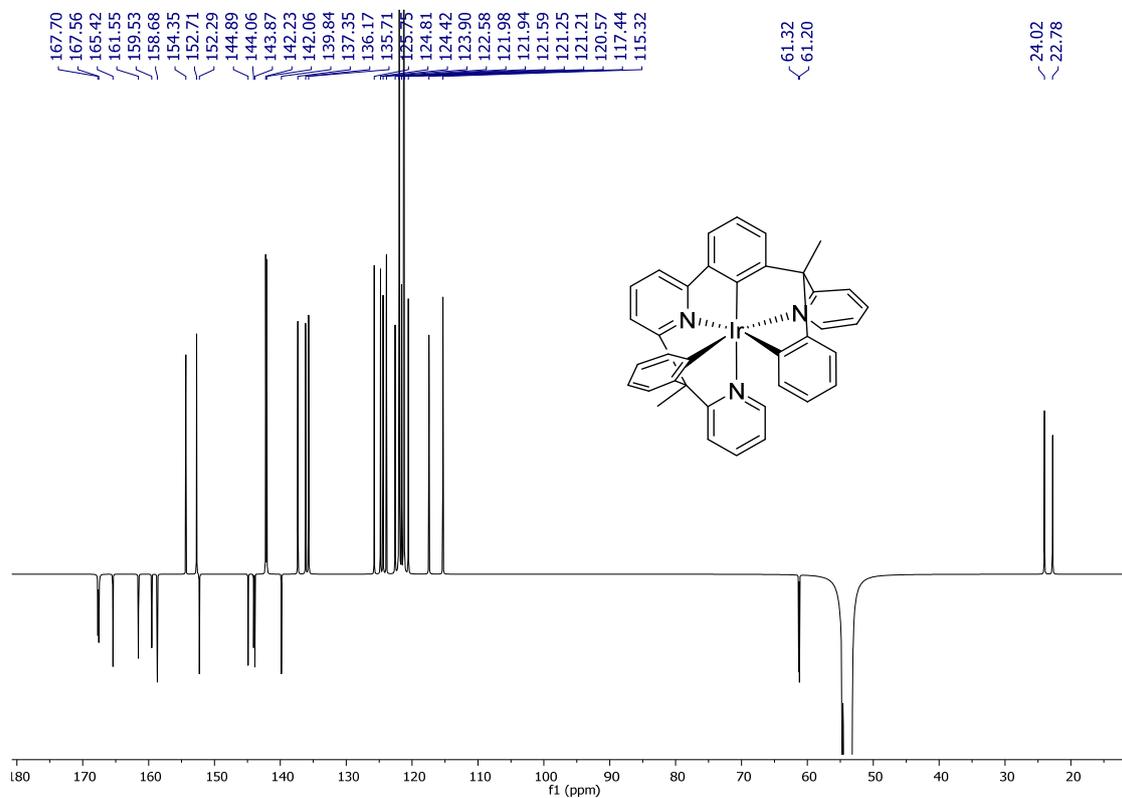


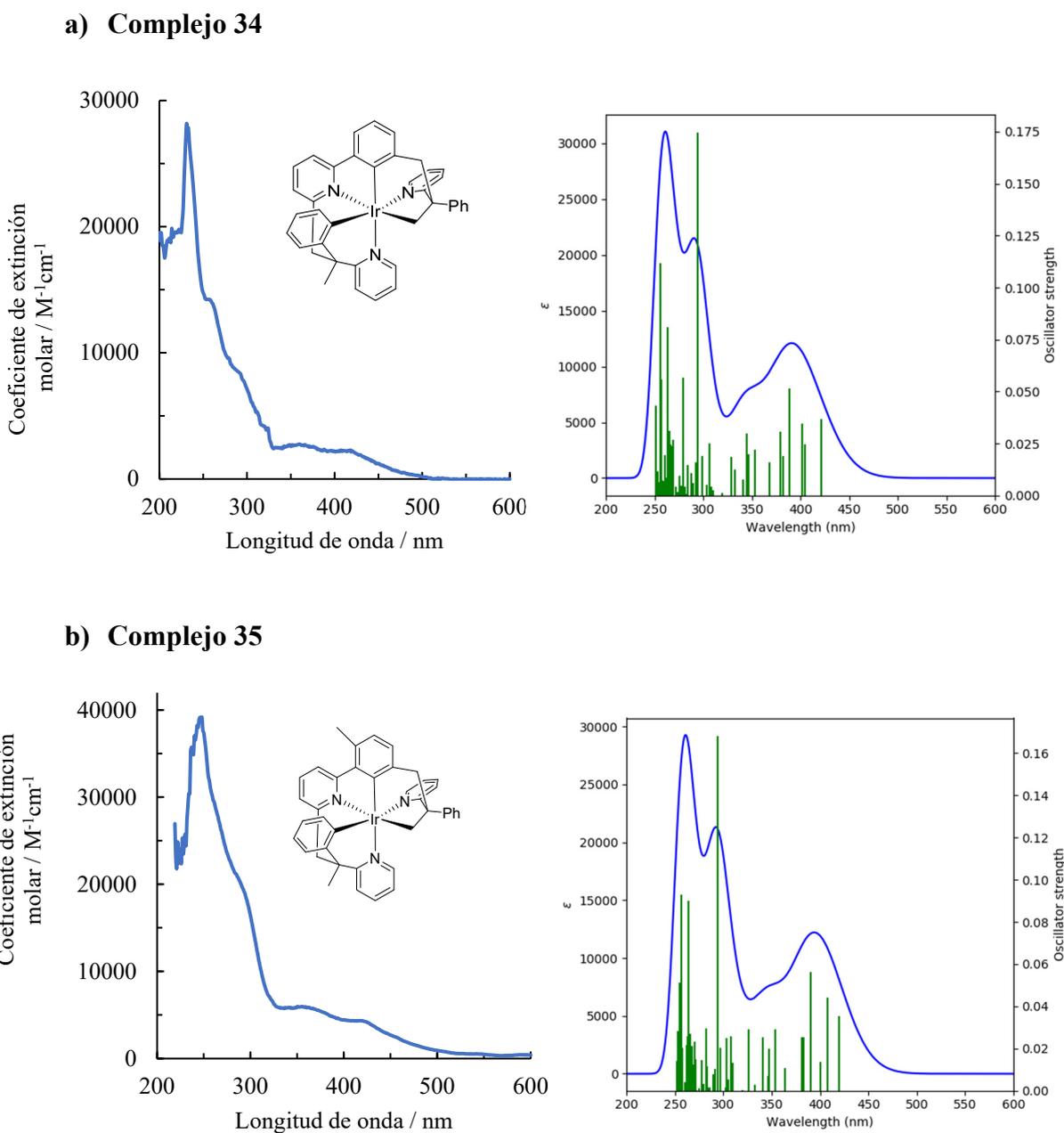
Figura AIII.27. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 27.

## **Anexo IV**

Datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos **34** y **35** y espectros de RMN de los compuestos **32–35**



## ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 34 Y 35



**Figura AIV.1.** Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **34** y **35** observados en 2-MeTHF ( $1 \times 10^{-4}$  M) y calculados (B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G\*\*) en THF.

## ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV-VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 34 Y 35

En las tablas AIV.1 y AIV.2 se muestran las principales transiciones de los espectros de UV-Vis calculados, las fuerzas del oscilador y las principales contribuciones.

**Tabla AIV.1.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **34** en THF.

No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
<b>1</b>	462	0	T-A	HOMO->LUMO (56%), H-1->LUMO (18%)	HOMO->L+1 (6%), H-1->L+1 (3%), HOMO->L+2 (3%)
<b>4</b>	421	0.0366	S-A	HOMO->LUMO (87%)	H-1->LUMO (6%), HOMO->L+1 (3%)
<b>10</b>	389	0.0513	S-A	H-1->L+1 (80%)	HOMO->L+1 (9%), H-1->L+2 (6%), HOMO->LUMO+2 (2%)
<b>21</b>	347	0.0199	S-A	H-2->L+2 (96%)	
<b>49</b>	294	0.1747	S-A	H-4->LUMO (70%), H-3->LUMO (10%)	H-4->L+1 (3%), H-5->LUMO (2%)
<b>66</b>	280	0.0565	S-A	H-4->L+2 (63%), H-3->L+2 (10%)	H-4->L+1 (8%), H-5->L+1 (6%), H-1->L+6 (3%),

**Tabla AIV.2.** Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **35** en THF.

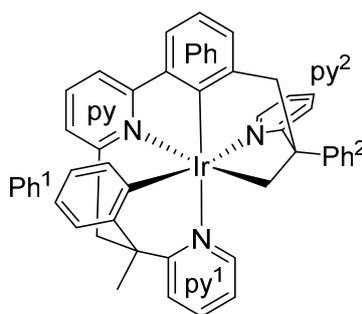
No.	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
<b>1</b>	454	0	T-A	HOMO->LUMO (52%), HOMO->L+1 (14%), H-1- >LUMO (12%)	HOMO->L+2 (6%), H-1->L+1 (4%)
<b>5</b>	419	0.0355	S-A	HOMO->LUMO (82%)	HOMO->L+1 (9%), H-1- >LUMO (3%), %, H-1->L+1 (2%)
<b>10</b>	390	0.0561	S-A	H-1->L+1 (68%)	H-1->L+2 (9%), HOMO- >L+2 (9%), HOMO- >LUMO+1 (5%), H-1-> LUMO (5%)
<b>21</b>	347	0.0201	S-A	H-2->L+2 (91%)	HOMO->LUMO+3 (5%)
<b>51</b>	294	0.1682	S-A	H-4->LUMO (61%), H-4- >L + 1 (12%)	H-3->LUMO (8%), H-1->L+4 (2%), H-1->L + 5 (4%)
<b>63</b>	283	0.0114	S-A	H-5->LUMO (62%), H-4- >L+2 (13%)	H-5->L+1 (7%), H-3->L+2 (4%)

## ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 34 Y 35

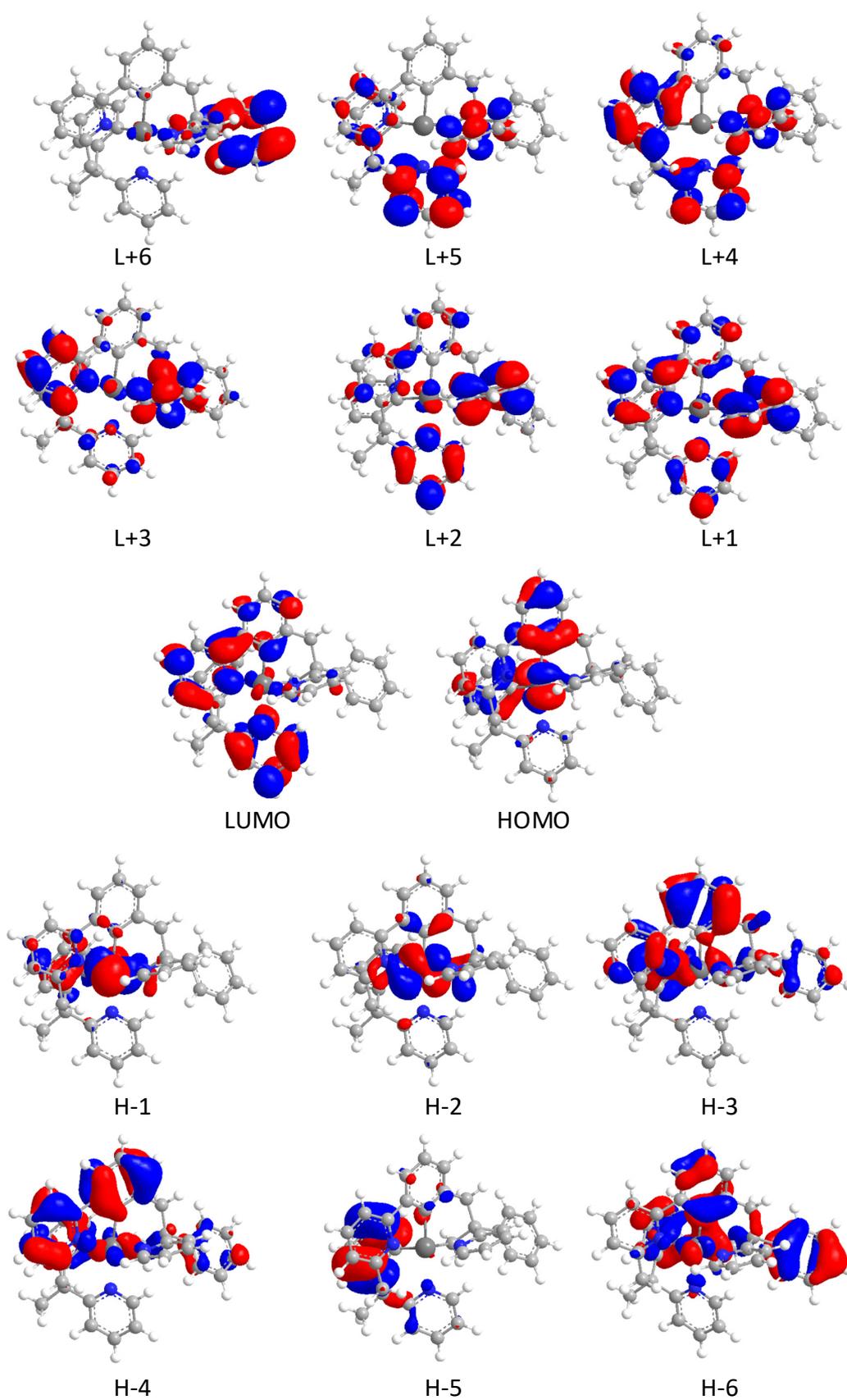
Las tablas AIV.3 y AIV.4 contienen la energía de los orbitales moleculares de **34** y **35** así como su composición, mientras que los orbitales se encuentran representados en las Figuras AIV.2 y AIV.3.

**Tabla AIV.3.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **34**.

OM	eV	Iridio	py	Ph	Ph <sup>1</sup>	py <sup>1</sup>	Ph <sup>2</sup>	py <sup>2</sup>	(Ir)CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CMe
L+6	0.03	2	1	2	0	0	86	6	1	1
L+5	-0.23	2	10	2	7	55	1	23	0	2
L+4	-0.47	3	34	6	1	30	1	21	0	3
L+3	-0.51	3	34	4	1	7	5	43	1	3
L+2	-0.91	5	9	8	0	29	2	46	0	1
L+1	-1.00	2	25	9	1	17	1	43	0	1
LUMO	-1.09	4	33	14	1	40	1	4	0	3
HOMO	-4.79	50	4	24	15	3	0	2	0	2
H-1	-4.96	68	5	4	16	2	1	2	3	0
H-2	-5.31	77	3	6	4	2	1	1	5	1
H-3	-5.79	7	13	33	21	1	11	2	9	3
H-4	-5.87	7	27	38	11	1	10	1	4	2
H-5	-6.09	1	1	5	86	4	0	0	0	2
H-6	-6.28	13	4	21	17	2	32	3	7	1



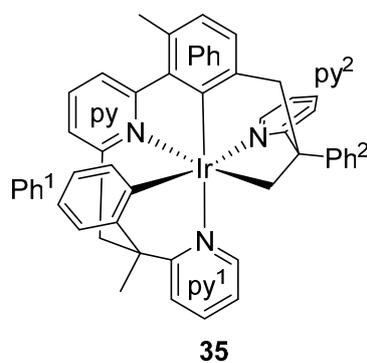
**34**



**Figura AIV.2.** Orbitales moleculares del complejo **34** (valor de contorno 0.03 a.u.).

**Tabla AIV.4.** Composición de los orbitales moleculares del complejo **35**.

OM	eV	Iridio	py	Ph	Ph <sup>1</sup>	py <sup>1</sup>	Ph <sup>2</sup>	py <sup>2</sup>	(Ir)CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CMe
L+6	0.04	2	1	3	0	0	85	6	1	1
L+5	-0.21	1	17	2	7	48	1	21	0	2
L+4	-0.43	4	56	9	0	24	1	2	0	4
L+3	-0.49	3	4	1	2	18	5	64	1	2
L+2	-0.91	5	9	7	0	25	2	50	0	1
L+1	-0.99	2	36	11	1	11	1	35	0	1
LUMO	-1.05	4	24	9	1	50	1	7	1	3
HOMO	-4.76	49	3	26	15	2	0	2	0	2
H-1	-4.95	69	5	4	15	2	1	1	3	0
H-2	-5.31	77	3	6	4	2	1	1	5	1
H-3	-5.7	5	13	52	14	0	5	1	5	4
H-4	-5.86	8	22	28	18	1	14	2	6	1
H-5	-6.07	2	1	7	81	5	1	0	1	2
H-6	-6.21	13	5	26	16	2	26	2	8	1



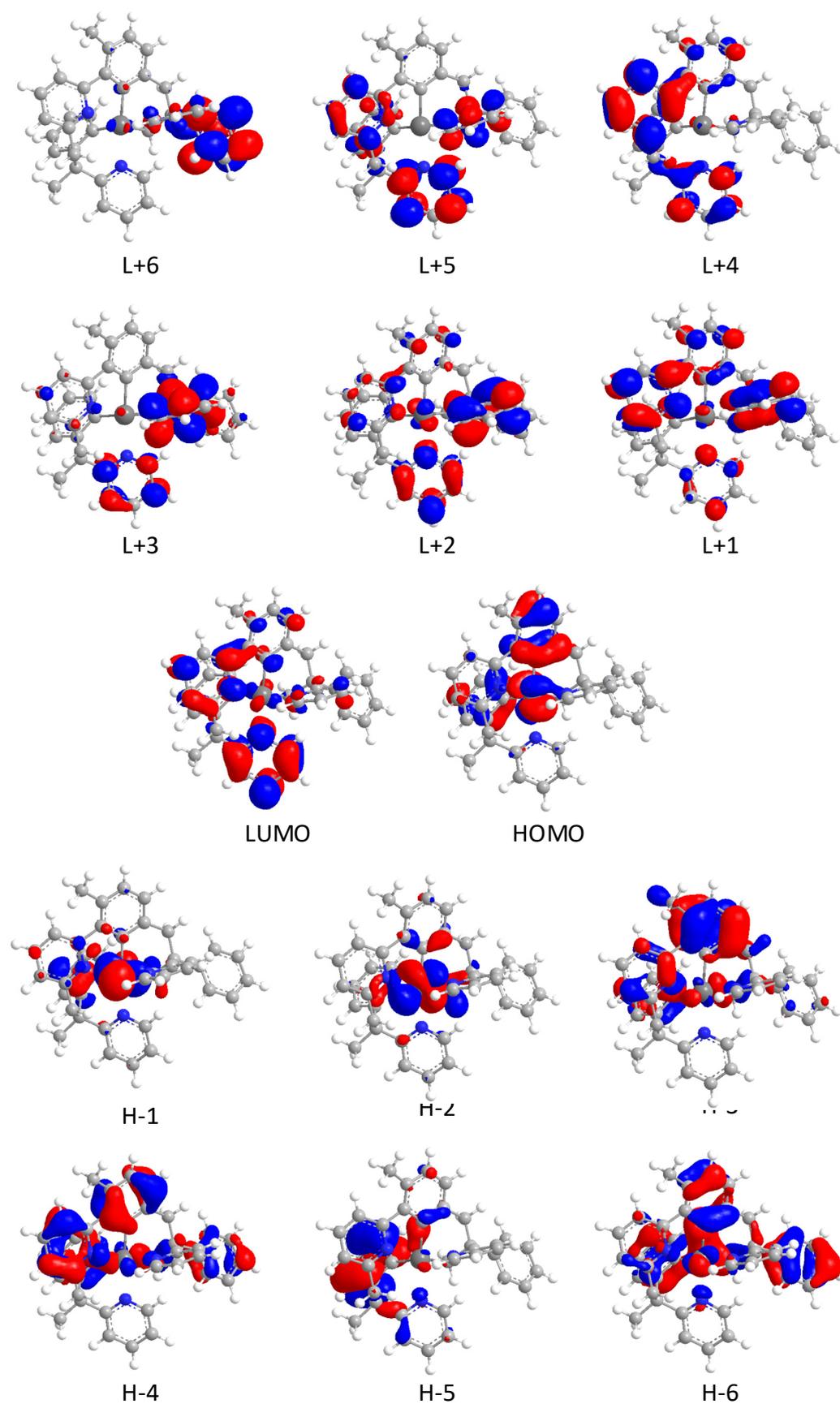
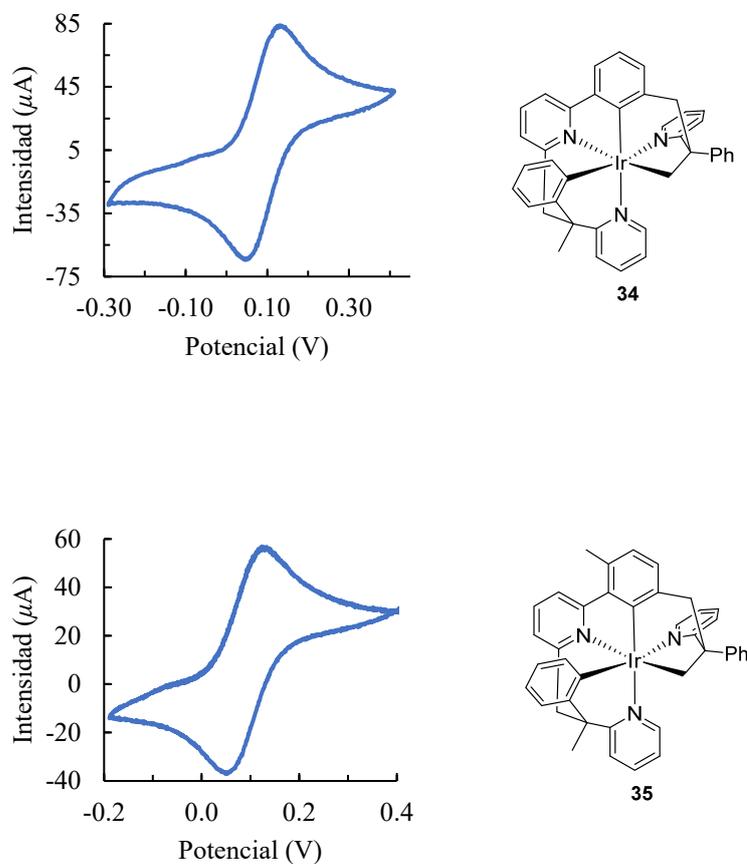


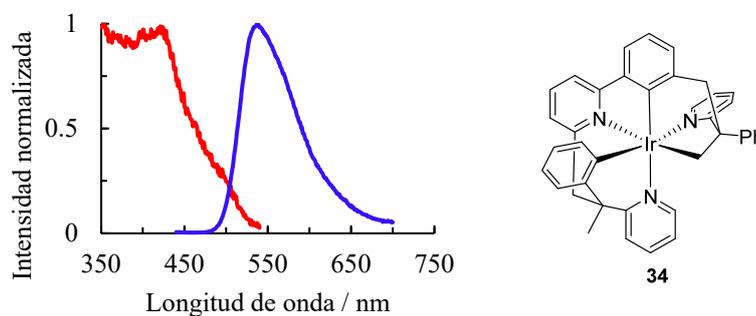
Figura AIV.3. Orbitales moleculares del complejo 35 (valor de contorno 0.03 a.u.).

## VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 34 Y 35

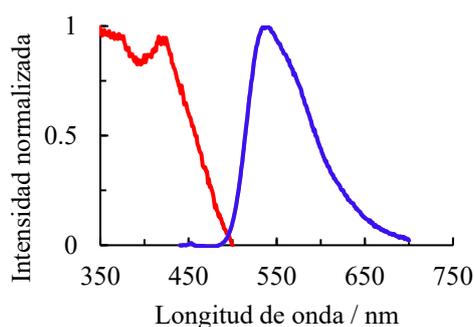


**Figura AIV.4.** Voltamogramas cíclicos de los complejos **34** y **35** en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M) utilizando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

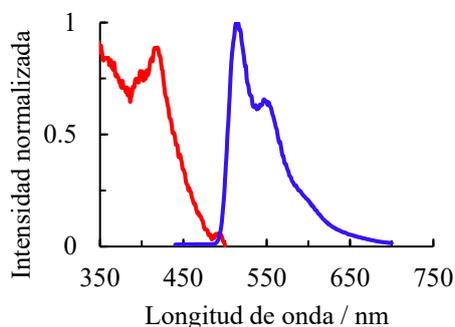
## ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN DE LOS COMPLEJOS 34 Y 35



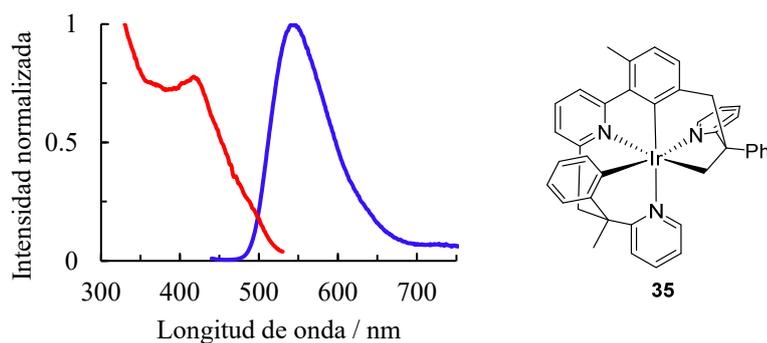
**Figura AIV.5.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **34** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.



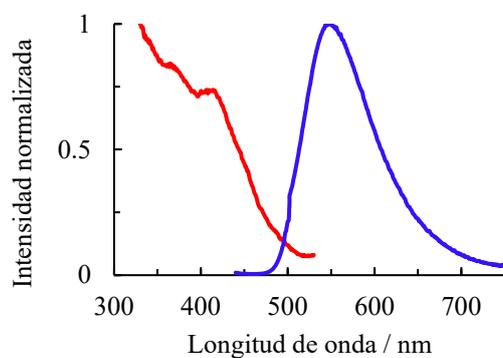
**Figura AIV.6.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **34** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 298 K.



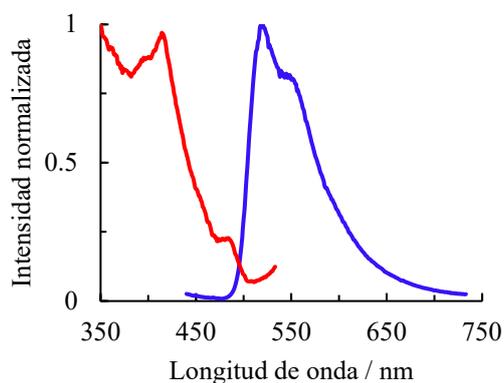
**Figura AIV.7.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **34** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 77 K.



**Figura AIV.8.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **35** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

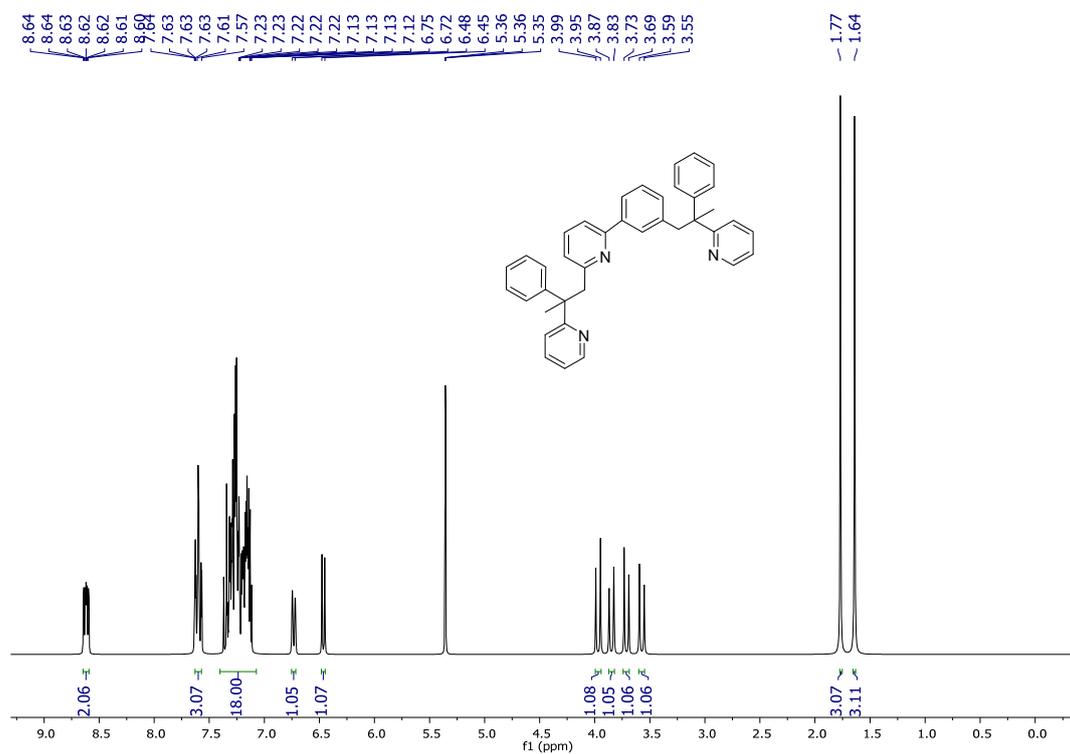
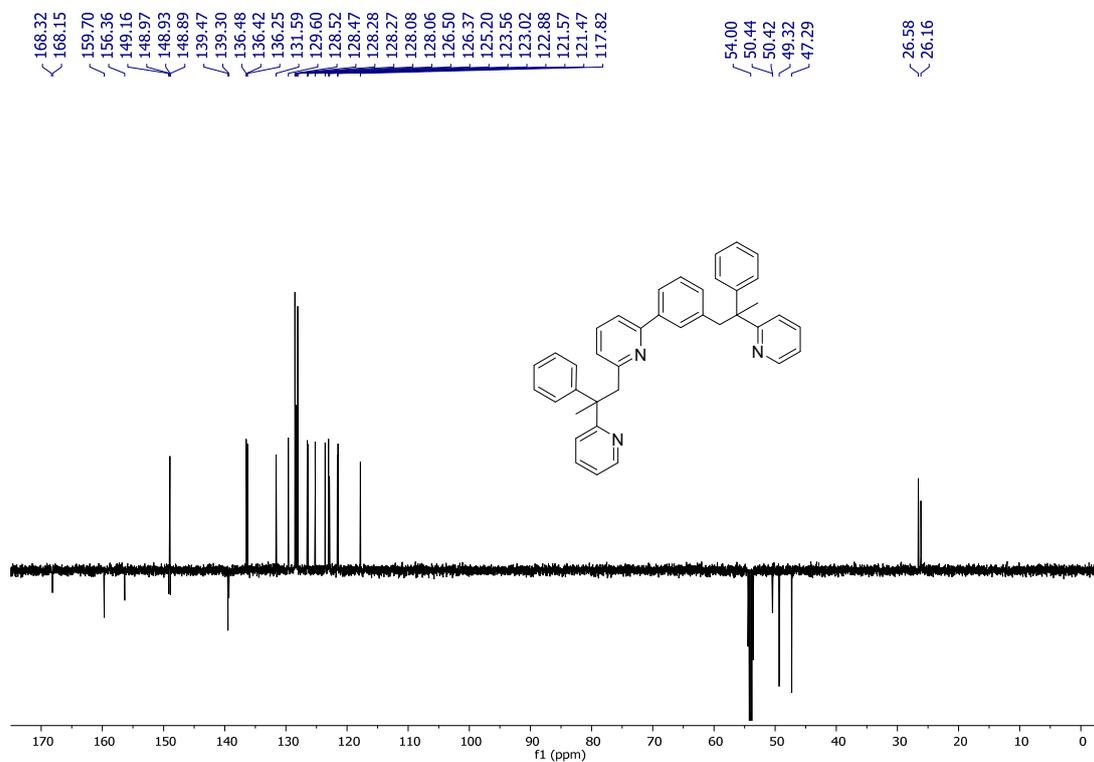


**Figura AIV.9.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **35** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 298 K.



**Figura AIV.10.** Espectros normalizados de excitación (línea roja) y emisión (línea azul) del complejo **35** en 2-MeTHF ( $10^{-5}$  M) a 77 K.

## ESPECTROS DE RMN DE LOS COMPUESTOS 32-35

Figura AIV.11. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 32.Figura AVI.12. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 32.

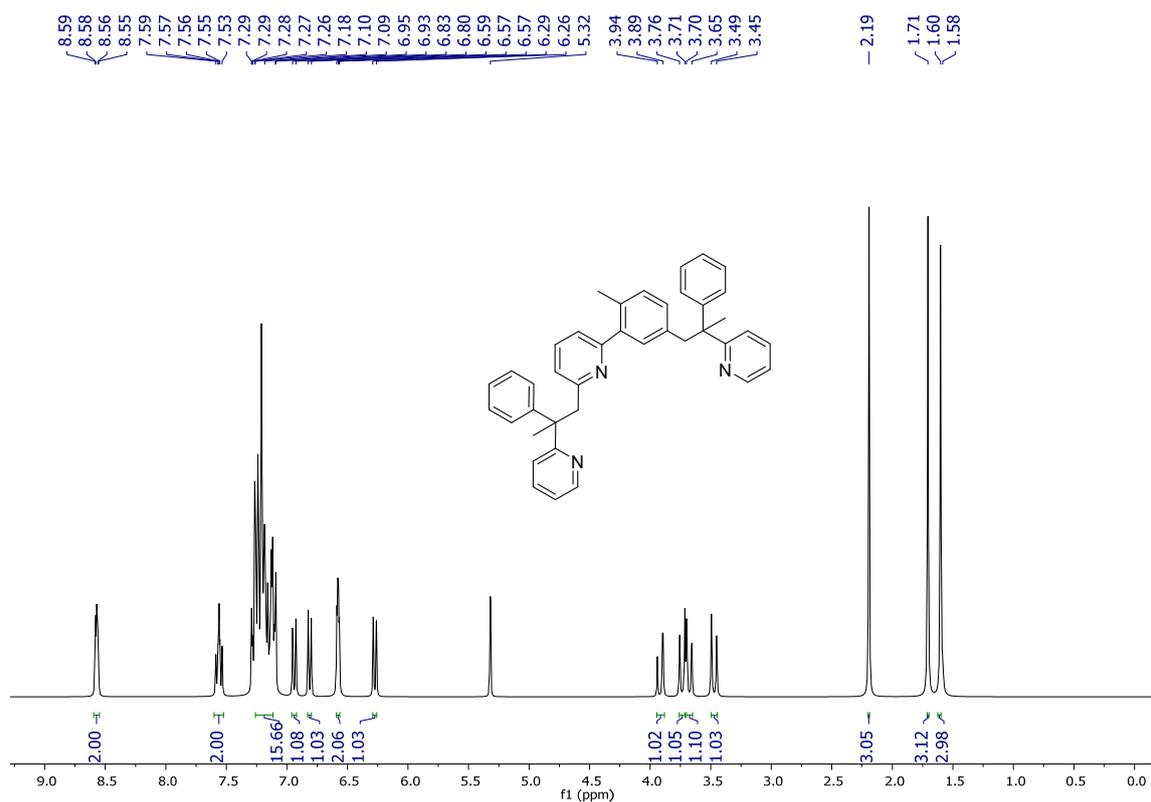


Figura AIV.13. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 33.

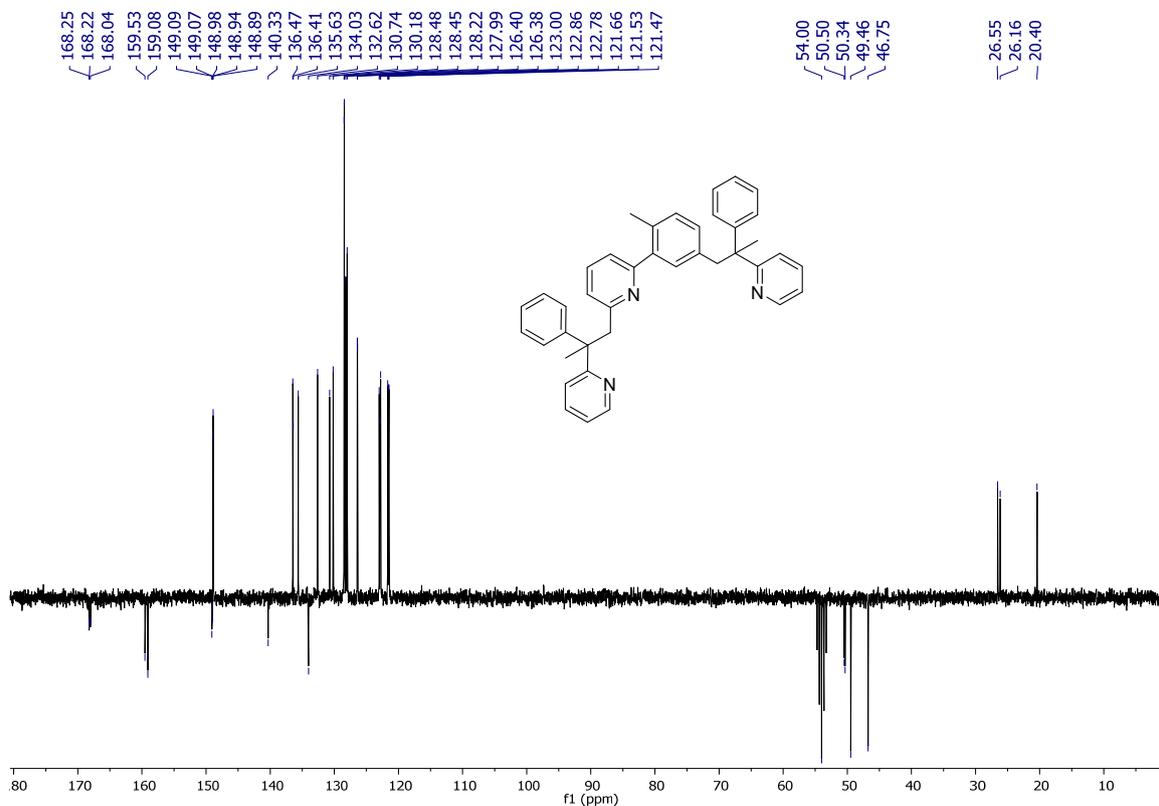


Figura AVI.14. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de 33.

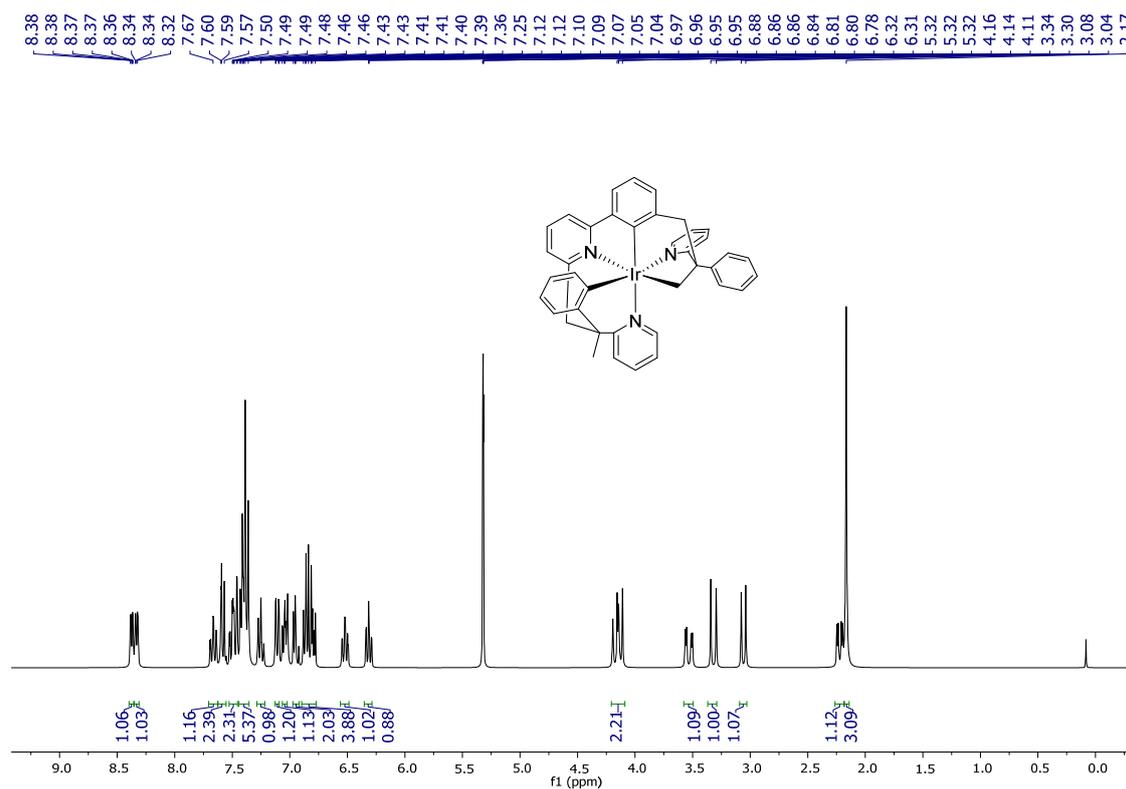


Figura AIV.15. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 34.

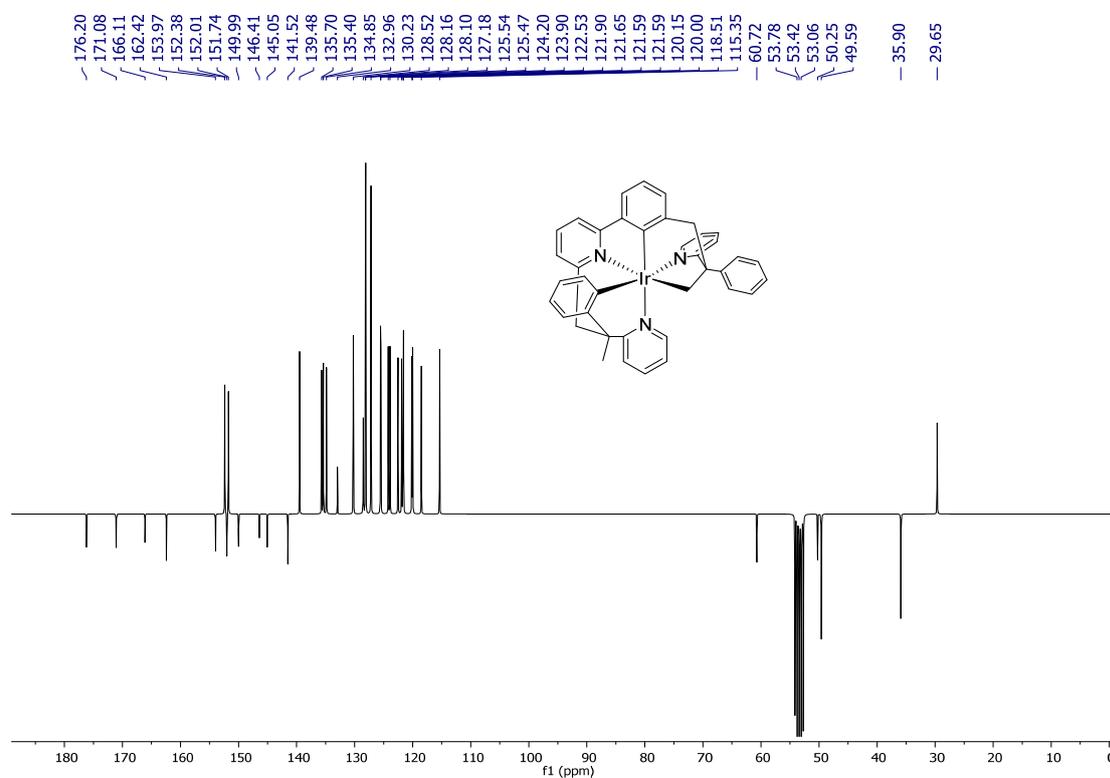


Figura AVI.16. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de 34.



