

María Benítez Benítez

Precursores y procedimientos
diferentes para la preparación de
emisores de iridio(III) con
aplicación en OLEDs y
fotocatálisis

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Buil Juan, María Luisa

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

PRECURSORES Y PROCEDIMIENTOS
DIFERENTES PARA LA PREPARACIÓN DE
EMISORES DE IRIDIO(III) CON APLICACIÓN EN
OLEDs Y FOTOCATÁLISIS

Autor

María Benítez Benítez

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Buil Juan, María Luisa

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2025



**Universidad
Zaragoza**

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**PRECURSORES Y PROCEDIMIENTOS DIFERENTES PARA LA
PREPARACIÓN DE EMISORES DE IRIDIO(III) CON APLICACIÓN EN
OLEDs Y FOTOCATÁLISIS**

María Benítez Benítez

Memoria presentada para aspirar al título de
DOCTORA por la Universidad de Zaragoza

DOCTORADO EN QUÍMICA INORGÁNICA

Dirigida por:

Prof. Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo

Prof. María Luisa Buil Juan

Zaragoza, 2024

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

María Luisa Buil Juan, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: *“Precusores y procedimientos diferentes para la preparación de emisores de iridio(III) con aplicación en OLEDs y fotocátalisis”* 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, 11 de Septiembre de 2024

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo: Prof. M^a Luisa Buil

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

- *Alkynyl Ligands as Building Blocks for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Emitters: Alternative Synthetic Precursors and Procedures.* Vadim Adamovich, María Benítez, Pierre-Luc Boudreault, María L. Buil, Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 9019-9133.
- *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.* María Benítez, María L. Buil, Miguel A. Esteruelas, Susana Izquierdo, Enrique Oñate, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19597-19611.
- *C-N, N-H, and O-H Bond Activations to Prepare Phosphorescent Hydride-Iridium(III)-Phosphine Emitters with Photocatalytic Achievement in C-C Coupling Reactions.* María Benítez, María L. Buil, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Cristina Martín-Escura, and Enrique Oñate. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 6346-6361.
- *Organic Electroluminescent Materials and Devices.* María L. Buil, María Benítez, Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate, Jui-Yi Tsai, Alexey Borisovich Dyatkin, Morgan C. MacInnis, Wei-Chun Shih. US2022/0302394 **A1** (22/09/2022). Fecha de prioridad: 26/02/2021.
- *Organic Electroluminescent Materials and Devices.* Jui-Yi Tsai, Tongxiang Lu, Alexey Borisovich Dyatkin, María Benítez, María L. Buil, Miguel A. Esteruelas, Susana Izquierdo, Enrique Oñate. US2023/0303601 **A1** (28/09/2023). Fecha de prioridad: 16/12/2021.

Agradecimientos

Agradezco al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) por prestarme todos los medios necesarios para la realización de esta tesis doctoral, en el marco de un proyecto de investigación financiado por la empresa Universal Display Corporation (UDC), que ha cubierto mi contrato como personal investigador.

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

- Diputación general de Aragón (DGA): E06_20R y LMP23_21.
- Ministerio de ciencia, innovación y universidades (MICIN): PID2020-115286GB-I00, RED2018-102387-T y RED2022-134287-T.

A mi familia, de sangre y de vida

La ciencia se compone de errores que, a su vez, son los pasos hacia la verdad.

Julio Verne

Resumen

Esta tesis ha permitido encontrar compuestos de partida y procedimientos diferentes de los ya conocidos para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) de la clase [3b+3b+3b'], con disposiciones *fac-N,N,N'* y *fac-C,C,C'*. La utilización de ligandos alquinilo como bloques de construcción ha permitido generar estructuras metalo-aromáticas desconocidas, tales como: iridaimidazo[1,2-*a*]piridina e iridaoxazol. Ello ha dado lugar al desarrollo de una familia de compuestos inéditos. Uno de sus miembros es un emisor fosforescente saturado de color verde con aplicación en dispositivos OLED con especificaciones BT.2020. Adicionalmente, se ha generado una familia nueva de emisores fosforescentes hidruro-iridio(III)-fosfina, con cinco clases diferentes de ligandos pincer, empleado la habilidad de los derivados polihidruro de metales del grupo del platino para promover reacciones de activación de enlaces σ , de moléculas orgánicas. La versatilidad de los miembros de esta familia ha permitido descubrir que uno de ellos es un fotocatalizador muy eficiente en reacciones, de acoplamiento carbono-carbono, de α -amino arilación $C(sp^3)-H$, con derivados ciano aromáticos.

Abreviaturas	I
Introducción	1
I.1. Emisores bis(heterolépticos)	3
I.2. Ligandos pincer	8
I.3. Ligandos tetra- y hexadentados	10
I.4. Objetivos de la tesis	15
I.5. Estructura de la tesis	15
Capítulo 1: Ligandos alquinilo como bloques de construcción para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III): Precursores sintéticos y procedimientos alternativos	17
1.1. Introducción	19
1.2. Preparación de dímeros <i>cis</i> -[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR)(3b) ₂] ₂ con los heterociclos de los ligandos 3b en posición <i>cis</i>	20
1.3. Los puentes alquinilo como bloques de construcción para la preparación de nuevos ligandos C ₂ N-quelato	27
1.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los derivados iridaimidazopiridina ...	33
1.5. Propiedades electroluminiscentes de dispositivos OLED basados en el complejo 13	37
1.6. Conclusiones	41
Capítulo 2: Acetiluros para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III): Iridaoxazoles y su transformación en hidroxicarbenos y ligandos tetradentados-N,C(sp³),C(sp²),O	43
2.1. Introducción	45
2.2. Derivados iridaoxazol	47
2.3. Compuestos hidroxicarbeno	50
2.4. Complejos con ligandos tetradentados N,C,C',O	55
2.5. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los emisores generados	58
2.6. Conclusiones	64

Capítulo 3: Activaciones de enlace C–H, N–H, y O–H para preparar emisores hidruro-iridio(III)-fosfina fosforescentes con comportamiento catalítico en reacciones de acoplamiento C–C	67
3.1. Introducción	69
3.2. Reacciones de activación de enlaces σ : Preparación de los emisores	72
3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos 24-29	84
3.4. Comportamiento fotocatalítico de los compuestos 25 y 27 en la α -amino arilación C(sp ³)–H	91
3.5. Conclusiones	95
Conclusiones generales	97
Parte experimental	101
E.1. Análisis, técnicas experimentales y equipos	103
E.2. Materiales	104
E.3. Análisis de rayos X	105
E.4. Cálculos computacionales	106
E.5. Síntesis y caracterización de los compuestos	107
Preparación de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂] (3)	107
Preparación de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (4)	108
Preparación de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv C ^t Bu){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (5)	109
Isomerización de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂] (3) a <i>cis</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂] (6)	110
Isomerización de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (4) a <i>cis</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (7)	111
Isomerización de <i>trans</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv C ^t Bu){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (5) a <i>cis</i> -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv C ^t Bu){ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂] (8)	113
Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-[C(=CHPh)-py-NH]}{ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂ (9)	114
Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-[C(=CHPh)-py-NH]}{ κ^2 -C,N-(MeC ₆ H ₃ -py)} ₂ (10)	116
Isomerización de Ir{ κ^2 -C,N-[C(=CHPh)-py-NH]}{ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂ (9) a Ir{ κ^2 -C,N-[C(CH ₂ Ph)Npy]}{ κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Isoqui)} ₂ (11)	118

Isomerización de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(=\text{CHPh})\text{-py-NH}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (10) a $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Npy}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (12).....	120
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Npy}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (13).....	121
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},O\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{NC}(\text{Ph})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (14).....	122
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},O\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{NC}(\text{CH}_3)\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (15).....	124
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},O\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{NC}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (16)..	125
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},O\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{NC}(\text{CF}_3)\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (17).....	127
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^1\text{-N}\text{-}[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2\{\text{=C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{OH}\}$ (18)	128
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^1\text{-N}\text{-}[\text{NHC}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2\{\text{=C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{OH}\}$ (19)	129
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^1\text{-N}\text{-}[\text{NHC}(\text{CF}_3)\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2\{\text{=C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{OH}\}$ (20)	131
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-N},C,C',O\text{-}[\text{py-MeC}_6\text{H}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{NHC}(\text{Ph})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}$ (21)	132
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-N},C,C',O\text{-}[\text{py-MeC}_6\text{H}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}$ (22)	134
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},N,C\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-OC}_6\text{H}_4)\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (24)	135
Reacción de 23 con 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-OC}_6\text{H}_5)\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (24d)	137
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},N,C\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_4]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (25)	138
Reacción de 23 con 2-(1 <i>H</i> -bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N},N\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_5]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (25d)	139
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},N,C\text{-}[\text{Ind-py-C}_6\text{H}_4]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (26)	140
Reacción de 23 con 2-(1 <i>H</i> -indol-2-il)-6-fenilpiridina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N},N\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_5]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (26d)	141
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},N,O\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4\text{O})\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (27)	141
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},C,O\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_4\text{O})\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (28)	143
Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},C,C\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (29)	144
Reacción de 23 con 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N},C\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\text{P}^i\text{Pr}_3\}_2$ (29d)	145

Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_5)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (30)	146
Procedimiento General para la α -Arlación de Aminas	147
Bibliografía	149
Anexo I: Espectros RMN de los compuestos 3-13 y datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos 11-13	A1
Espectros RMN de los compuestos 3-13	A3
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos 11-13	A17
Análisis de los espectros de emisión UV/Vis calculados para los complejos 11-13	A18
Orbitales moleculares de los complejos 11-13	A21
Densidades de espín de los complejos 11-13	A27
Voltamogramas cíclicos de los complejos 11-13	A27
Espectros de excitación y emisión de los complejos 11-13	A28
Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia tras la excitación en función del tiempo de los complejos 11-13	A31
Anexo II: Espectros RMN y datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos 14-22	A37
Espectros RMN de los compuestos 14-22	A39
Estudio de la aromaticidad	A51
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos 14-16 y 18-22	A53
Análisis de los espectros de emisión UV/Vis calculados para los complejos 14-16 y 18-22	A56
Orbitales moleculares de los complejos 14-22	A64
Densidades de espín de los complejos 14-22	A82
Voltamogramas cíclicos de los complejos 14 y 18-22	A83
Espectros de excitación y emisión de los complejos 14-16 y 18-22	A84
Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia tras la excitación en función del tiempo de los complejos 14-16 y 18-22	A92

Anexo III: Espectros RMN de los compuestos 24-30 y los reactivos orgánicos y datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos 24-30	A105
Espectros RMN de los complejos 24-30 y los reactivos orgánicos.....	A107
Espectros de absorción UV-Vis de los complejos 24-29	A129
Análisis de los espectros de emisión UV/Vis calculados para los complejos 24-29 ..	A131
Orbitales moleculares de los complejos 24-29	A135
Voltamogramas cíclicos de los complejos 24-29 y los reactivos orgánicos.....	A147
Espectros de emisión normalizados de los complejos 24-27 y 29	A149
Espectros de excitación y emisión de los complejos 24-27 y 29	A150
Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia tras la excitación en función del tiempo de los complejos 24-27 y 29	A155

Abreviaturas

Δ_0	Energía de desdoblamiento octaédrico
a.u.	Unidades atómicas / <i>Atomic Units</i>
ACID	Anisotropía de la Densidad de la Corriente Inducida / <i>Anisotropy of the Induced Current Density</i>
Al ₂ O ₃	Alúmina
Alq ₃	Tris(8-hidroxiquinolinato) de aluminio
APT	Experimento de RMN de ¹³ C{ ¹ 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 ₂	Bis(2-metil-8-quinolinato)-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>
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>
d	Doblete (RMN); Señal débil (IR)
dd	Doblete de dobletes (RMN)
ddd	Doblete de doblete de dobletes (RMN)
δ	Desplazamiento químico (RMN)
$\Delta\nu$	Diferencia de desplazamiento máxima entre dos picos de Hz (RMN)
DFT	Teoría del Funcional de Densidad / <i>Density Functional Theory</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
dt	Doblete de tripletes (RMN)
<i>E</i>	Potencial de reducción

e	Electrón
EBL	Capa bloqueadora de electrones / <i>Electron Blocking Layer</i>
EL	Electroluminiscencia
EML	Capa emisora / <i>Emissive Layer</i>
ϵ	Coeficiente de extinción molar
EQE	Eficiencia cuántica externa / <i>External Quantum Efficiency</i>
ETL	Capa transportadora de electrones / <i>Electron-Transporting Layer</i>
η^n	Hapticidad del ligando
f	Fuerza del oscilador
f	Señal fuerte (IR)
fac	Facial
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferrocinio
FWHM	Anchura total a media altura del máximo / <i>Full Width at Half Maximum</i>
h	Ligando hexadentado
H1	4-(3-(trifenilen-2-il)fenil)dibenzo[<i>b,d</i>]tiofeno
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>

Isoqui	Isoquinolina
J	Constante de acoplamiento (RMN); Densidad de corriente
κ^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	Diisopropilamiduro 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 _{95%}	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>
μ	Puente
m	Multiplete (RMN); Ligando monodentado; Señal media (IR)
m/z	Relación masa-carga
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>
ν	Frecuencia de tensión de enlace (IR)
N	Constante de acoplamiento virtual
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico / <i>N-heterocyclic Carbene</i>
NICS	Desplazamiento químico independiente del núcleo / <i>Nuclear Independent Chemical Shift</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>o</i>	Posición orto
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_3SO_3^-
PE	Eficiencia energética / <i>Power Efficacy</i>
PFG	Gradiente de Campo de Pulso / <i>Pulse Field Gradient</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 ₀	Estado fundamental
S ₁	Estado excitado singlete de menor energía
SOC	Acoplamiento espín-órbita / <i>Spin-Orbit Coupling</i>
τ	Tiempo de vida
t	Triplete (RMN); Ligando tridentado
t.a.	Temperatura ambiente
T ₁	Estado excitado triplete de menor energía
^t Bu	<i>Tert</i> -butilo
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
vt	Triplete virtual (RMN)
Φ	Rendimiento cuántico

Introducción

Los OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) lideran los avances en las tecnologías de iluminación y visualización. Un modelo particular de este tipo de dispositivos es el que utiliza emisores fosforescentes (PhOLEDs).¹ Debido a su superior eficiencia energética, los PhOLEDs se están imponiendo a los dispositivos que emplean emisores fluorescentes.² El uso de complejos de metales de transición *5d* en estos dispositivos ha sido crucial para su implementación. El fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC) de los elementos *5d* del grupo del platino (Os, Ir y Pt) permite una transición rápida de los estados excitados singlete S_1 a triplete T_1 (ISC). Como consecuencia, los emisores fosforescentes basados en complejos de estos metales pueden convertir todos los excitones triplete (75%) y singlete (25%), generados eléctricamente en la capa emisora, en fotones. De este modo, los dispositivos están en disposición de alcanzar eficiencias cuánticas internas del 100%.³

La fabricación de los PhOLEDs se basa mayoritariamente en la técnica de deposición de vapor. Como consecuencia, un requisito indispensable de los emisores fosforescentes es poseer suficiente estabilidad térmica para permitir una sublimación accesible. Por esta razón, los emisores neutros son los más demandados por las compañías dedicadas a la comercialización de estos dispositivos.⁴

Los emisores fosforescentes de iridio (III) se sitúan al frente de la fotoquímica moderna.⁵ Aunque existen algunas excepciones,⁶ la mayoría de los compuestos emisores de iridio(III) son derivados mononucleares, que poseen ligandos iguales (complejos homolépticos) o diferentes (complejos heterolépticos). Los emisores homolépticos más comunes son los que se estabilizan con tres ligandos bidentados idénticos, dadores de 3 electrones (3b). Un ejemplo representativo de estos compuestos es el derivado **I.1** (Figura I.1), que contiene tres ligandos 2-fenilpiridina ortometalados.³ Los complejos heterolépticos tienen al menos dos ligandos diferentes.⁷ Los más habituales son aquellos

que contienen dos ligandos de tipo 2-arilpiridina ortometalados (3b) y un tercer ligando *N,C*-, *N,O*- u *O,O*-dador (3b'). En el caso de que los ligandos de tipo 2-arilpiridina sean iguales, se habla de complejos bis(heterolépticos) ([3b+3b+3b'], **I.2** en la Figura I.1),⁸ mientras que si estos ligandos son diferentes se denominan emisores tris(heterolépticos) ([3b+3b'+3b''], **I.3** en la Figura I.1).⁹

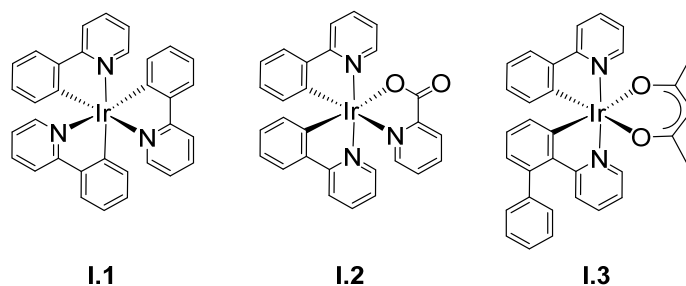


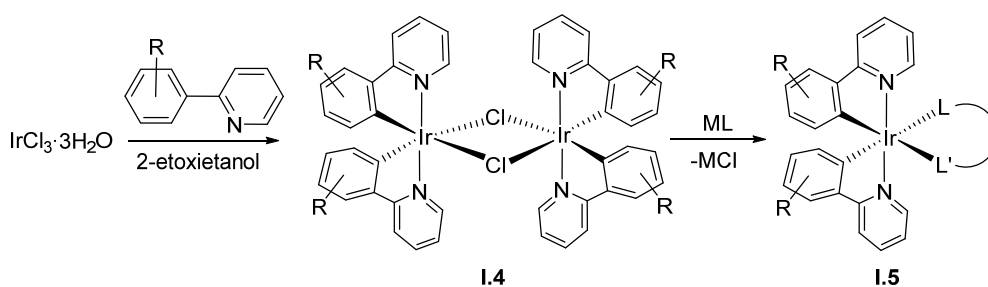
Figura I.1. Ejemplos de complejos homolépticos (**I.1**), bis(heterolépticos) (**I.2**) y tris(heterolépticos) (**I.3**) fosforescentes de iridio(III).

El HOMO de estos emisores se distribuye normalmente entre el metal y los grupos ortometalados, mientras que el LUMO se centra en los heterociclos. Como consecuencia, la diferencia de energía HOMO-LUMO depende del metal y de los ligandos que se coordinan. Por tanto, en principio, parece posible diseñar emisores con propiedades adaptadas a los requerimientos de una aplicación específica.¹⁰ Así, los complejos heterolépticos llaman especialmente la atención, ya que permiten un mejor ajuste de las características del emisor.¹¹ En este contexto, los más adecuados son los emisores de tipo [3b+3b'+3b'']. Sin embargo, su preparación y estabilización es un desafío enorme. Los métodos de síntesis directa en un único paso conducen a mezclas complejas de productos, que contienen un máximo del 33% de cada uno de ellos,¹² mientras que el diseño racional da lugar a procesos muy laboriosos formados por un número elevado de etapas.^{9,13} Además, los emisores son generalmente poco estables; sufren procesos de redistribución estadística de ligandos, que están favorecidos termodinámicamente, y experimentan transformaciones estructurales que conducen a isómeros con propiedades fotofísicas

diferentes.¹⁴ Estos inconvenientes han llevado la atención del campo a la búsqueda de familias de emisores bis(heterolépticos) del tipo [3b+3b+3b'], que presentan menos problemas asociados.¹⁵

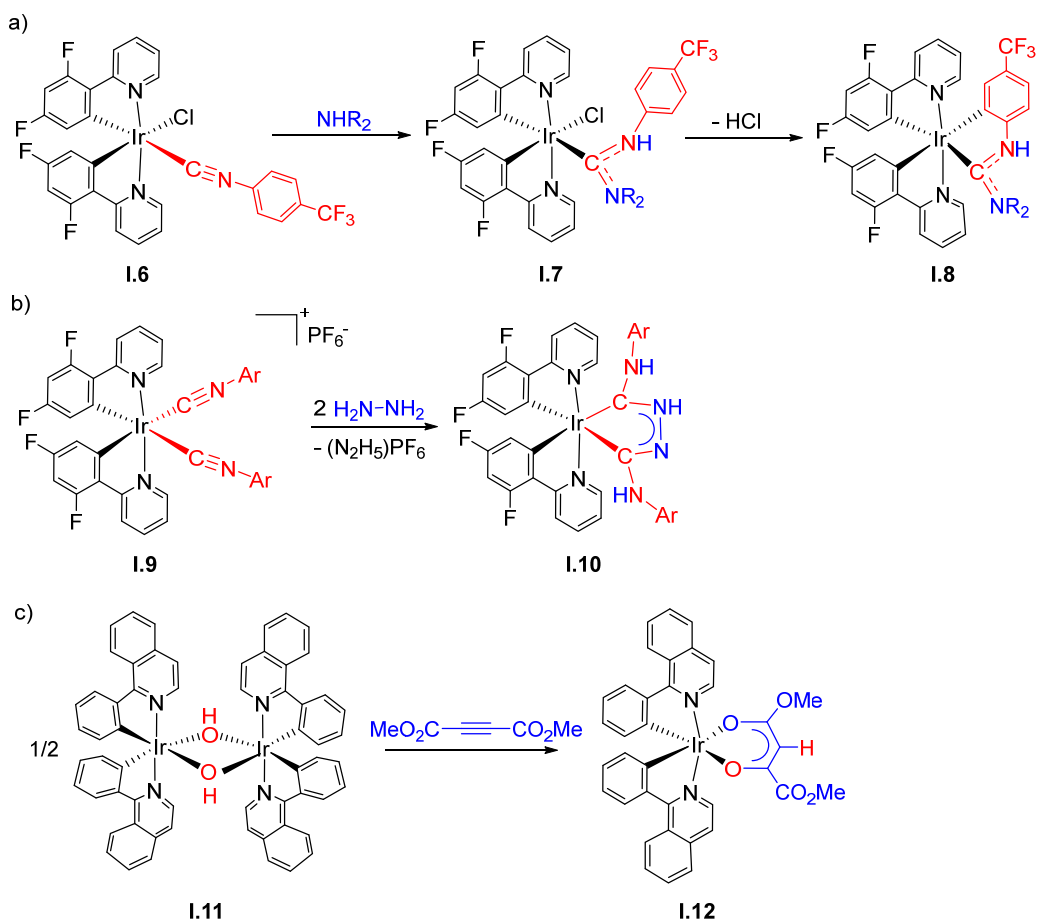
I.1. Emisores bis(heterolépticos)

La preparación de emisores fosforescentes está enraizada a la síntesis orgánica. Se han preparado una variedad de cromóforos interesantes y ligandos auxiliares, por métodos puramente orgánicos, que posteriormente se han coordinado al centro metálico *5d* apropiado mediante procedimientos convencionales. Las reacciones típicamente organometálicas normalmente implican la activación de algún enlace σ del pre-ligando orgánico y la coordinación de alguno de sus heteroátomos.^{11a,16} Los emisores de iridio(III) de la clase [3b+3b+3b'], formados por dos grupos de tipo 2-arilpiridina ortometalados (3b) y un tercer ligando bidentado (3b'), generalmente se preparan a través de procedimientos que se desarrollan en dos pasos (Esquema I.1). Parten de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que en el primer paso se transforma en un dímero de iridio (III) con puentes cloruro, *trans*- $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$, mediante su reacción con la correspondiente molécula de tipo 2-fenilpiridina, en 2-etoxietanol-agua, a reflujo. En el segundo paso, los puentes cloruro de los dímeros se sustituyen por el ligando 3b'.¹⁷



Esquema I.1. Síntesis general de emisores de tipo [3b+3b+3b'].

Un método alternativo a la introducción del ligando 3b' es su construcción, en la esfera de coordinación del metal, a través de reacciones multicomponente que implican el acoplamiento entre varios ligandos o de algún ligando con moléculas externas (Esquema I.2).¹⁸⁻²¹ El grupo de investigación de Teets¹⁸ y, en menor medida, Kinzhalov, Luzyanin y colaboradores¹⁹ han utilizado arilisocianuros coordinados como bloques de construcción. Sus reacciones con aminas generan una variedad de ligandos arildiaminocarbeno, acíclicos, resultado de la adición nucleofílica de la amina al átomo de carbono C(sp) del isocianuro.^{18,19} En algunos casos, el sustituyente arilo del diaminocarbeno monodentado resultante se ciclometala posteriormente para formar emisores azul-verde heterolépticos tris-ciclometalados (*a* en el Esquema I.2).¹⁸ Las reacciones de precursores bis(arilisocianuro) con hidracina producen directamente emisores relacionados donde el ligando 3b' es un carbeno "tipo Chugaev" (*b* en el Esquema I.2).²⁰ Inspirados en estudios previos en la química del osmio,²² nuestro grupo de investigación ha descrito una metodología de síntesis que permite generar emisores [3b+3b+3b'] con un ligando asimétrico β -diacetonato. El procedimiento implica la adición *anti*- del enlace O–H de un dímero de puentes dihidroxo, *trans*-[Ir(μ -OH)(3b)₂]₂, al triple enlace C–C de alquinos activados y al doble enlace C=C de cetonas α,β -insaturadas (*c* en el Esquema I.2).²¹

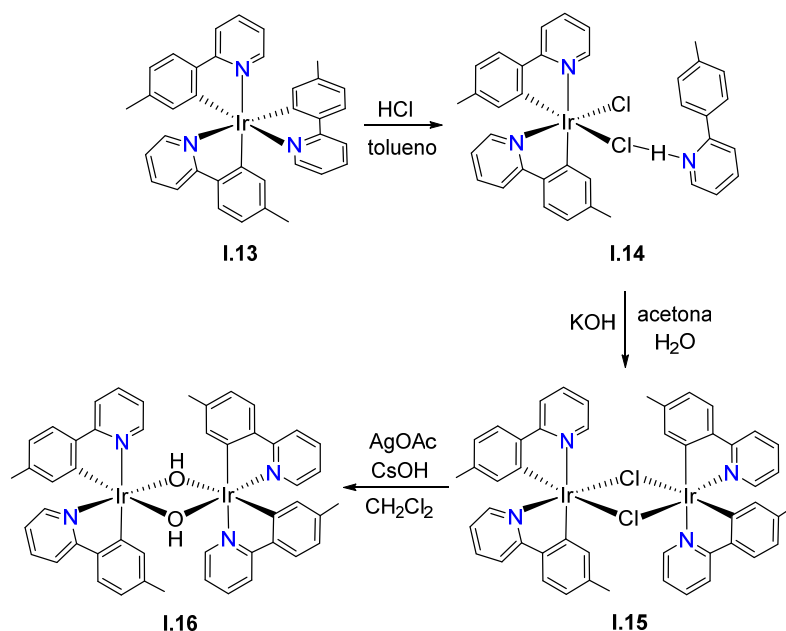


Esquema I.2. Procedimientos descritos para la construcción de ligandos 3b' en la esfera de coordinación del metal.

Una característica estructural común de los emisores obtenidos por estos procedimientos es la disposición *trans* de los grupos piridilo, con alguna rara excepción observada con ligandos fenilpiridina fluorados.²³ La ausencia de diversidad estructural es una consecuencia de la retención de la estereoquímica de los fragmentos mononucleares de los dímeros *trans*-[Ir(μ -Cl)(3b)₂]₂, durante los procesos de introducción o generación del ligando 3b'.

Los emisores homolépticos octaédricos de Ir(III) con tres ligandos ortometalados de tipo 2-arilpiridina, dispuestos con los átomos dadores de los grupos piridilo en una de las caras del octaedro y los de los grupos fenilo en la otra (*fac*), son más emisivos que sus isómeros con los átomos dadores de la misma naturaleza situados en posición meridional (*mer*). Para explicar esto se han argumentado razones relacionadas con la estructura

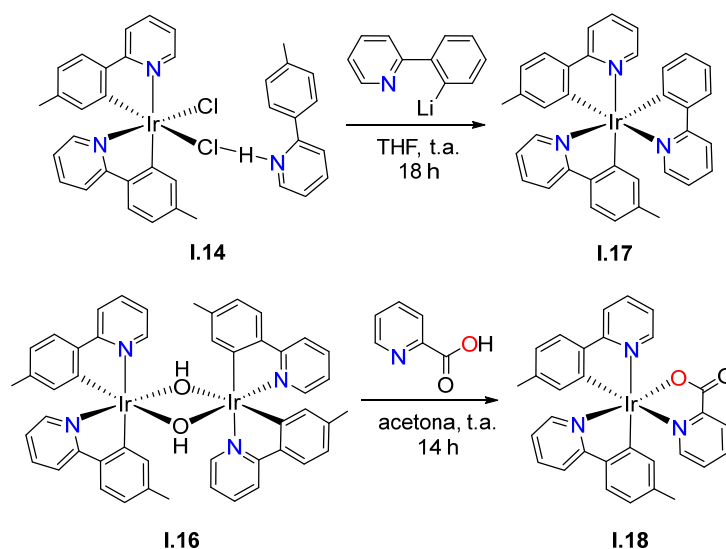
electrónica resultante de la geometría de estos compuestos. La mayor simetría de los isómeros *fac* favorece una mejor superposición entre los orbitales del metal y los ligandos, lo que facilita las transiciones electrónicas eficientes. Esto se traduce en estados excitados con energías más bajas, tiempos de vida más largos, y menores velocidades de desactivación no radiativa.^{17b,24} La extrapolación de las propiedades de estos emisores homolépticos a los heterolépticos del tipo $[3b+3b+3b']$ ha inspirado numerosos intentos de preparar dímeros *cis*- $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(3b)_2]_2$, con una disposición *cis* de los heterociclos de los ligandos 3b. Solo recientemente, nuestro grupo de investigación ha sido capaz de obtener compuestos con esta estereoquímica (Esquema I.3).⁸



Esquema I.3. Síntesis de dímeros *cis*- $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(3b)_2]_2$ (X = Cl, OH).

El uso de los dímeros **I.15** e **I.16** presenta sin embargo limitaciones asociadas a la baja solubilidad del derivado cloruro en los disolventes de reacción habituales y la baja estabilidad térmica, frente a la isomerización, del derivado hidroxilo. Como consecuencia, no existe un método general para preparar emisores heterolépticos de iridio(III) de la clase $[3b+3b+3b']$ con dos ligandos arilpiridina (3b) cuyos grupos piridilo estén en posición *cis* y un tercer ligando *N,C*-, *N,O*- u *O,O*-dador (3b'). La introducción de cada tipo de

ligando 3b' requiere un método específico, incluyendo un producto de partida diferente (Esquema I.4). La preparación de compuestos con ligandos *C,N*-dadores (**I.17**) tiene lugar mediante transmetalación sobre el aducto **I.14**. Por el contrario, el dímero con puentes hidroxilo **I.16** es el mejor punto de partida cuando la molécula precursora del ligando 3b' tiene un átomo de hidrógeno lo suficientemente ácido para ser extraído por los grupos hidroxilo básicos del doble puente. Así, la reacción de este dímero con ácido picolínico proporciona un emisor con un ligando 3b' del tipo *N,O*-dador (**I. 18** en el Esquema I.4). La síntesis de emisores con un ligando 3b' de tipo *O,O*-dador se ha llevado a cabo partiendo de ambos **I.14** e **I.16**, pero en los dos casos se obtienen mezclas de los isómeros *cis*- y *trans*-piridilo. Para el caso concreto del ligando acetilacetonato, se ha propuesto que su coordinación inicial a través del átomo de carbono central C³ genera un intermedio κ^1 -C³-(acac) pentacoordinado, que es capaz de sufrir la reorganización de *cis*-piridilo a *trans*-piridilo, antes de que se produzca el cambio de κ^1 -C³-(acac) a κ^2 -*O,O*-(acac).



Esquema I.4. Métodos de síntesis de emisores [3b+3b+3b'] en función de la naturaleza del ligando 3b'.

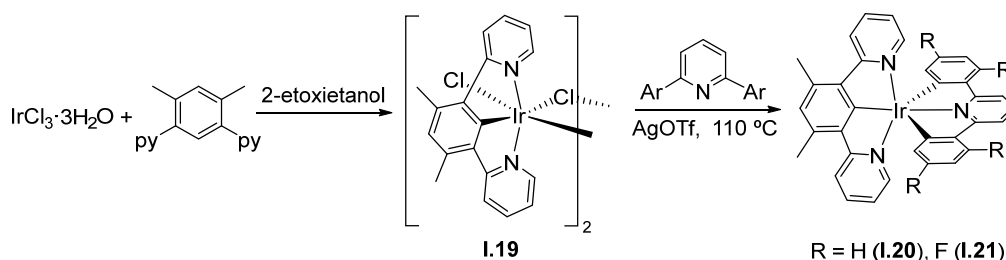
1.2. Ligandos pincer

La utilización de dos ligandos tridentados diferentes es una alternativa atrayente al uso de ligandos bidentados distintos. La coordinación de ligandos pincer, uno de ellos dador de 4 electrones (4t) y el otro dador de 5 electrones (5t'), al centro de iridio(III) da lugar a complejos hexacoordinados que no presentan los problemas de isomería y redistribución de ligandos que generan los complejos heterolépticos formados por grupos bidentados basados en arilpiridinas ortometaladas.²⁵ Aunque la rigidez impuesta por los ligandos pincer podría en principio generar distorsiones en la estructura del emisor, que provocarían una disminución en la eficiencia de la emisión, también es cierto que el aumento de la fuerza de la unión metal-ligando desestabiliza los estados excitados centrados en el metal 3MC , que favorecen los procesos de relajación no radiativos térmicamente accesibles.^{11a} Además, es de esperar que los complejos de tipo [4t+5t'] posean mayor estabilidad térmica que los de la clase [3b+3b+3b'], lo que les debería permitir soportar mejor las altas temperaturas requeridas para la evaporación térmica a vacío del proceso de fabricación del emisor.

Los armazones principales de los ligandos utilizados para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) de la clase [4t+5t'] son N-heterocíclicos y carbenos NHC. Estos armazones complementados con grupos arilo ortometalados conforman configuraciones que permiten una sintonización precisa de las propiedades fotofísicas de los complejos.^{11a,16a,25}

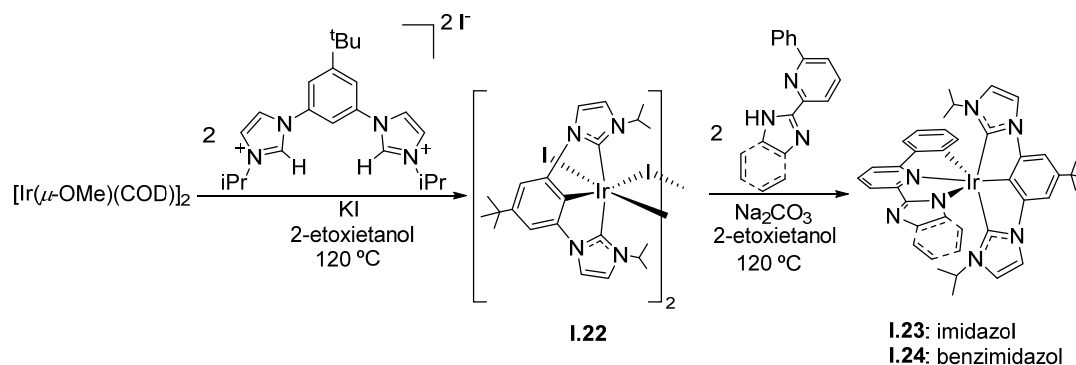
Williams y colaboradores promovieron un avance significativo en la síntesis de emisores de iridio(III) basados en ligandos pincer, en 2004.²⁶ Este grupo sintetizó el dímero de iridio(III) $[IrCl(\mu-Cl)\{\kappa^3-N,C,N-[py-C_6HMe_2-py]\}]_2$ (**I.19**), mediante la reacción de 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno con $IrCl_3 \cdot 3H_2O$, en 2-etoxietanol (Esquema I.5). Este dímero $[IrCl(\mu-Cl)(5t')]_2$ ha sido el origen de una variedad de

familias de emisores del tipo $[4t+5t']^{25g,25j,27}$. Su reacción con precursores de ligandos 4t, tales como 2,6-difenilpiridina y 2,6-di-(2,4-difluorofenil)piridina, en presencia de sales de plata ha permitido por ejemplo la obtención de los emisores **I.20** e **I.21**.²⁸



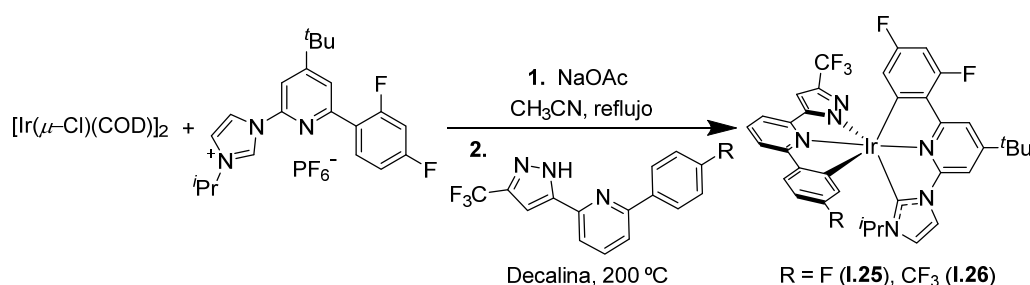
Esquema I.5. Preparación de los emisores **I.20** e **I.21** a través del dímero de Williams.

Las propiedades electrónicas particulares de los ligandos NHC hace a estos grupos especialmente adecuados para preparar PhOLEDs de iridio(III), en la región de alta energía.²⁹ Estos ligandos incrementan la energía del LUMO de los complejos debido a su carácter σ -dador, mientras que mejoran la estabilidad del HOMO como consecuencia de su capacidad π -aceptora. El resultado es la obtención de dispositivos con emisiones más energéticas. En este contexto, nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente una familia de emisores NHC del tipo $[4t+5t']$, remplazando el ligando 5t' bis-piridilo de Williams y colaboradores, por un ligando bis-NHC. El procedimiento para obtener el precursor dimérico $[\text{IrX}(\mu\text{-X})(5t')]_2$ se inspiró en estudios anteriores del propio grupo.³⁰ Así, con el fin de promover la metalación directa del catión 5-*tert*-butil-1,3-bis(isopropilimidazolio)benceno, se empleó el dímero de iridio(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$ en vez de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En presencia de yoduro de potasio, la reacción de este dímero con el yoduro del imidazolio condujo al dímero de iridio(III) deseado **I.22** (Esquema I.6).²⁵ⁱ Su reacción con los pre-ligandos 2-(1*H*-imidazol-2-il)6-fenilpiridina y 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)6-fenilpiridina condujo finalmente a los emisores **I.23** e **I.24**, respectivamente.



Esquema I.6. Preparación de los complejos **I.23** e **I.24**.

Chi y colaboradores han preparado los emisores **I.25** e **I.26**, utilizando un procedimiento de un paso que recuerda al de nuestro grupo, sin la necesidad de aislar un dímero intermedio (Esquema I.7).^{25d} Es de destacar que los ligandos de estos emisores están formados por tres unidades dadoras diferentes.



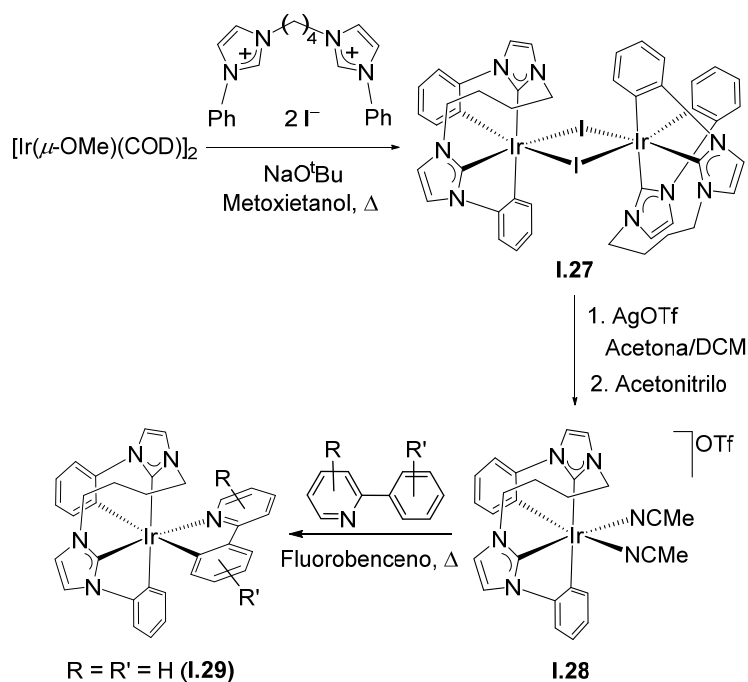
Esquema I.7. Preparación de los emisores **I.25** e **I.26**.

I.3. Ligandos tetra- y hexadentados

Una manera diferente de afrontar los problemas de los complejos [3b+3b+3b'] asociados con las reacciones de isomerización y redistribución de ligandos es enlazar los de tipo 3b. Su unión da lugar a ligandos tetradentados con dos unidades bidentadas iguales (tt). A pesar de ser menos comunes que los ligandos monodentados, bidentados y tridentados, estos ligandos están demostrando una gran aplicabilidad en diversos campos, en los últimos años.³¹ Los ligandos tetradentados aumentan la fuerza de la unión metal-

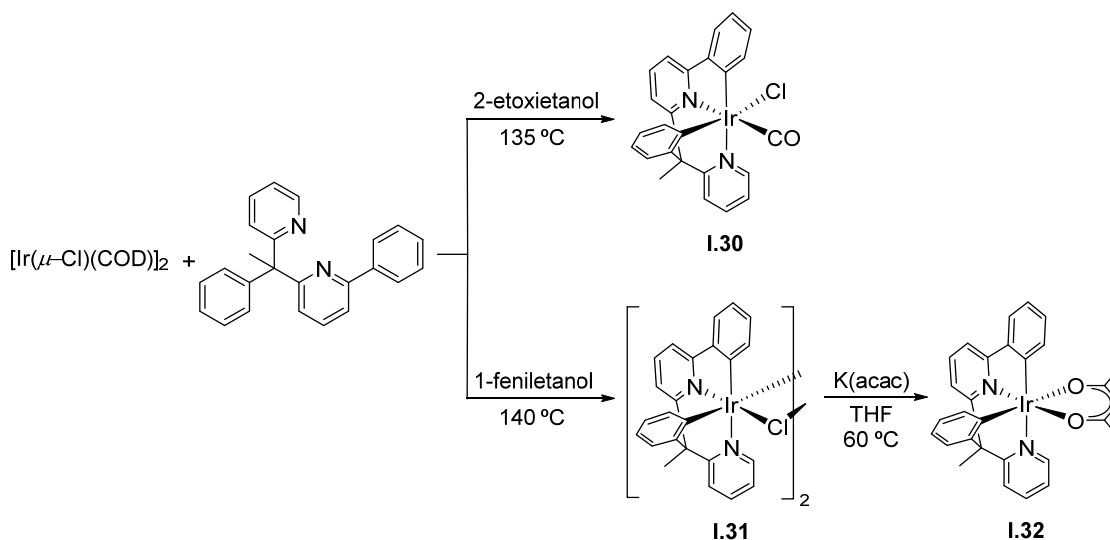
ligando debido a la interacción del centro metálico con cuatro puntos dadores de electrones, lo que se traduce en una mayor estabilidad y rigidez de los complejos en comparación con aquellos que coordinan ligandos tridentados. Por ello, no es sorprendente que esta aproximación se haya utilizado para mejorar la eficiencia de emisores basados en iones d^8 ,³² en particular de aquellos con un acoplamiento espín-órbita débil y estados excitados d-d centrados en el metal, accesibles térmicamente.³³

Los ligandos tetradentados tradicionales presentan como átomos dadores nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno y azufre, mientras que el carbono es mucho menos frecuente.³⁴ Sin embargo, se han desarrollado recientemente sistemas innovadores, que incorporan uno o varios grupos C-dadores; principalmente arilo y NHC.³⁵ La metalación de los grupos NHC requiere procedimientos específicos. En este contexto, la metalación directa de las sales de imidazolio o bencimidazolio se considera el método más limpio.³⁶ La unión de dos grupos ciclometalados fenil-NHC, mediante una cadena flexible, a través de los átomos de nitrógeno genera ligandos dianiónicos tetradentados C,C',C',C -dadores. Estos ligandos han permitido la formación de derivados heterolépticos fosforescentes de iridio(III) de la clase [6tt+3b]. Nuestro grupo de investigación ha observado que el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$ es capaz de metalar el catión de la sal diyoduro de 1,1'-difenil-3,3'-butilendiimidazolio para generar **I.27**, de acuerdo con la reacción que resume el Esquema I.8. Esta especie se transforma fácilmente en el complejo bis(acetonitrilo) **I.28**, que promueve la activación heterolítica de un enlace *orto*-CH del grupo fenilo de diferentes moléculas de tipo 2-fenilpiridina para formar complejos [6tt+3b], que presentan rendimientos cuánticos cercanos a la unidad, como es el caso del emisor **I.29**.³⁰ Es de destacar que las unidades NHC del ligando tetradentado en estos compuestos están dispuestas en posición *cis*.



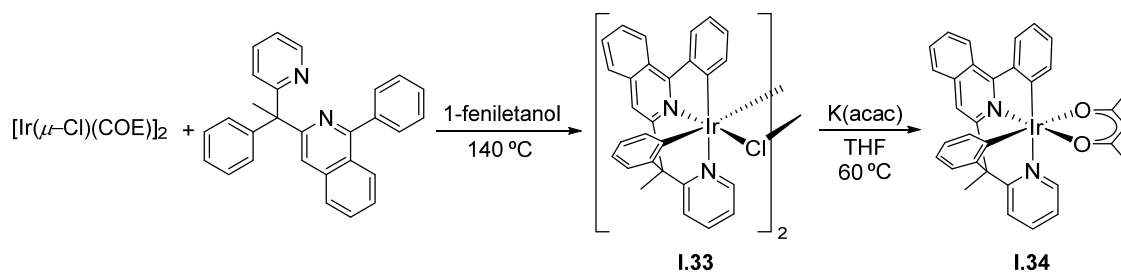
Esquema I.8. Preparación de emisores [6tt+3b].

Nuestro grupo y la compañía Universal Display Coorporation (UDC) decidieron ir más allá diseñando y preparando nuevas moléculas orgánicas que pudieran ser precursoras de ligandos tetradentados con dos unidades bidentadas diferentes (tt'). Una de estas moléculas fue 2-fenil-6-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)piridina. Sus reacciones con el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ condujeron a emisores fosforescentes de las clases [6tt'+1m+2m] o [6tt'+3b], dependiendo del alcohol usado como disolvente (Esquema 1.9).³⁷ En 2-etoxietanol, se obtuvo el emisor **I.30**, debido a que los alcoholes primarios carbonilan el centro metálico. Sin embargo, en alcoholes secundarios como 1-feniletanol, que también tiene un punto de ebullición suficientemente alto para promover la activación del enlace *orto*-CH de los grupos fenilo del pre-ligando, la reacción condujo al intermedio sintético **I.31**. Este dímero permitió la preparación del emisor deseado **I.32**, mediante su reacción posterior con acetilacetato de potasio. A diferencia de lo que se observa generalmente en complejos con dos unidades arilpiridina ortometaladas, el nuevo ligando impone una disposición *cis* de los grupos piridilo.



Esquema I.9. Preparación de los complejos **I.30** e **I.32**, emisores en la región del verde.

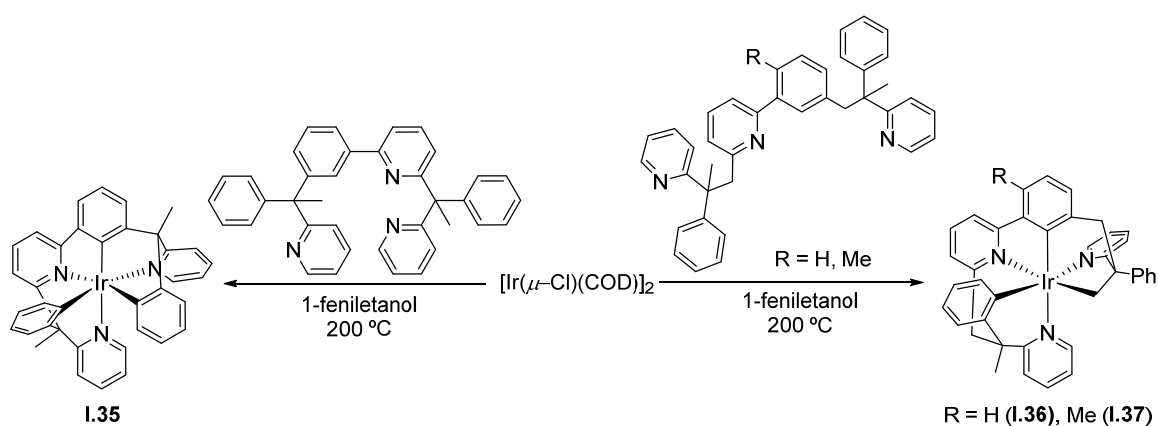
El complejo **I.32** es un emisor de iridio tris(heteroléptico) formado por tres unidades bidentadas diferentes: una 2-fenilpiridina ortometalada, una 2-bencilpiridina ortometalada y un grupo acac. Con el fin de desplazar la emisión hacia la región del rojo, manteniendo la disposición *cis* de los heterociclos, posteriormente se decidió sustituir la unidad fenilpiridina por fenilisoquinolina; es bien conocido que un aumento de la conjugación del heterociclo produce dicho efecto.^{21,38} Así, se preparó la molécula orgánica 1-fenil-3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)isoquinolina, que mediante un procedimiento similar al de su análoga con piridina condujo al dímero **I.33** y posteriormente al emisor diseñado **I.34** (Esquema I.10).³⁹



Esquema I.10. Preparación del complejo **I.34**, emisor en la región del rojo.

El número de estereoisómeros sintéticamente accesibles aumenta dramáticamente cuando el grupo acac de los emisores **I.32** o **I.34** se reemplaza por un ligando

ortometalado de tipo 2-fenilpiridina. Para evitar este problema, se decidió subir un escalón más uniendo los tres fragmentos bidentados, lo que genera un ligando hexadentado. En este contexto, nuevamente nuestro grupo de investigación ha diseñado recientemente moléculas orgánicas precursoras de ligandos hexadentados dadores de $9e^-$ (9h), que resultan formalmente de unir los ligandos bidentados C,N -dadores, de complejos de las clases $[3b+3b+3b']$ y $[3b+3b'+3b'']$, con los heterociclos en disposición *facial*. La reacción del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})]_2$ con el pre-ligando 2-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)-6-(3-(1-fenil-1-(piridin-2-il)etil)fenil)piridina en 1-feniletanol conduce al emisor **I.35**, que presenta un ligando hexadentado- C,N,C',N',C,N formado por una unidad fenilpiridina ortometalada y dos unidades bencilpiridinas ortometaladas.⁴⁰ A través de reacciones similares, el uso de los pre-ligandos 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 ha permitido la preparación de los emisores **I.36** e **I.37**, que muestran una disposición *facial* de los heterociclos de tres piridinas sustituidas metaladas diferentes: 2-fenilpiridina, 2-bencilpiridina y 2-etilpiridina (Esquema I.11).⁴¹



Esquema I.11. Preparación de emisores de iridio(III) tris(heterolépticos) de tipo encapsulado con ligandos hexadentados- C,N,C',N',C,N (**I.35**) y - C,N,C',N',C'',N'' (**I.36** e **I.37**).

I.4. Objetivos de la tesis

La investigación recogida en esta memoria se ha realizado dentro de un proyecto, financiado por la empresa Universal Display Cooperation (UDC), que ha incluido mi contrato como investigadora de la Universidad de Zaragoza, durante los cuatro años y medio que ha durado el trabajo experimental responsable de las páginas que vienen a continuación. Al inicio del mismo nos planteamos tres objetivos: i) encontrar compuestos de partida y procedimientos, que permitiesen la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) de la clase $[3b+3b+3b']$, con disposiciones *fac-N,N,N'* y *fac-C,C,C'*; ii) preparar emisores metaladiheteroaromáticos a través de los procedimientos y partiendo de los precursores descubiertos y iii) explorar nuevos procedimientos y pre-ligandos pincer para estabilizar emisores fosforescentes de iridio(III), que pudieran ser utilizados como fotocatalizadores de reacciones de acoplamiento C-C. Los esfuerzos realizados para alcanzar estos objetivos se resumen en los tres capítulos que se exponen seguidamente.

I.5. Estructura de la tesis

Los capítulos incluyen una breve introducción, la discusión de los resultados obtenidos y unas conclusiones parciales basadas en estos resultados. Tras el último capítulo, se exponen las conclusiones generales de la investigación. A continuación, la parte experimental proporciona una descripción detallada de las técnicas, materiales y procedimientos utilizados para la síntesis y caracterización de los compuestos, así como la metodología empleada en los cálculos computacionales. Seguidamente, se presenta la bibliografía con las referencias más relevantes relacionadas con el trabajo. Finalmente, se adjuntan los anexos que incluyen los espectros RMN de todos los compuestos

sintetizados, los datos fotofísicos experimentales más importantes, y los resultados de los cálculos teóricos a nivel DFT para los emisores.

El capítulo 1 consta de tres partes. La primera describe la síntesis de los nuevos dímeros $cis-[Ir(\mu^2-\eta^2-C\equiv CR)(3b)_2]_2$, donde los ligandos alquinilo estabilizan la disposición *cis* de los heterociclos de los ligandos 3b, a diferencia del anión cloruro. En la segunda, se muestra el uso de los ligandos acetiluro como bloques de construcción para preparar una nueva familia de emisores fosforescentes de iridio(III), iridaimidazo[1,2-*a*]piridina, que poseen una estructura octaédrica basada en las disposiciones *fac-N,N,N'* y *fac-C,C,C'*. La tercera parte muestra las propiedades fotofísicas de los emisores descubiertos y describe la fabricación y propiedades de un dispositivo PhOLED de saturación de color verde intenso, que pueden encontrar aplicación en futuras pantallas con especificación BT.2020.

El capítulo 2 muestra la preparación y propiedades fotofísicas de tres nuevas familias de emisores fosforescentes de iridio(III), que incluyen los primeros derivados iridaoxazol, compuestos hidroxicarbeno y complejos $N,C(sp^3),C(sp^2),O$ -tetradentados. Los emisores descubiertos se han obtenido empleando los ligandos acetiluro de los dímeros $cis-[Ir(\mu^2-\eta^2-C\equiv CR)(3b)_2]_2$ y diferentes amidas como bloques de construcción.

El capítulo 3 se desarrolla en tres fases. La primera describe la preparación de una familia de emisores fosforescentes de iridio(III), $trans-IrH(\kappa^3-L)(P^iPr_3)_2$, mediante la activación de enlaces σ (C-H, N-H, O-H) de moléculas orgánicas, que son pre-ligandos pincer 4t. Las reacciones son promovidas por el complejo polihidruro $IrH_5(P^iPr_3)_2$. En la segunda se estudian las propiedades fotofísicas de los compuestos obtenidos, sugiriendo las de dos de ellos una notable capacidad fotocatalítica. En la última, se evalúan racionalmente sus actividades en reacciones de α -amino arilación $C(sp^3)-H$ con derivados ciano aromáticos.

Capítulo 1

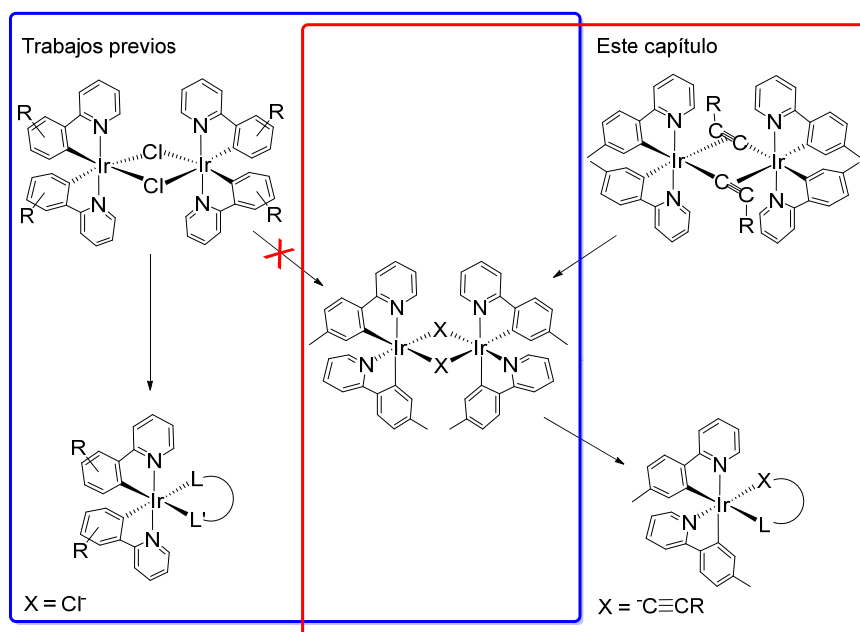
Ligandos alquinilo como bloques de construcción para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III): Precursores sintéticos y procedimientos alternativos

1.1. Introducción

Una alternativa prometedora a los métodos comentados previamente para acabar con la monotonía estructural impuesta por los dímeros de partida $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3\text{b})_2]_2$ es la sustitución de los puentes cloruro por ligandos de tipo alquinilo. Al igual que el cloruro, estos ligandos se comportan como monodentados dadores de $1e^-$ en compuestos mononucleares, mientras que actúan como puentes dadores de $3e^-$ en especies bimetálicas.⁴² Sin embargo, el enlace metal-alquinilo es significativamente más versátil que el enlace metal-cloruro. A diferencia del cloruro, el sistema π del triple enlace C-C proporciona en principio una vía para la deslocalización de la densidad electrónica. Así, los aniones alquinilo (isoelectrónicos con el carbonilo) muestran una capacidad π -aceptora moderada, lo que les permite participar en la retrodonación metal-ligando. Además, los sustituyentes del triple enlace C-C pueden controlar la contribución de las componentes σ -ligando-metal, π -metal-ligando y π -ligando-metal al enlace global metal-alquinilo.⁴³ Dado que los enlaces metal-heterociclo y metal-arilo de los cromóforos quelato proporcionan una situación de enlace asimétrica, tales modificaciones en la interacción metal-alquinilo podrían ser relevantes para estabilizar una disposición particular del cromóforo. Además, un aumento en el tamaño del sustituyente debería desestabilizar la unidad bimetálica, dando fragmentos transitorios pentacoordinados que podrían ofrecer rutas para cambiar la disposición de los anillos y evitar la retención de la estereoquímica durante las reacciones de los dímeros. Una ventaja adicional de los ligandos alquinilo es su potencial uso en síntesis organometálica como bloques de construcción.⁴⁴

Estas características de los ligandos acetiluro fueron la razón de su elección para abordar el primer objetivo de la Tesis y acabar de esta forma con la uniformidad estructural impuesta por los dímeros *trans*- $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3\text{b})_2]_2$. Así, decidimos reemplazar

los ligandos puente cloruro de algunos de estos dímeros por acetiluros. Este capítulo demuestra que, a diferencia del anión cloruro, los aniones acetiluro estabilizan los dímeros *cis*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR)(3b)₂]₂ con los heterociclos de los ligandos 3b dispuestos en posición *cis*. Estos dímeros permiten preparar los emisores deseados de iridio(III) [3b+3b+3b'], utilizando los puentes acetiluro como bloques de construcción (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Contextualización del capítulo.

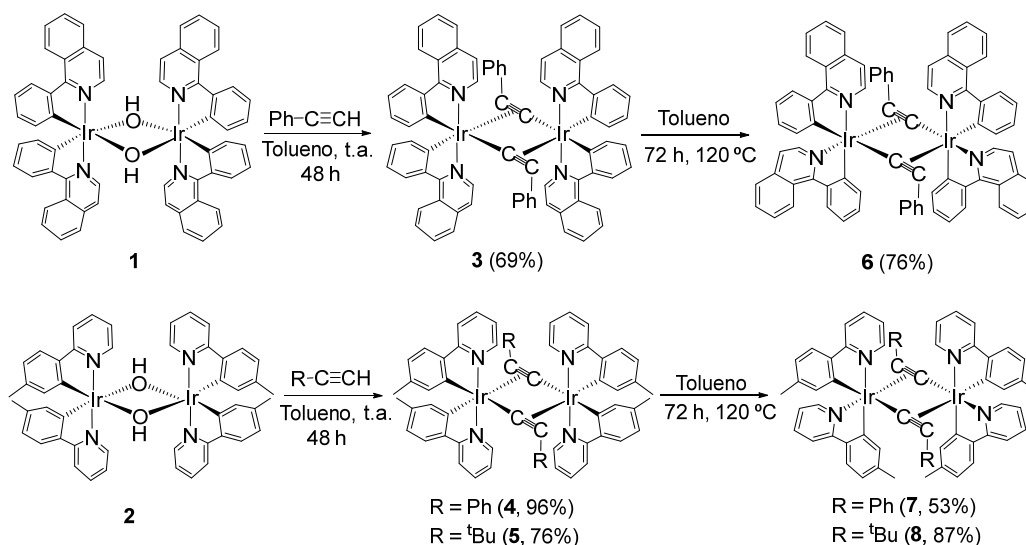
1.2. Preparación de dímeros *cis*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR)(3b)₂]₂ con los heterociclos de los ligandos 3b en posición *cis*

El enlace C(sp)-H de un alquino terminal generalmente es mucho más reactivo que los enlaces C(sp³)-H e incluso que los enlaces C(sp²)-H. Así, permite la formación de derivados hidruro-metal-alquinilo mediante su adición oxidante a complejos de metales de transición insaturados,⁴⁵ mientras que genera especies metal-alquinilo como resultado de su activación heterolítica promovida por compuestos hidroxilo saturados e

insaturados, donde el grupo OH actúa como una base interna.⁴⁶ La reactividad del enlace C(sp)-H de los alquinos terminales y la capacidad del ligando hidroxilo para promover la extracción del átomo de hidrógeno acetilénico, dando agua como único subproducto, nos inspiraron a usar alquinos terminales y los dímeros con puentes hidroxilo *trans*-[Ir(μ-OH){κ²-C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**1**) y *trans*-[Ir(μ-OH){κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (**2**) como moléculas precursoras para la preparación de los respectivos dímeros con puentes acetiluro. Además, la preparación de estos dímeros con puentes hidroxilo es muy sencilla²¹ y su estabilidad es comparable a la de los respectivos dímeros con puentes cloruro. La selección del ligando 1-fenilisoquinolina ortometalado del dímero **1** se realizó con la finalidad de generar emisores en la región de baja energía. Por el contrario, el cromóforo 2-(*p*-tolil)piridina ortometalado del dímero **2** debería producir emisores en zonas de energías moderadamente altas.

El tratamiento de suspensiones del dímero **1**, en tolueno, con 5.0 equiv de fenilacetileno y el tratamiento por separado del dímero **2** con 5.0 equiv de fenilacetileno y 5.0 equiv de *tert*-butilacetileno, a temperatura ambiente, durante 48 horas conduce a los dímeros *trans*-[Ir(μ²-η²-C≡CPh){κ²-C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**3**) y *trans*-[Ir(μ²-η²-C≡CR){κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (R = Ph (**4**), ^tBu (**5**)), como resultado de la activación heterolítica del enlace C(sp)-H de los respectivos alquinos terminales, promovida por los grupos OH puente de los dímeros de partida (Esquema 1.2). El complejo **3** se obtuvo como un sólido rojo, con un rendimiento del 69%, después de su purificación mediante cromatografía en columna de Al₂O₃, mientras que los dímeros análogos de *p*-tolilpiridina **4** y **5** se aislaron como sólidos amarillos, analíticamente puros, con rendimientos del 96% y 73%, respectivamente, sin necesidad de purificación adicional. En este contexto, cabe señalar que Lalinde y colaboradores han preparado, con rendimientos de moderados a buenos, los dímeros análogos con 2-fenilpiridina *trans*-[Ir(μ²-η²-C≡CR){κ²-C,N-(C₆H₄-

py)}₂]₂ (R = *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄, 1-Np, ^tBu, SiMe₃), mediante alquínización del precursor con puentes cloruro *trans*-[Ir(μ-Cl){κ²-C,N-(C₆H₄-py)}₂]₂, con el correspondiente LiC≡CR, o mediante el desplazamiento del ligando acetonitrilo del complejo solvato, catiónico, mononuclear [Ir{κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂(CH₃CN)₂]⁺, con el acetiluro.^{6d}



Esquema 1.2. Preparación de los complejos 3-8.

Los complejos **3** y **4** se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X. Ambas estructuras demuestran el éxito de la activación heterolítica del enlace C(sp)-H, que tiene lugar con la retención total de la stereoquímica de los dímeros precursores; los centros metálicos conservan la disposición *cis* de los grupos fenilo metalados y la disposición *trans* de los heterociclos, manteniendo los ligandos quelato perpendiculares en dos grupos de planos paralelos. Cálculos previos de DFT sobre el precursor con puentes hidroxilo **1** han revelado que esta disposición enantiomérica es ligeramente más estable que la forma *meso*.²¹ La Figura 1.1 muestra la estructura del dímero **3**, mientras que la Figura 1.2 presenta una vista del dímero **4**. El poliedro alrededor de cada centro metálico es el octaedro típico de un ion *d*⁶ hexacoordinado, con los ligandos puente alquínico unidos a través del átomo de carbono terminal a un centro metálico y por el

triple enlace C-C al otro. Las distancias metal-alquinilo están dentro del rango esperado y son comparables con las reportadas para los compuestos de Lalinde,^{6d} mientras que las longitudes de enlace metal-fenilo señalan la marcada diferencia existente entre la influencia *trans* del átomo de carbono terminal y del triple enlace del ligando alquinilo. Así, en ambas estructuras, las distancias Ir-C *trans* al triple enlace son aproximadamente 0.04 Å más cortas que las longitudes de enlace Ir-C *trans* al átomo de carbono terminal. Debido a la presencia de los ligandos alquinilo en estos complejos, sus espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a temperatura ambiente, en diclorometano- d_2 contienen dos singletes, uno de ellos entre 102 y 115 ppm y el otro entre 70 y 80 ppm, correspondientes a los átomos C(sp): C $_{\alpha}$ y C $_{\beta}$, respectivamente. Además, cabe mencionar que los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los dímeros **4** y **5** también revelan que los centros de iridio intercambian los átomos C $_{\beta}$ de los ligandos alquinilo en disolución. Así, estos espectros muestran una única señal para los dos pares no equivalentes de grupos metilo de los sustituyentes *p*-tolilo ortometalados, alrededor de 1.9 ppm en el espectro de ^1H y alrededor de 22 ppm en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

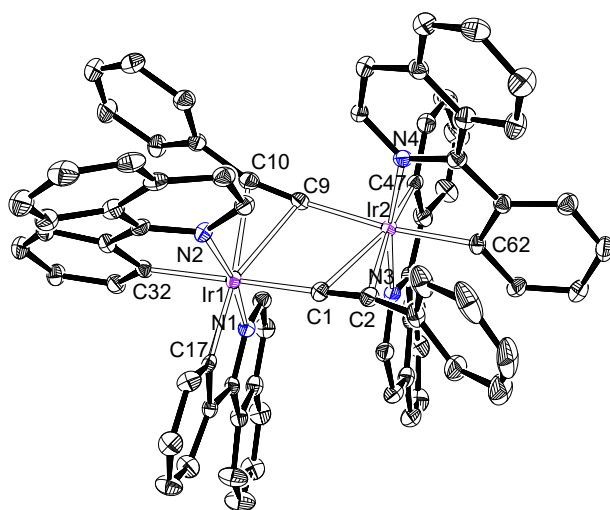


Figura 1.1. Diagrama ORTEP del complejo **3**. Por claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.041(4), Ir(1)–N(2) = 2.052(4), Ir(1)–C(17) = 2.007(4), Ir(1)–C(32) = 2.046(4), Ir(1)–C(1) = 2.061(4), Ir(1)–C(9) = 2.445(4), Ir(1)–C(10) = 2.419(4), Ir(2)–N(3) = 2.046(4),

Ir(2)–N(4) = 2.059(4), Ir(2)–C(47) = 2.001(4), Ir(2)–C(62) = 2.047(4), Ir(2)–C(9) = 2.097(4), Ir(2)–C(1) = 2.424(4), Ir(2)–C(2) = 2.464(4), C(1)–C(2) = 1.231(6), C(9)–C(10) = 1.231(6), N(1)–Ir(1)–N(2) = 170.08(14), C(32)–Ir(1)–C(1) = 168.35(17), N(3)–Ir(2)–N(4) = 169.36(14), C(62)–Ir(2)–C(9) = 170.67(17).

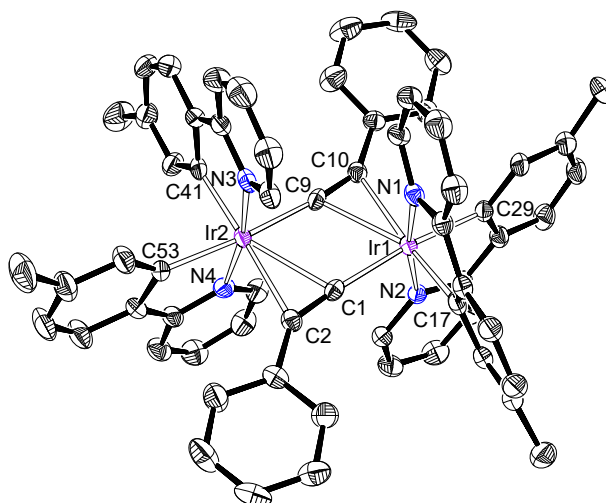


Figura 1.2. Diagrama ORTEP del complejo **4**. Por claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.048(3), Ir(1)–N(2) = 2.049(3), Ir(1)–C(17) = 2.015(4), Ir(1)–C(29) = 2.054(4), Ir(1)–C(1) = 2.055(4), Ir(1)–C(9) = 2.435(4), Ir(1)–C(10) = 2.379(4), Ir(2)–N(3) = 2.057(3), Ir(2)–N(4) = 2.051(3), Ir(2)–C(41) = 2.008(4), Ir(2)–C(53) = 2.054(4), Ir(2)–C(9) = 2.065(4), Ir(2)–C(1) = 2.424(4), Ir(2)–C(2) = 2.363(4), C(1)–C(2) = 1.243(5), C(9)–C(10) = 1.241(5), N(1)–Ir(1)–N(2) = 170.61(12), C(29)–Ir(1)–C(1) = 173.54(15), N(3)–Ir(2)–N(4) = 170.22(13), C(53)–Ir(2)–C(9) = 172.41(15).

Existen diferencias significativas de comportamiento entre los dímeros con puentes acetiluro **3-5** y sus precursores con puentes hidroxilo **1** y **2**, así como con los análogos cloruro. A diferencia de **1** y **2** y de los dímeros con puentes cloruro, los fragmentos mononucleares de **3-5** isomerizan en tolueno a 120 °C, cambiando las posiciones relativas de uno de los ligandos quelatos. La isomerización da lugar a los dímeros deseados *cis*-[Ir(μ²-η²-C≡CPh){κ²-C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**6**) y *cis*-[Ir(μ²-η²-C≡CR){κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (R = Ph (**7**), ^tBu (**8**)), donde los fragmentos mononucleares coordinan heterociclos que están dispuestos en posiciones *cis* (Esquema

1.2). Después de 72 horas, la transformación es cuantitativa. Como resultado, los complejos **6-8** se aislaron como sólidos analíticamente puros de color rojo anaranjado (**6**) o amarillo (**7** y **8**) con rendimientos altos (53-87%). Las estructuras obtenidas de los análisis de difracción de rayos X de los compuestos **6** y **7** demuestran, sin lugar a dudas, la isomerización y, por lo tanto, la existencia de los dímeros *cis*-[Ir(μ -X)(3b)₂]₂ con una disposición *cis* de los heterociclos de los ligandos 3b, cuando el ligando puente X es un grupo acetiluro. La Figura 1.3 muestra la estructura del derivado de isoquinolina **6**, mientras que la Figura 1.4 presenta la estructura del homólogo de piridina **7**. Al igual que en los dímeros **3** y **4**, los ligandos ortometalados se encuentran en dos grupos de planos paralelos. Además de la disposición *trans* de los grupos heterociclo y fenilo, en ambos fragmentos mononucleares, la característica más notable de estas estructuras es la disposición de los puentes acetiluro. Ubicados en un plano perpendicular a la dirección N-Ir-C_{fenilo}, disponen el átomo de carbono terminal en posición *trans* al heterociclo restante, mientras que el triple enlace se encuentra en posición *trans* al grupo fenilo. Las distancias iridio-alquínulo, así como las longitudes de enlace iridio-fenilo, son comparables con las encontradas en los isómeros precursores. A diferencia de **3-5**, las estructuras de los dímeros **6-8** son rígidas en disolución. De acuerdo con la Figura 1.4, los espectros RMN de los dímeros **7** y **8**, a temperatura ambiente, en diclorometano-*d*₂ muestran dos singletes correspondientes a los grupos metilo de los fragmentos *p*-tolil: alrededor de 1.9 y 2.3 ppm en el espectro de ¹H, y entre 21 y 22 ppm en el espectro de ¹³C{¹H}. Los espectros de ¹³C{¹H} también contienen las señales correspondientes a los átomos C(sp): C_α y C_β de los puentes acetiluro, que se observan entre 103 y 92 ppm y alrededor de 72 ppm, respectivamente.

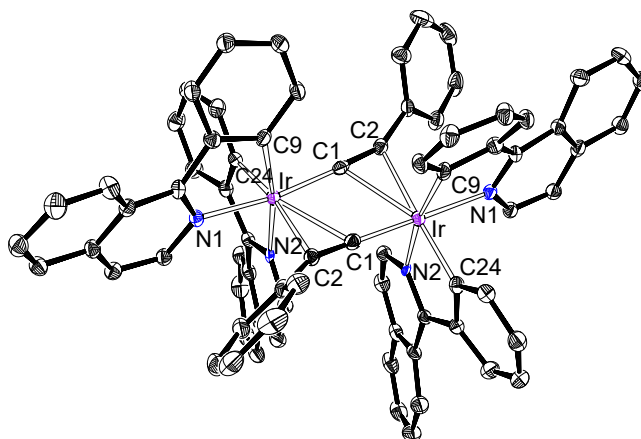


Figura 1.3. Diagrama ORTEP del complejo **6**. Por claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.103(3), Ir–N(2) = 2.130(3), Ir–C(9) = 2.015(3), Ir–C(24) = 2.016(3), Ir–C(1) = 1.989(3), Ir–C(1) = 2.439(3), Ir–C(2) = 2.349(3), C(1)–C(2) = 1.229(5), C(1)–Ir–N(1) = 171.14(12), C(9)–Ir–N(2) = 170.37(12).

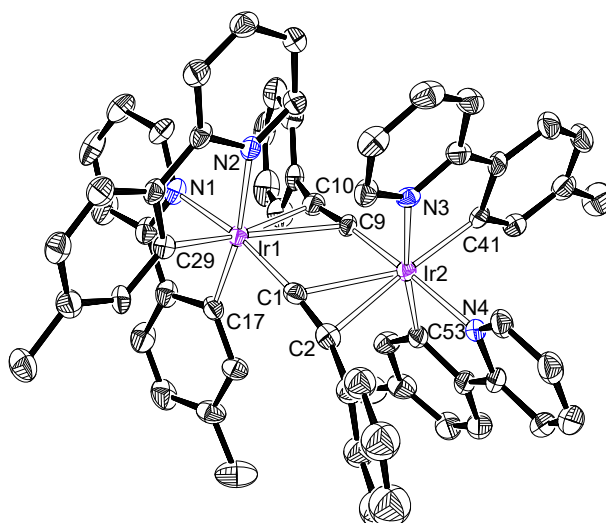
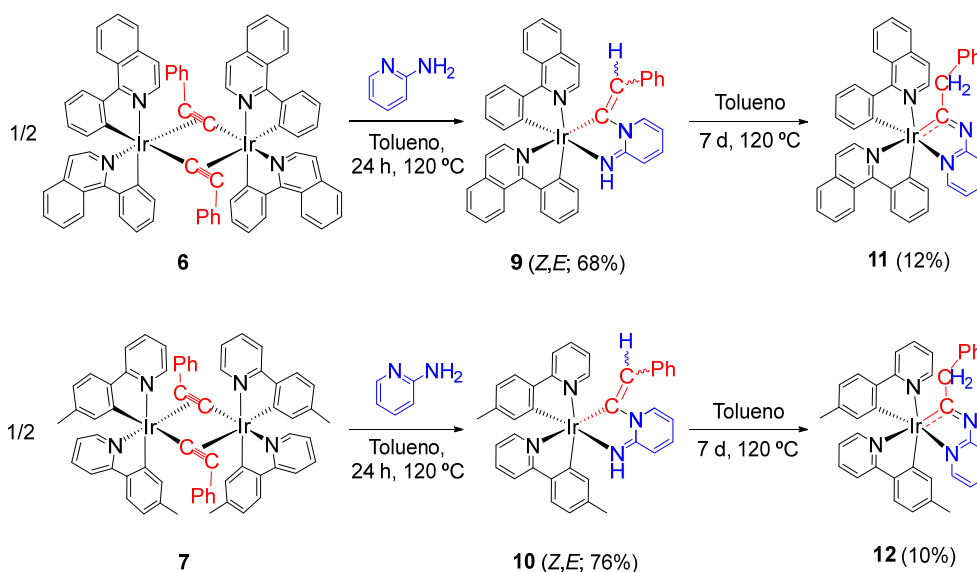


Figura 1.4. Diagrama ORTEP del complejo **7**. Por claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.108(5), Ir(1)–N(2) = 2.158(5), Ir(1)–C(17) = 2.018(6), Ir(1)–C(29) = 2.012(7), Ir(1)–C(1) = 1.989(7), Ir(1)–C(9) = 2.439(6), Ir(1)–C(10) = 2.370(7), Ir(2)–N(3) = 2.155(5), Ir(2)–N(4) = 2.099(5), Ir(2)–C(41) = 2.012(7), Ir(2)–C(53) = 2.006(6), Ir(2)–C(9) = 1.980(6), Ir(2)–C(1) = 2.418(7), Ir(2)–C(2) = 2.366(7), C(1)–C(2) = 1.216(10), C(9)–C(10) = 1.228(9), C(1)–Ir(1)–N(1) = 170.5(2), C(17)–Ir(1)–N(2) = 170.5(2), C(53)–Ir(2)–N(3) = 171.5(2), C(9)–Ir(2)–N(4) = 170.5(2).

1.3. Los puentes alquinilo como bloques de construcción para la preparación de nuevos ligandos *C,N*-quelato

Razonamos que, en efecto, los dímeros **6-8** deberían ser la puerta de entrada a la preparación de nuevas familias de compuestos emisores con los heterociclos de los cromóforos dispuestos en *cis*, ya que la coordinación de los aniones acetiluro a los centros de iridio produce un aumento de la reactividad del triple enlace. Además, como consecuencia de la transferencia de la nucleofilia del átomo C_α al C_β , el triple enlace C-C es susceptible de adicionar electrófilos a C_β y nucleófilos a C_α . Así, para validar esta idea, decidimos estudiar las reacciones de los dímeros **6-8** con 2-aminopiridina, que tiene un tautómero imino: 2(1*H*)-piridinimina.⁴⁷

El tratamiento de disoluciones de los dímeros **6** y **7**, en tolueno, con 1.5 equiv de la amina, a 120 °C, durante 24 horas conduce a los derivados mononucleares $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C(=CHPh)-NC}_5\text{H}_4\text{-NH}]\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-Isoqui)}\}_2$ (**9**) e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C(=CHPh)-NC}_5\text{H}_4\text{-NH}]\}\{\kappa^2\text{-C,N-(MeC}_6\text{H}_3\text{-py)}\}_2$ (**10**). Estos compuestos son el resultado de la ruptura de los puentes de los dímeros precursores, la adición del enlace N-H del heterociclo del tautómero imino al triple enlace C-C de los ligandos acetiluro y la coordinación del grupo imino exocíclico a los centros de iridio. Los complejos **9** y **10** se aislaron como sólidos de color rojo y naranja, con rendimientos del 68% y 76%, respectivamente (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Preparación de los complejos **9-12**.

Ambos complejos se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.5 muestra la estructura del derivado de isoquinolina **9**, mientras que la Figura 1.6 presenta la del complejo de piridina **10**. Las estructuras demuestran la adición del tautómero 2(1H)-piridinimina a los triples enlaces de los dímeros precursores. Estas reacciones dan lugar a un ligando estilipiridinimina *C,N*-quelato de 3e⁻. Así, el poliedro de coordinación alrededor del centro metálico se puede describir como un octaedro definido por tres ligandos *C,N*-quelatos con disposición *facial* de los carbonos y heteroátomos. La característica más remarcable del ligando generado es la estereoquímica *E* del fragmento estililo, con el átomo de hidrógeno apuntando hacia la nube electrónica del sustituyente ortometalado de uno de los heterociclos, y el fragmento metálico y el grupo fenilo dispuestos en posición *trans* respecto al doble enlace C-C. Los espectros RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, a temperatura ambiente, en diclorometano-*d*₂ revelan que en disolución estos compuestos existen como una mezcla de los isómeros estililo *E* y *Z*, en relación molar 3:2. Así, los espectros de ¹H muestran dos singletes anchos en torno a 5.8 y 5.4 ppm, debido al átomo de hidrógeno NH de la imina, mientras que las señales correspondientes al átomo de hidrógeno *CHPh* se observan a 6.43 (**9**) y 6.67 (**10**) ppm

para un isómero y alrededor de 4.9 ppm para el otro. Asumimos que el isómero *E* es el mayoritario en ambos casos, ya que es el de menor impedimento estérico y la resonancia correspondiente al átomo de hidrógeno del grupo estirilo (*CHPh*) aparece en el espectro de ^1H a campo más alto, como consecuencia del efecto de la corriente del anillo aromático al que apunta. En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia debida al átomo de carbono endocíclico de la fracción estirilo aparece alrededor de 150 ppm, para los dos isómeros de ambos complejos.

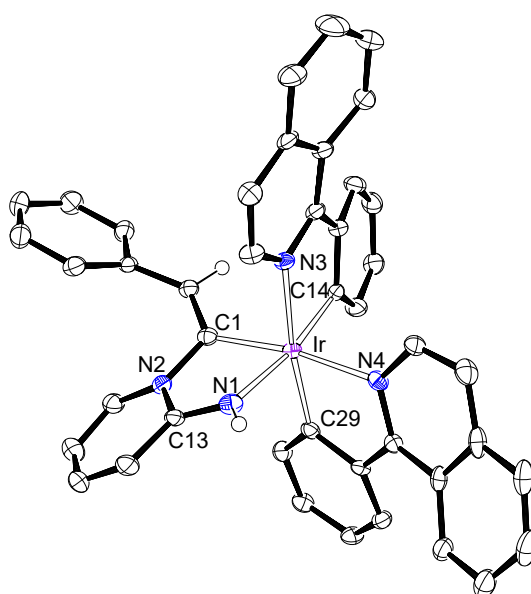


Figura 1.5. Diagrama ORTEP del complejo **9**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.113(3), Ir–N(3) = 2.117(3), Ir–N(4) = 2.110(3), Ir–C(1) = 2.008(4), Ir–C(14) = 2.014(4), Ir–C(29) = 2.006(4), N(1)–C(13) = 1.313(5), N(2)–C(13) = 1.387(5), N(2)–C(1) = 1.464(5).

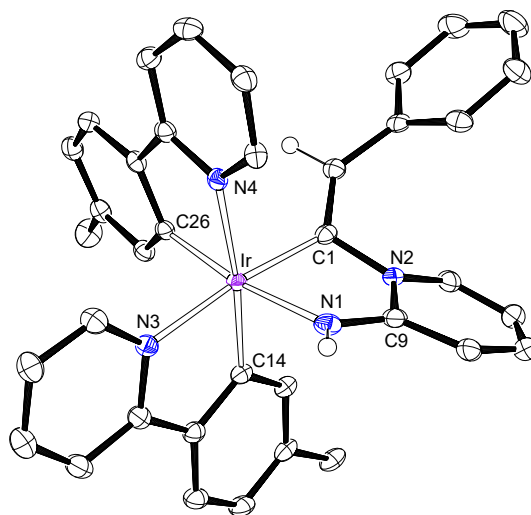


Figura 1.6. Diagrama ORTEP del complejo **10**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.133(2), Ir–N(3) = 2.115(2), Ir–N(4) = 2.126(2), Ir–C(1) = 2.000(2), Ir–C(14) = 2.012(2), Ir–C(26) = 2.012(2), N(1)–C(29) = 1.308(3), N(2)–C(9) = 1.378(3), N(2)–C(1) = 1.470(3), C(26)–Ir–N(1) = 171.54(9), C(1)–Ir–N(3) = 172.86(9), C(14)–Ir–N(4) = 173.58(9).

El ligando estirilpiridinimina de los compuestos **9** y **10** se reorganiza para formar un biciclo iridaimidazo[1,2-*a*]piridina, en tolueno, a 120°C. La transformación es lenta y parcial. Así, bajo dichas condiciones, los complejos **9** y **10** evolucionan hacia los derivados iridaimidazopiridina Ir{ κ^2 -C,*N*-[C(CH₂Ph)Npy]}{ κ^2 -C,*N*-(C₆H₄-Isoqui)}₂ (**11**) e Ir{ κ^2 -C,*N*-[C(CH₂Ph)Npy]}{ κ^2 -C,*N*-(MeC₆H₃-py)}₂ (**12**), para generar mezclas de ambos isómeros en relaciones molares de 7:3, al cabo de una semana (Esquema 1.3). Los complejos **11** y **12** se separaron de las respectivas mezclas mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se aislaron como sólidos de color naranja y amarillo, respectivamente, con un rendimiento del 10% aproximadamente.

El derivado de isoquinolina **11** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura, que contiene dos moléculas químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes, en la unidad asimétrica, demuestra la formación del biciclo iridaimidazo[1,2-*a*]piridina. Formalmente resulta de la adición del grupo NH₂ del

tautómero amino de la 2-aminopiridina a los triples enlaces de los dímeros precursores. Como se muestra en la molécula de la Figura 1.7, los átomos dadores de los ligandos definen un octaedro en torno al átomo de iridio, con disposiciones *faciales* de los átomos de carbono y los heteroátomos, de manera similar a su isómero estirilpiridinimina. La característica más remarcable de la estructura son las longitudes de enlace en el anillo metalaimidazol de cinco miembros. Las distancias Ir-C(1) de 1.992(10) y 1.998(9) Å, C(1)-N(2) de 1.326(11) y 1.294(11) Å, y N(2)-C(9) de 1.336(12) y 1.389(11) Å, que son intermedias entre enlaces sencillos y dobles, sugieren que hay deslocalización electrónica en la secuencia de enlace Ir(1)-C(1)-N(2).⁴⁸ Sin embargo, los valores de desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS) calculados en el centro del anillo de cinco miembros y fuera del plano, a 1 Å por encima y por debajo del centro, (-1.7, -1.2 y -1.4 ppm) son ligeramente negativos, lo que indica una aromaticidad pobre. Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **11** y **12**, a temperatura ambiente, en diclorometano- d_2 son consistentes con la estructura que muestra la Figura 1.7. El hecho más destacable en los espectros de ^1H es la ausencia de las señales correspondientes a los átomos de hidrogeno NH y CHPh, y la presencia de un sistema de espín AB alrededor de 4.0 ppm, definido por $\Delta\nu \approx 44$ Hz y $J_{\text{A-B}} \approx 13$ Hz, que es debido al sustituyente CH_2Ph del anillo generado de cinco miembros. De acuerdo con un carácter significativo de doble enlace Ir-C, la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del anillo metalaimidazol aparece a campo considerablemente bajo, alrededor de 228 ppm, en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

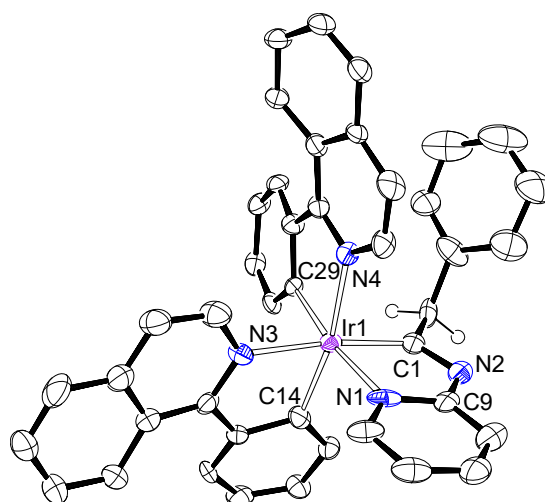
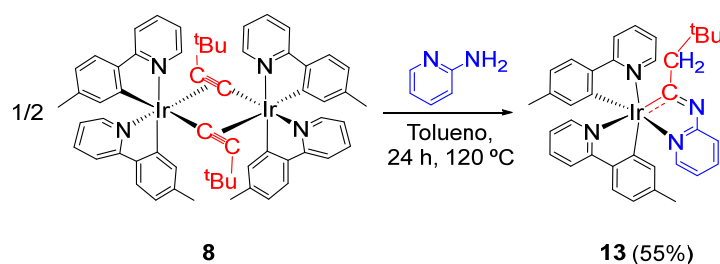


Figura 1.7. Diagrama ORTEP del complejo **11**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.126(7), 2.105(7); Ir(1)–N(3) = 2.139(7), 2.151(7); Ir(1)–N(4) = 2.125(7), 2.150(7); Ir(1)–C(1) = 1.992(10), 1.998(9); Ir(1)–C(14) = 2.011(9), 2.038(9); Ir(1)–C(29) = 2.020(8), 2.013(8); N(1)–C(9) = 1.398(13), 1.371(11); N(2)–C(9) = 1.336(12), 1.389(11); N(2)–C(1) = 1.326(11), 1.294(11); C(29)–Ir(1)–N(1) = 171.6(3), 169.5(3); C(1)–Ir(1)–N(3) = 172.8(3), 170.2(3); C(14)–Ir(1)–N(4) = 168.9(3), 170.3(3).

El grupo *tert*-butilo desestabiliza el isómero alquenilpiridinimina, al tiempo que disminuye la energía de activación para la formación del derivado iridaimidazopiridina. Así, a diferencia de **6** y **7**, el tratamiento de suspensiones del dímero **8**, en tolueno, con 1.5 equiv de 2-aminopiridina, a 120 °C, durante 24 horas conduce directamente a Ir{ κ^2 -C,*N*-[C(CH₂^{*t*}Bu)Npy]} { κ^2 -C,*N*-(MeC₆H₃-py)}₂ (**13**), sin detectarse durante el proceso de formación ningún isómero alquenilpiridinimina (Esquema 1.4). El complejo **13** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 55%. Al igual que para los compuestos **11** y **12**, su espectro RMN de ¹H, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente muestra a 2.66 ppm un sistema de espín AB, definido por $\Delta\nu = 36$ Hz y $J_{A-B} = 14.8$ Hz, mientras que en el espectro de ¹³C{¹H} se puede ver el singlete esperado a 234.5 ppm. Estas dos señales características demuestran, sin sombra de duda, la formación del biciclo iridaimidazo[1,2-*a*]piridina.



Esquema 1.4. Preparación del complejo **13**.

1.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los derivados iridaimidazopiridina

La Tabla 1.1 recoge una selección de las absorciones más representativas de los espectros UV-Vis de disoluciones 10^{-5} M de los complejos **11-13**, en 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), a temperatura ambiente (Figuras AI.26-AI.28). Para asignar las bandas a las transiciones que las generan, llevamos a cabo cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**), considerando el tetrahidrofurano como disolvente. El anexo I contiene una representación de los orbitales de los compuestos **11-13** (Figuras AI.29-AI.31). Los espectros se pueden analizar dividiéndolos en tres regiones diferentes: < 350 , $350\text{-}450$ y > 450 nm. Las absorciones observadas a energías superiores a 350 nm son el resultado de transiciones $^1\pi-\pi^*$ intra- e interligando. Las bandas entre 350-450 nm corresponden a transiciones permitidas por espín, que implican transferencia de carga del metal al ligando combinadas con transferencia de carga intraligando y ligando-ligando. Las colas de absorción débiles posteriores a 450 nm son debidas a transiciones formalmente prohibidas por el espín, principalmente HOMO-LUMO, producidas por el fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio. En estos complejos, el HOMO se encuentra distribuido entre el centro metálico (41-47%) y los ligandos 3b (49-51%) y 3b' (6-8%), mientras que el LUMO se centra principalmente en los ligandos 3b (91-96%).

Tabla 1.1. Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **11-13** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

λ_{exp} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición
Complejo 11					
280	44100	268	0.0538	HOMO-6 → LUMO+2 (74%)	(3b' → 3b')
456	4500	471 (S_1)	0.0373	HOMO → LUMO (95%)	(Ir + 3b → 3b)
554	900	554 (T_1)	0	HOMO → LUMO (59%)	(Ir + 3b → 3b)
Complejo 12					
275	186950	262	0.0394	HOMO-3 → LUMO+4 (71%)	(3b → 3b)
355	63950	343	0.0550	HOMO-2 → LUMO (84%)	(Ir + 3b' → 3b)
399	3425	395 (S_1)	0.0245	HOMO → LUMO (85%)	(Ir + 3b → 3b)
466	3300	452 (T_1)	0	HOMO → LUMO (37%) HOMO → LUMO+1 (26%)	(Ir + 3b → 3b)
Complejo 13					
277	177680	288	0.1694	HOMO-5 → LUMO+1 (62%)	(3b → 3b)
358	58720	348	0.0896	HOMO-2 → LUMO (86%)	(Ir + 3b' → 3b)
401	33040	397 (S_1)	0.0181	HOMO → LUMO (95%)	(Ir + 3b → 3b)
465	3960	450 (T_1)	0	HOMO → LUMO (36%) HOMO-1 → LUMO (22%) HOMO-1 → LUMO+1 (12%)	(Ir + 3b → 3b)

Las propiedades redox de los complejos **11-13** se estudiaron mediante voltametría cíclica, con el fin de obtener información adicional sobre sus orbitales frontera. Los experimentos se realizaron en diclorometano, bajo atmósfera de argón, utilizando Bu₄NPF₆ como electrolito soporte (0.1 M). La Tabla 1.2 recopila los potenciales medidos, referenciados frente al par Fc⁺/Fc, mientras que la Figura AI.33 muestra los respectivos voltamogramas. La Tabla 1.2 también incluye los niveles de energía HOMO obtenidos a partir de los potenciales de oxidación, y los niveles de energía HOMO y LUMO calculados mediante DFT. El complejo **11** tiene dos oxidaciones irreversibles a 0.51 y 1.02 V, mientras que se observan dos oxidaciones cuasi-reversibles en los voltamogramas de los derivados de piridina **12** y **13**, entre 0.30 y 0.95 V. Como era de esperar, la diferencia de energía HOMO-LUMO es significativamente más pequeña para el derivado de isoquinolina **11** que para las especies de *p*-tolilpiridina **12** y **13**.

Tabla 1.2. Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **11-13**.

Complejo	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	obs (eV)	calcd (eV)		
		HOMO ^a	HOMO	LUMO	HGL ^b
11	0.51 ^c , 1.02 ^c	-5.31	-5.17	-1.85	3.32
12	0.38, 0.87	-5.18	-5.13	-1.24	3.89
13	0.35, 0.93	-5.15	-5.15	-1.27	3.88

^a HOMO = $-[E^{ox} \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc} + 4.8]$ eV. ^b HGL = LUMO – HOMO. ^c E^{ox}

Los complejos **11-13** son los primeros miembros de una nueva familia, de complejos iridaimidazopiridina de iridio(III), que son emisores fosforescentes. Estos compuestos emiten bajo fotoexcitación en películas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) dopado al 5% en peso, a temperatura ambiente, y en 2-MeTHF, a temperatura ambiente y 77 K. La Tabla 1.3 recopila las principales características fotofísicas. Los valores estimados para la diferencia de energía, en THF, entre los estados optimizados T_1 y S_0 son prácticamente iguales a las emisiones obtenidas experimentalmente, como cabe esperar para emisiones procedentes de los estados excitados T_1 .

Tabla 1.3. Datos fotofísicos para los complejos **11-13**.

calc λ_{em} (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	τ^a (μ s)	Φ	k_r^b (s^{-1})	k_{nr}^b (s^{-1})	k_r/k_{nr}
Complejo 11							
635	PMMA (298)	632	2.0 (0.64, 16.8%; 2.26, 83.2%)	0.12	6.7×10^4	4.9×10^5	0.1
	2-MeTHF (298)	594, 625	3.8 (1.13, 7.1%; 4.00, 92.2%)	0.14	3.9×10^4	2.4×10^5	0.2
	2-MeTHF (77)	572, 619	7.4				
Complejo 12							
507	PMMA (298)	489, 514	1.5 (0.56, 26.9%; 1.82, 73.1%)	0.75	5.8×10^5	1.9×10^5	3.1
	2-MeTHF (298)	490, 514	2.3	0.76	3.3×10^5	1.0×10^5	3.3
	2-MeTHF (77)	473, 507	4.2				
Complejo 13							
480	PMMA (298)	497, 513	1.9	~1	5.3×10^5		
	2-MeTHF (298)	493, 517	2.2	~1	4.5×10^5		
	2-MeTHF (77)	473, 509	3.5				

^aEn τ de segundo orden se utiliza la vida media promedio ponderada en función de la amplitud relativa, que se dan entre paréntesis. ^bCalculado de acuerdo a $k_r = \Phi/\tau$ y $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$

El complejo de isoquinolina **11** es un emisor naranja (572-632 nm), que presenta tiempos de vida en el rango 2.0-7.4 μ s y rendimientos cuánticos moderados de alrededor de 0.13. Por otra parte, los análogos de *p*-tolilpiridina **12** y **13** son emisores verdes (473-517 nm), como era de esperar debido a que presentan una diferencia de energía HOMO-LUMO más grande, muy eficientes. Estos compuestos exhiben vidas medias más cortas, en el rango 1.5-4.2 μ s, y rendimientos cuánticos superiores a 0.75. Cabe destacar el rendimiento cuántico del emisor **13**, cercano a la unidad tanto en film de PMMA al 5% en peso como en disolución de 2-MeTHF, a temperatura ambiente. Otra característica remarcable de los complejos **12** y **13**, en comparación con **11**, es la mayor pureza de color de sus emisiones, como lo revelan sus bandas más estrechas (Figura 1.8). Este hecho indica una menor diferencia entre las estructuras del estado excitado y el estado fundamental en el caso de los derivados de *p*-tolilpiridina. Los espectros de los tres compuestos muestran bandas sin estructura a temperatura ambiente, que se convierten en estructuras vibrónicas finas en 2-MeTHF a 77 K. Este hecho, común en emisores de iridio(III), es debido a una significativa contribución de las transiciones $^3\pi-\pi^*$, centradas en el ligando, al estado excitado.^{14,25i,25j,30,49}

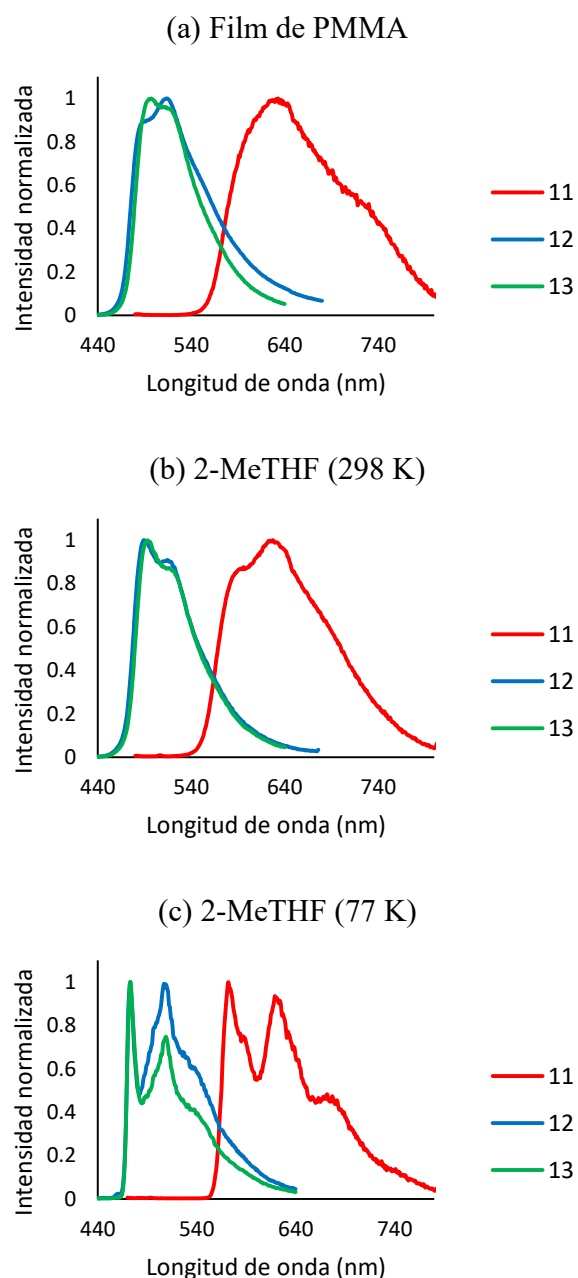


Figura 1.8. Espectro de emisión de los complejos **11**, **12** y **13** en: (a) film de PMMA dopados al 5 % en peso, a 298 K. (b) 2-MeTHF, a 298 K. (c) 2-MeTHF, a 77 K.

1.5. Propiedades electroluminiscentes de dispositivos OLED basados en el complejo **13**

Hemos probado el complejo **13**, como un ejemplo de emisor fosforescente verde saturado, en la fabricación de dispositivos OLED de emisión inferior, con el fin de respaldar la aplicación de la metodología sintética desarrollada. La Figura 1.9 muestra la

estructura esquemática de los dispositivos e indica además los niveles de energía, el grosor de las capas y los materiales utilizados.

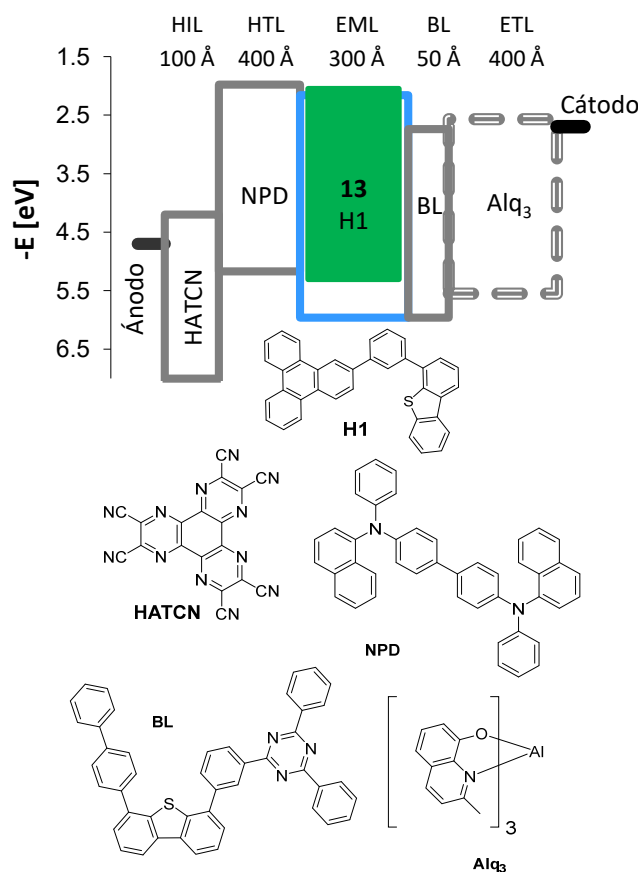


Figura 1.9. Estructura del dispositivo OLED, niveles de energía (eV) y estructuras moleculares de los materiales usados.

Se fabricaron tres dispositivos, dopados con el 6%, el 9% y el 12% de complejo **13**, mediante evaporación térmica a alto vacío ($<10^{-7}$ Torr). Inmediatamente después de su fabricación, se encapsularon dentro de una caja seca (< 1 ppm de H₂O y O₂). Antes del cierre de la cápsula, se incorporó un absorbente de humedad. La cápsula se cerró con una tapa de vidrio y posteriormente se selló con una resina epoxi. El ánodo de los dispositivos estuvo formado por una capa de óxido de indio y estaño (ITO) de 750 Å de espesor, mientras que el cátodo estaba compuesto por una capa de fluoruro de litio (LiF) de 10 Å de espesor, seguida de 1000 Å de aluminio (Al). La pila orgánica constó, secuencialmente desde el ánodo hasta el cátodo, de las siguientes capas: 100 Å de dipiracino[2,3-*f*:2',3'-

h]-quinoxalino-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrilo (HATCN) 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 4-(3-(trifenilén-2-il)fenil)dibenzo[*b,d*]tiofeno (H1), dopado con el complejo **13** en diferentes concentraciones dependiendo del dispositivo, como capa emisora (EML) verde, 50 Å del bloqueador de huecos 2-(3-(6-([1,1'-bifenil]-4-il)dibenzo[*b,d*]tiofen-4-il)fenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina (BL), y 400 Å de tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio (Alq₃) como transportador de electrones (ETL).

El funcionamiento de los dispositivos se resume en la Tabla 1.4. Los espectros de electroluminiscencia (EL) se muestran en la Figura 1.10, mientras que la Figura 1.11 representa las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) frente a la luminancia y las gráficas de densidad de corriente frente al voltaje.

Tabla 1.4. Comportamiento de los dispositivos basados en el complejo **13**.

Emisor [%]	1931 CIE		λ max [nm]	FWHM [nm]	Voltaje [V]	a 1000 cd/m ²		
	x	y				LE [cd/A]	EQE [%]	PE [lm/W]
6	0.234	0.569	499	68	7.7	16.9	5.6	6.9
9	0.237	0.582	500	68	7.4	26.3	8.5	11.2
12	0.239	0.585	500	69	7.3	30.7	9.9	13.2

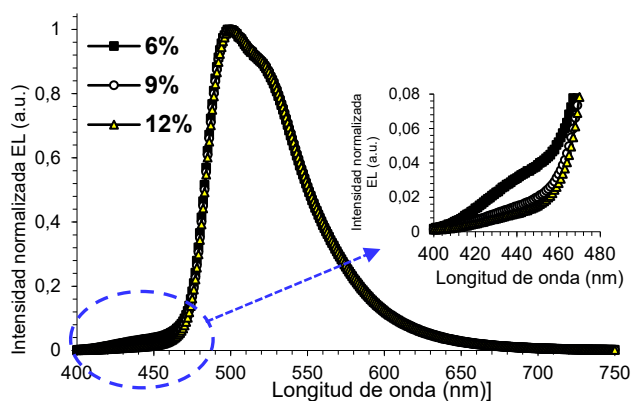


Figura 1.10. Espectros de electroluminiscencia (EL) de los dispositivos medidos a 10 mA/cm².

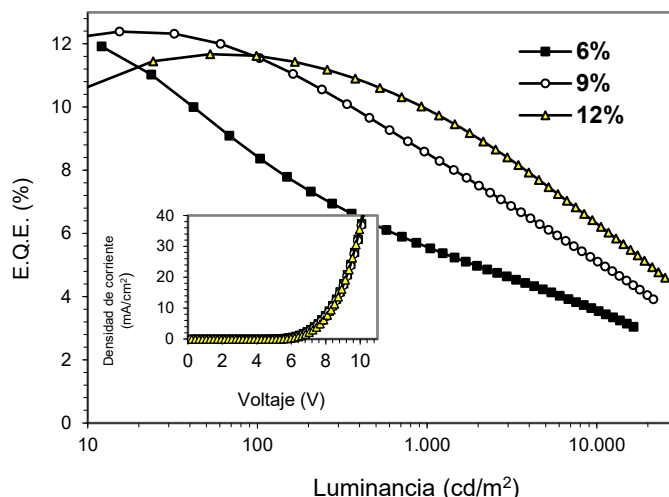


Figura 1.11. Gráfico de correlación EQE frente a luminancia. En pequeño, gráfico de densidad de corriente frente al voltaje del dispositivo.

Los espectros de electroluminiscencia de los dispositivos fabricados revelaron que el complejo **13** proporcionaba una emisión verde muy saturada con el máximo a 500 nm, una anchura total a media altura del máximo (FWHM) de 68 nm y un *offset* de emisión aproximado de 470 nm (Figura 1.10). Esto corresponde a una energía de emisión del triplete de más de 2.6 eV. Por otro lado, se observaron eficiencias cuánticas externas máximas ligeramente superiores al 12%, lo cual es bajo para dispositivos fosforescentes de esta clase que deberían tener alta eficiencia. La razón parece estar relacionada con la baja energía del triplete del material NPD de la capa transportadora de huecos, ya que se requieren capas de materiales con tripletes de energía superiores para confinar de forma eficiente los excitones de alta energía del emisor. En este contexto, cabe destacar la presencia clara de un hombro en la emisión, alrededor de 430-440 nm, en el espectro de electroluminiscencia del dispositivo dopado con el 6% de emisor (ver expansión en la Figura 1.10). Se origina en la capa transportadora de huecos y apoya firmemente la fuga de excitones de la capa emisiva a la capa transportadora de huecos, y la extinción de excitones y huecos debido a la baja energía del triplete de NPD.

Una forma de mejorar el funcionamiento del dispositivo es aumentar la concentración del emisor. El aumento debería desplazar la zona de recombinación lejos de la interfaz entre la capa transportadora de huecos y la capa emisiva. El desplazamiento debería minimizar la extinción, mejorando la eficiencia del dispositivo. Esto es precisamente lo que se observa. El aumento de la concentración del emisor del 6% al 9%, y al 12% mejora significativamente la eficiencia cuántica externa del dispositivo, especialmente a niveles de luminancia más altos (Tabla 1.4 y Figura 1.11), y reduce la cantidad de la emisión no deseada en el espectro de electroluminiscencia (ver expansión en la Figura 1.10), que se genera en la capa de NPD. Sin embargo, un aumento de la concentración del emisor por encima del 12% provoca la extinción de la emisión por saturación, lo que conlleva una disminución de la eficiencia del dispositivo.

1.6. Conclusiones

Los aniones acetiluro han recibido una atención considerable como ligandos auxiliares, en relación con el diseño de emisores fosforescentes de metales de transición.^{16d,50} Su carácter de ligando de campo fuerte crea una fuerte interacción metal-ligando a través de un solapamiento $p\pi-d\pi$, que contribuye a elevar la energía de los estados $d-d$ centrados en el metal. El estudio llevado a cabo en este capítulo revela que son mucho más. Además de mejorar las propiedades fotofísicas de los emisores, han demostrado una utilidad sintética extraordinaria. Los aniones acetiluro estabilizan estructuras que son elusivas con otros ligandos dadores de $3e^-$. Así, el uso de dicha capacidad nos permite diseñar precursores sintéticos alternativos a los empleados actualmente para la preparación de emisores fosforescentes. Como resultado, se pueden sintetizar fácilmente emisores con estereoquímicas inusuales y estudiar sus propiedades. Además, la coordinación del grupo acetiluro a un centro metálico modifica y aumenta la

reactividad de los átomos de carbono del triple enlace, convirtiéndolo en un bloque de construcción interesante, capaz de generar nuevos tipos de ligandos en la esfera de coordinación del metal, que dan lugar a nuevas familias de emisores.

Los dímeros **6-8**, con una disposición *cis* de los heterociclos, y su transformación primero en derivados de estirilpiridinimina (**9** y **10**) y después en los emisores de iridaimidazo[1,2-*a*]piridina (**11-13**), con una estructura octaédrica y una disposición *fac* de los átomos de carbono y nitrógeno, son pruebas evidentes de lo argumentado anteriormente. Además, desde el punto de vista de las propiedades fotofísicas, deben señalarse los rendimientos cuánticos cercanos al 100% alcanzados por el emisor verde **13**, tanto en film de PMMA como en 2-MeTHF a temperatura ambiente.

La ruta de síntesis diseñada va más allá de una mejora conceptual; tiene aplicabilidad práctica, como se demuestra con la fabricación de dispositivos OLED basados en el complejo **13**. En este contexto, cabe mencionar que dicho emisor tiene una emisión verde muy saturada, en una longitud de onda máxima de 500 nm, con una eficiencia cuántica externa superior al 12% y una eficacia luminosa de 30.7 cd/A. Emisores fosforescentes saturados de color verde profundo como éste pueden encontrar aplicación en futuros dispositivos OLED con especificaciones BT.2020.

Hemos dejado abierta la puerta con el desarrollo de una nueva metodología sintética. Con ello se espera la preparación de nuevas familias de emisores en un futuro cercano.

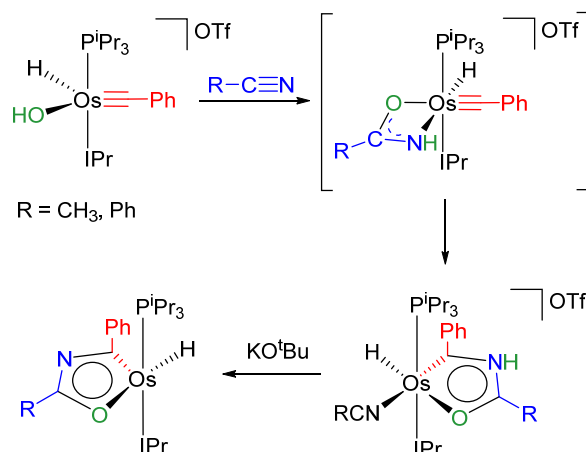
Capítulo 2

Acetiluros para la preparación de emisores fosforescentes de iridio(III): Iridaoxazoles y su transformación en hidroxicarbenos y ligandos tetradentados- $N, C(sp^3), C(sp^2), O$

2.1. Introducción

El número de moléculas orgánicas heteroaromáticas que en principio pueden utilizarse como parte de los cromóforos o ligandos auxiliares de los emisores fosforescentes de iridio(III) es extremadamente grande.⁵¹ La sustitución formal de una unidad CH en una molécula de este tipo por un fragmento metálico formado por un metal de transición y sus ligandos asociados genera derivados metalaheteroaromáticos. Estos compuestos tienen un interés conceptual enorme, ya que el fragmento metálico añade propiedades metálicas y reactividad organometálica al heterociclo aromático.⁵² Aunque el enlace iridio-piridina impide la plena aromaticidad del biciclo, la unidad iridaimidazo[1,2-*a*]piridina de los emisores **11-13** son ejemplos de este tipo de situaciones. En este contexto debe mencionarse que estudios previos al descrito en el capítulo anterior habían revelado la existencia de algunos derivados metalacarbocíclicos aromáticos fosforescentes de iridio(III).⁵³

Los compuestos metalaheteroaromáticos son especies mono- y policíclicas que poseen un heteroátomo de un grupo principal. Los monociclos de esta clase con dos heteroátomos de los grupos principales se descubrieron en 2021. Son derivados de osmaoxazol, resultado de la desprotonación de sales de osmaoxazolio. Dichas sales se prepararon a través de intermedios amidato; especies transitorias que se generaron mediante la adición del grupo hidróxido del catión $[\text{OsH}(\text{OH})(\equiv\text{CPh})(\text{IPr})(\text{PiPr}_3)]^+$ (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolilo) a un nitrilo externo o directamente por desplazamiento del grupo hidróxido con un anión amidato. Una vez generado el amidato, éste expande el metalaciclo con el ligando alquilidino, para generar un anillo de cinco miembros (Esquema 2.1).⁵⁴

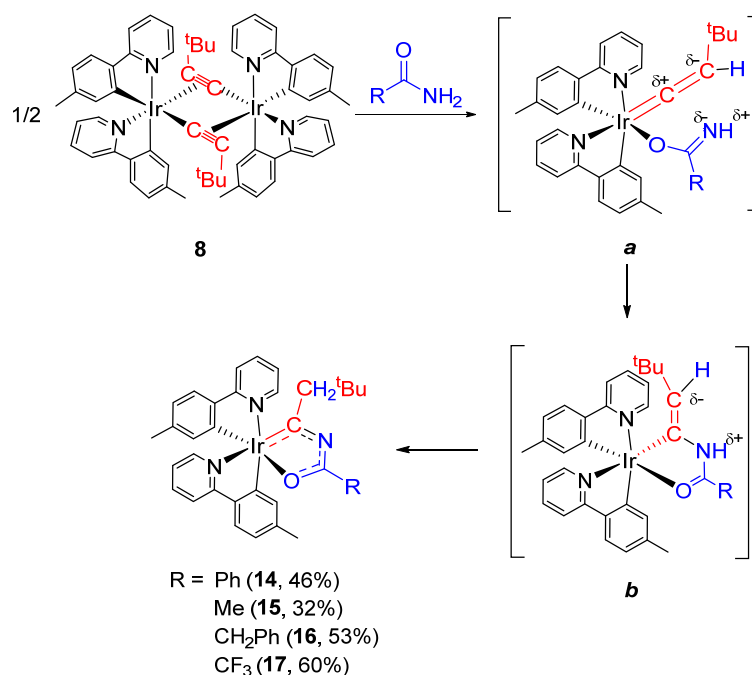


Esquema 2.1. Preparación de los derivados osmaoxazol.

El proceso de formación de los osmaoxazoles recuerda a la ciclación que da lugar a los derivados iridaimidazo[1,2-*a*]piridina **11-13**. En ambos casos, un átomo de nitrógeno nucleofílico, doblemente desprotonado, de un grupo NH_2 se adiciona al átomo α de un ligando C-dador. Esta similitud nos llevó a investigar la adición de amidas a los dímeros *cis*- $[\text{Ir}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-(MeC}_6\text{H}_3\text{-py)}\}_2]_2$ ($R = {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$), en la búsqueda de nuevas familias de emisores de iridio(III). Este capítulo describe la preparación y el estudio de las propiedades fotofísicas de tres familias diferentes e inéditas de compuestos fosforescentes de iridio(III) de los tipos $[3b+3b+3b']$, $[3b+3b+2m+1m']$ y $[6tt+3b]$, incluyendo los primeros derivados iridaoxazol, compuestos hidroxicarbeno y complejos con un ligando tetradentado-*N,C,C',O*. Las síntesis que se muestran ilustran procedimientos sintéticos alternativos a los previamente descritos para la preparación de emisores fosforescentes. Además, resaltan nuevamente la utilidad de los ligandos alquinilo como bloques de construcción en síntesis organometálica.

2.2. Derivados iridaoxazol

El tratamiento de suspensiones del dímero **8**, en tolueno, con 2-3 equiv de benzamida, acetamida, fenilacetamida y trifluoroacetamida, a 120°C conduce a los respectivos derivados iridaoxazol $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},\text{O}-[\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{NC}(\text{R})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-C},\text{N}-(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (R = Ph (**14**), Me (**15**), CH₂Ph (**16**), CF₃ (**17**)). Estos compuestos son el resultado de la ruptura de los puentes acetiluro del dímero **8** y la adición del grupo NH₂ de la amida al triple enlace C-C del ligando alquinilo. La adición muy probablemente ocurre por etapas (Esquema 2.2). Como hemos comentado en el capítulo anterior, la coordinación de un grupo alquinilo a un metal del final de las series de transición produce una transferencia de la nucleofilia entre los átomos C_α y C_β del triple enlace, de tal manera que el grupo NH₂ de la amida puede ser desprotonado por el átomo C_β básico del ligando alquinilo, generando inicialmente los intermedios (κ¹-O-amidato)-iridio-vinilideno **a**.^{44b,55} Así, el ataque posterior del átomo de nitrógeno, nucleofílico, del amidato formado al átomo C_α, electrofílico, del vinilideno, podría dar **b**. Finalmente, el desplazamiento 1,3 de hidrógeno desde el átomo de nitrógeno del anillo de cinco miembros al doble enlace C-C exocíclico conduciría a los derivados iridaoxazol.



Esquema 2.2. Formación de los derivados iridaoxazol.

Los complejos **14-17** se aislaron como sólidos rojo-anaranjados con rendimientos entre 30 y 60%, después de 24 horas de reacción y la correspondiente purificación del crudo mediante cromatografía en columna. La formación del diheterometalaciclo se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X de un monocristal del complejo **14**. La Figura 2.1a muestra la estructura. La adición de la amida a la unidad metal-acetiluro ocurre con retención de la stereoquímica alrededor del centro de iridio. Así, el poliedro de coordinación alrededor del metal se puede describir como un octaedro definido por tres ligandos quelato *C,N*-dadores, con disposición facial de carbonos y heteroátomos. El anillo iridaoxazol es plano. La desviación máxima del plano ideal definido por las posiciones de los átomos Ir, C(1), N(3), C(7) y O(1) es de 0.0275(11) Å e involucra a C(1). Las longitudes de enlace en la secuencia C(1)-N(3)-C(7)-O(1) de 1.343(3), 1.360(3) y 1.263(3) Å son intermedias entre las esperadas para enlaces simples y dobles, como corresponde a una contribución significativa de las formas resonantes **f₁** y **f₂** a la estructura (Figura 2.1b), y comparan bien con las publicadas para los derivados osmaoxazol $\text{OsX}\{\kappa^2\text{-C},\text{O}-[\text{C}(\text{Ph})\text{NC}(\text{R})\text{O}]\}$ (IPr)(P^{*i*}Pr₃) (X = H; R = CH₂Ph. X = C≡CPh;

R = Me).⁵⁴ A pesar de su planaridad y los valores de las longitudes de enlace, el anillo iridaoxazol es solo ligeramente aromático, como revelan los valores de NICS_{zz} de +17.8, -3.0 y -3.2 ppm; ligeramente negativos algunos de ellos. Estos valores se calcularon en el centro del anillo y fuera del plano, a 1 Å por encima y por debajo, respectivamente. La baja aromaticidad de estos iridaoxazoles se confirmó además mediante una curva de barrido NICS (Figura AII.23) y el método de la anisotropía de la densidad de la corriente inducida (AICD), que muestra claramente la falta de una corriente diatrópica dentro del anillo (Figura AII.24). La principal diferencia entre los iridaoxazoles sintetizados aquí y los osmaoxazoles previamente descritos parece estar en el enlace M-C del diheterometalaciclo. Este enlace parece tener una componente de retrodonación M-C más débil en los primeros que en los segundos. De acuerdo con esto, el análisis comparativo NBO 7.0 del derivado de osmio $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,O-[C(Ph)NC(CH}_3\text{)O]}\}(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ y su homólogo de iridio **15** (Figura AII.25a) reveló que el índice de enlace de Wiberg del enlace M-C del anillo de cinco miembros es 1.28 para el osmaoxazol, mientras que para el iridaoxazol tiene un valor de solo 0.84. De acuerdo con esto, los orbitales NBO π de los anillos metalaoxazol de cinco miembros (Figura AII.25b) indican que la forma resonante **f**₁ es la contribución principal a la estructura osmaoxazol, mientras que la forma resonante **f**₂ es la más relevante para la estructura iridaoxazol. Como consecuencia de la débil retrodonación, el átomo de carbono metalado del anillo iridaoxazol de los complejos **14-17** parece experimentar una deficiencia electrónica notable en comparación con el átomo análogo de los osmaoxazoles. En este contexto, cabe destacar que la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del diheterometalaciclo en los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **14-17** aparece en el rango 267-280 ppm, desplazada aproximadamente 40 ppm a campo bajo respecto a las resonancias observadas en los espectros de los derivados osmaoxazol.

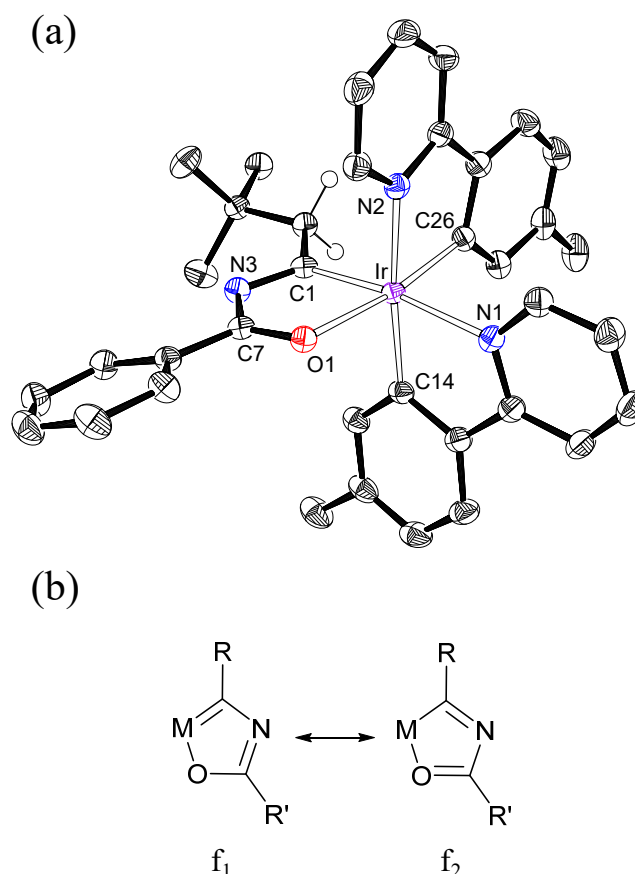
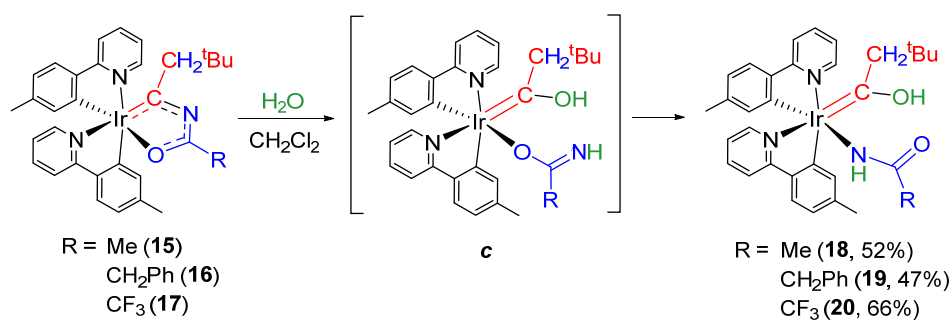


Figura 2.1. (a) Diagrama ORTEP del complejo **14**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.1466(18), Ir–N(2) = 2.1131(18), Ir–O(1) = 2.1616(15), Ir–C(1) = 1.942(2), Ir–C(14) = 2.017(2), Ir–C(26) = 2.002(2), N(3)–C(1) = 1.343(3), N(3)–C(7) = 1.360(3), O(1)–C(7) = 1.263(3), C(1)–Ir–N(1) = 171.86(8), C(26)–Ir–O(1) = 171.80(7), C(14)–Ir–N(2) = 173.45(8). (b) Forma canónica que describe la situación de enlace del metalaciclo.

2.3. Compuestos hidroxicarbeno

La hidrólisis del enlace C_{α} -N de los complejos **15-17** en disolventes relativamente polares, como 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) y diclorometano, a temperatura ambiente confirma la deficiencia electrónica del átomo de carbono metalado del anillo iridaoxazol. Este proceso ocurre con pequeñas cantidades de agua, < 10 equiv, y genera un ligando hidroxicarbeno y un amidato. Este último debería coordinarse inicialmente de

manera $\kappa^1\text{-O}$, formando intermedios *c*. Posteriormente, el grupo amidato de este intermedio intercambiaría el átomo dador para dar los productos de hidrólisis: $\text{Ir}\{\kappa^1\text{-N-[NHC(R)O]}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(MeC}_6\text{H}_3\text{-py)}\}_2\{\text{=C(CH}_2^t\text{Bu)OH}\}$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**18**), CH_2Ph (**19**), CF_3 (**20**)). El intercambio probablemente ocurre a través de un proceso de disociación-coordinación, o bien mediante el deslizamiento del centro metálico a lo largo de la secuencia O-C-N (Esquema 2.3). A pesar de la baja estabilidad que generalmente presentan los grupos hidroxycarbena, dada su tendencia a sufrir desprotonación para dar derivados acilo,⁵⁶ los complejos **18-20** son sorprendentemente estables. Como consecuencia de su elevada estabilidad, se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos del 40-70%, después de 24 horas de reacción.



Esquema 2.3. Formación de los derivados hidroxycarbena.

La formación de estas inusuales especies se confirmó mediante análisis de difracción de rayos X de monocristales de los complejos **19** y **20**. Las Figuras 2.2a y 2.2b⁵⁷ muestran las respectivas estructuras. En ambos casos, la hidrólisis ocurre manteniendo la estereoquímica del centro metálico. Así, en una disposición octaédrica de átomos dadores, semejante a la descrita para el complejo **14**, el ligando hidroxycarbena se posiciona *trans* al grupo piridilo de uno de los ligandos quelato tolilpiridina ($\text{C(1)-Ir-N(2)} = 169.03(17)^\circ$ (**19**), $170.1(3)^\circ$ y $171.7(3)^\circ$ (**20**)), mientras que el anión amidato se encuentra *trans* al grupo tolilo metalado del otro quelato ($\text{N(3)-Ir-C(15)} = 164.99(16)^\circ$ (**19**), $165.3(4)^\circ$ y $179.0(3)^\circ$ (**20**)). De acuerdo con el carácter del hidroxycarbena del

ligando monodentado C-dador, los ángulos alrededor del átomo C(1) están en el rango 112-129°. La presencia de un ligando hidroxycarbeno en los compuestos **18-20** también está fuertemente respaldada por los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos, a temperatura ambiente, en diclorometano- d_2 , que muestran un singlete alrededor de 230 ppm correspondiente al átomo $\text{C}(\text{sp}^2)$.

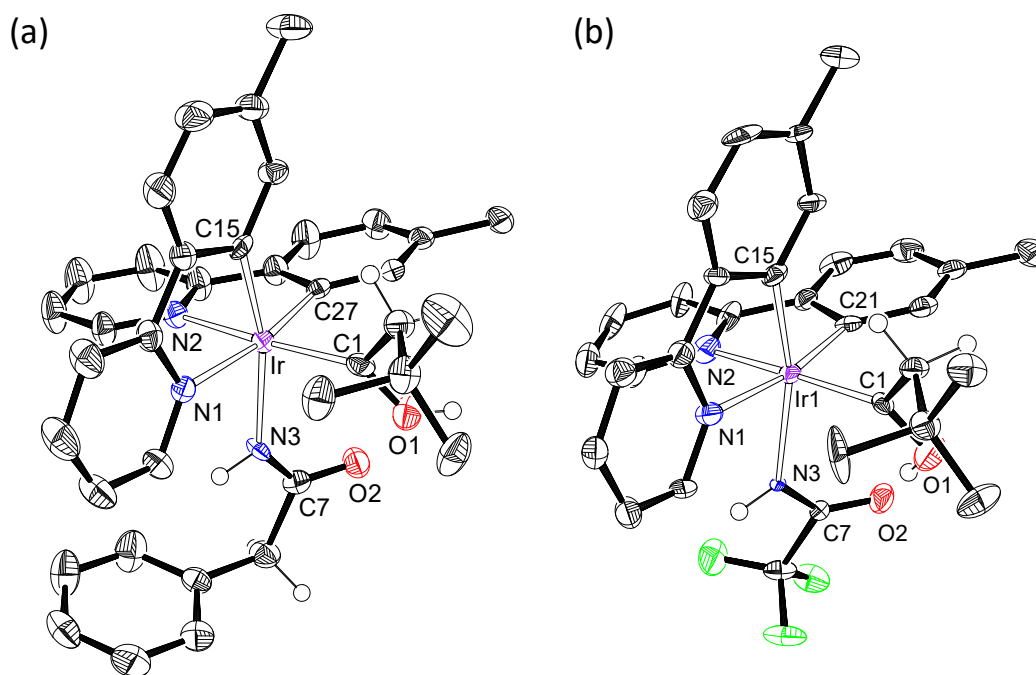


Figura 2.2. (a) Diagrama ORTEP del complejo **19**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.129(4), Ir–N(2) = 2.127(4), Ir–N(3) = 2.171(3), Ir–C(1) = 1.984(5), Ir–C(15) = 1.994(4), Ir–C(27) = 2.016(4), N(3)–C(7) = 1.265(6), O(1)–C(1) = 1.323(6), O(2)–C(7) = 1.238(6), C(1)–Ir–N(2) = 169.03(17), C(27)–Ir–N(1) = 169.89(15), C(15)–Ir–N(3) = 164.99(16), O(1)–C(1)–Ir = 118.1(3), C(2)–C(1)–Ir = 128.8(3). (b) Diagrama ORTEP del complejo **20**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)–N(1) = 2.137(8), 2.119(8); Ir(1)–N(2) = 2.121(8), 2.141(7); Ir(1)–N(3) = 2.212(5), 2.198(5); Ir(1)–C(1) = 1.971(8), 1.979(7); Ir(1)–C(15) = 2.002(6), 2.024(9); Ir(1)–C(21) = 2.020(8), 1.987(7); N(3)–C(7) = 1.267(8), 1.287(6); O(1)–C(1) = 1.302(10), 1.339(9); O(2)–C(7) = 1.199(8), 1.212(10); C(1)–Ir(1)–N(2) = 170.1(3), 171.7(3); C(21)–Ir(1)–N(1) = 170.1(3), 170.8(3); C(15)–Ir(1)–N(3) = 165.3(4), 179.0(3); O(1)–C(1)–Ir(1) = 119.8(5), 116.3(5); C(2)–C(1)–Ir(1) = 127.3(5), 129.3(5).

Una vista ampliada de las estructuras (Figura 2.3) revela que dos moléculas se asocian mediante puentes de hidrógeno formando dímeros. Esta interacción intermolecular implica al átomo de hidrógeno del ligando hidroxicarbeno de una de las moléculas y el átomo de oxígeno del grupo amidato de la otra. La asociación tiene lugar entre moléculas idénticas en el caso del complejo **19**, mientras que en el compuesto **20** se asocian dos conformémeros diferentes. Estos conformémeros son el resultado de la rotación del grupo amidato alrededor del enlace Ir-N. Además del enlace de hidrógeno intermolecular, también se observan interacciones intramoleculares oxígeno-hidrógeno, aunque existen diferencias significativas entre los complejos. Para el compuesto **19** (Figura 2.3a), sólo se observa en la molécula aceptora de hidrógeno e implica al átomo de hidrógeno del ligando hidroxicarbeno y al átomo de oxígeno del grupo amidato. Además de ésta, el complejo **20** muestra una segunda interacción intramolecular, que ocurre en la molécula dadora de hidrógeno, e implica al átomo de hidrógeno del grupo amidato y al átomo de oxígeno del ligando hidroxicarbeno (Figura 2.3b). Esta segunda interacción es consecuencia de la disposición del átomo de hidrógeno NH en el conformero involucrado, que apunta hacia el átomo de oxígeno del ligando hidroxicarbeno. Como resultado de estas interacciones, las separaciones entre los átomos implicados están en el rango 2.092-2.196 Å, valores significativamente más pequeños que la suma de los radios de van der Waals de hidrógeno y oxígeno ($r_{\text{vdw}}(\text{H}) = 1.20 \text{ Å}$, $r_{\text{vdw}}(\text{O}) = 1.52 \text{ Å}$).⁵⁸ Además, los ángulos O-H-O son cercanos a la linealidad, con valores entre 146° y 163°.

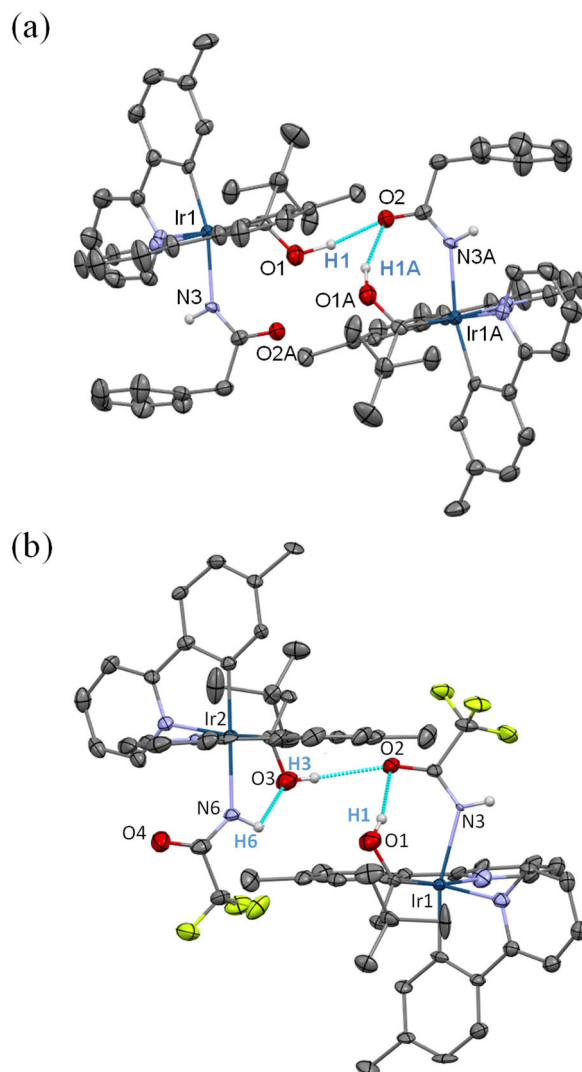


Figura 2.3. Vista ampliada de las estructuras de los complejos **19** (a) y **20** (b).

La asociación se rompe en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente. Los experimentos ^1H -DOSY demuestran la disociación. El método de RMN de secuencia de gradiente de pulso (PFG) permite medir la velocidad de difusión de las moléculas, en disolución, que depende de su tamaño y volumen hidrodinámico.⁵⁹ Los coeficientes de difusión obtenidos para los complejos **19** y **20**, en diclorometano- d_2 , a 303 K son $1.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estos valores permiten calcular radios hidrodinámicos de 5.32 Å y 3.81 Å, respectivamente, que son similares a los obtenidos a partir de las estructuras de análisis de difracción de rayos X de los monómeros, 5.81 Å para **19** y 3.72 Å para **20**.

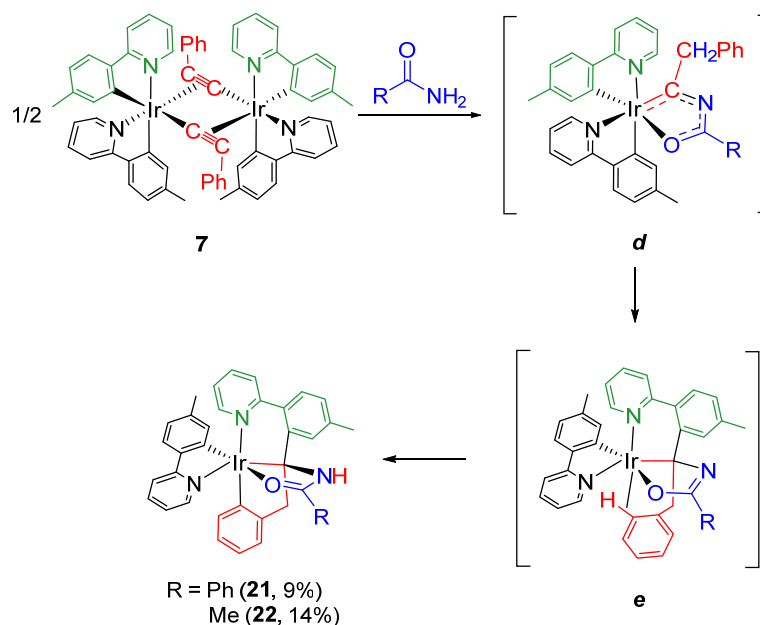
El sustituyente en el átomo de carbono situado entre los heteroátomos del ciclo de iridaoxazol tiene una influencia notable en la estabilidad del anillo de cinco miembros frente a la hidrólisis. A diferencia de los grupos alquilo, un sustituyente fenilo evita la reacción con agua, probablemente como consecuencia de su capacidad de estabilización mediante hiperconjugación.⁶⁰ Por esta razón, el complejo **14** no experimenta hidrólisis, a diferencia de los compuestos **15-17**.

2.4. Complejos con ligandos tetradentados *N,C,C',O*

El sustituyente de los puentes acetiluro de los dímeros *cis*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR){ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ determina la función sintética que los átomos de carbono del triple enlace desarrollan y el papel que juega el acetiluro como bloque de construcción. Bajo las mismas condiciones que las mencionadas previamente para la formación de los complejos **14-17**, el tratamiento del derivado fenilacetiluro *cis*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (**7**), en tolueno, con benzamida y acetamida conduce a los complejos Ir{ κ^4 -N,C,C',O-[py-MeC₆H₃-C(CH₂-C₆H₄)NHC(R)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)} (R = Ph (**21**), Me (**22**)), a diferencia de lo observado para su homólogo de *tert*-butilacetiluro **8**.

El puente fenilacetiluro del dímero **7** experimenta un acoplamiento de tres componentes, que involucra al átomo de nitrógeno de la amida, al átomo C_α del puente y al átomo de carbono metalado de una de las tolilpiridinas ciclometaladas. El acoplamiento puede racionalizarse como la inserción migratoria de un doble enlace Ir-C, pobre en densidad electrónica, de un intermedio iridaoxazol **d**, en uno de los grupos arilo ciclometalados de los cromóforos. El menor requerimiento estérico y la menor capacidad electro-dadora del grupo fenilo, en comparación con el sustituyente *tert*-butilo, parece desestabilizar el iridaoxazol, favoreciendo la migración de uno de los grupos tolilo

metalados desde el centro metálico hasta el átomo de carbono del enlace Ir-C del iridaoxazol. El triple acoplamiento, que da *e*, y la posterior *orto*-metalación del grupo bencilo generan un ligando tetradentado asimétrico, dador de $6e^-$, de tipo $N, C(sp^3), C(sp^2), O$, que forma dos anillos de cinco miembros diferentes y otro de seis miembros (Esquema 2.5). La metalación del grupo bencilo requiere la coordinación previa de modo agóstico de uno de los enlaces C_{orto} -H de la unidad fenilo e implica la transferencia de hidrógeno desde el átomo C_{orto} hasta el átomo N del azol. El proceso se puede describir como una activación C-H heterolítica intermolecular promovida por una base externa (iridadihidrooxazol).



Esquema 2.5. Formación de los complejos **21** y **22**.

Los emisores de iridio(III) con ligandos tetradentados no planos son poco comunes,^{30,61} particularmente aquellos que llevan diferentes fragmentos bidentados,^{37,39,62} en particular cuando los átomos dadores de dichos fragmentos son diferentes en identidad y naturaleza, como sucede en los compuestos **21** y **22**. Además, debe notarse que a diferencia de los descubiertos ahora, los ligandos tetradentados

anteriormente descritos se generan a partir de la coordinación de moléculas orgánicas previamente preparadas.

Los complejos **21** y **22** se pueden describir como especies *pseudo*-tris(heterolépicas), ya que contienen tres unidades bidentadas diferentes dadoras de $3e^-$. Los emisores de iridio(III) de la clase $[3b+3b'+3b'']$ son ciertamente los más interesantes, ya que permiten un ajuste más fino de las propiedades fotofísicas, pero también son los más difíciles de preparar.^{12,13,14} Los complejos **21** y **22** se aislaron como sólidos amarillos analíticamente puros en bajo rendimiento (9-14%), después de la purificación correspondiente del crudo de reacción, que contenía varias especies no identificadas, mediante cromatografía en columna. La formación del nuevo fragmento tetradentado se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X de un monocristal del compuesto **22**. La Figura 2.4 muestra una vista de la molécula. La coordinación alrededor del centro de iridio se puede idealizar como un octaedro con los dadores piridilo y bencilo del ligando tetradentado dispuestos mutuamente *trans* ($N(1)-Ir-C(6) = 167.47(14)^\circ$). El plano perpendicular está definido por la unidad iridadihidrooxazol y el quelato tolilpiridina metalado. El átomo de carbono $C(sp^3)$ del ligando tetradentado está dispuesto *trans* al grupo piridilo ($C(1)-Ir-N(2) = 172.18(14)^\circ$), mientras que el átomo de oxígeno se encuentra en posición *trans* al átomo de carbono metalado del grupo tolilo ($O(1)-Ir-C(23) = 178.46(15)^\circ$). Las resonancias más características de los complejos **21** y **22** en los espectros RMN de estos compuestos, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son dos dobletes ($^2J \approx 15.4$ Hz) alrededor de 4.1 y 3.2 ppm en el 1H , debidos a la unidad CH_2 del grupo bencilo del ligando tetradentado, y un singlete alrededor de 54 ppm en el $^{13}C\{^1H\}$, correspondiente al átomo $C(sp^3)$ que une las unidades dadoras, C(1).

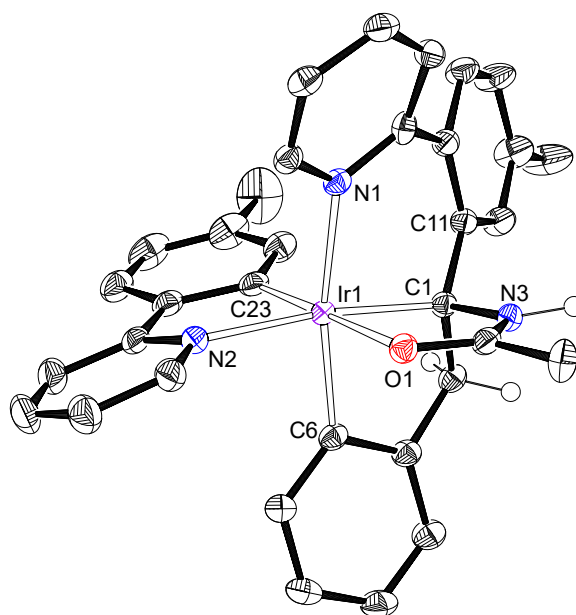


Figura 2.4. Diagrama ORTEP del complejo **22**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.149(3); Ir–N(2) = 2.115(3); Ir–O(1) = 2.218(3); Ir–C(1) = 2.064(4); Ir–C(6) = 2.020(4); Ir–C(23) = 2.004(4); O(1)–C(2) = 1.264(5); N(3)–C(2) = 1.324(5); N(3)–C(1) = 1.502(5); C(1)–Ir–N(2) = 172.19(14); C(6)–Ir–N(1) = 167.47(14); C(23)–Ir–O(1) = 178.46(15).

2.5. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los emisores generados

Las figuras AII.26-AII.33 presentan los espectros UV-Vis de disoluciones 10^{-5} M de los complejos **14-16** y **18-22**, en 2-MeTHF o tolueno, a temperatura ambiente, mientras que la Tabla 2.1 recoge una selección de las absorciones más representativas. Los espectros muestran el patrón típico de especies de iridio(III), con las tres regiones habituales de energía: <300, 350-450 y >450 nm. De acuerdo con los cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**), considerando THF como disolvente, las bandas de mayor energía (<300 nm) corresponden a transiciones $^1\pi\text{-}\pi^*$ intra- e interligando, mientras que las transiciones permitidas por espín que implican transferencia de carga metal-ligando combinadas con ligando-ligando o intraligando aparecen en la región de energía intermedia (350-450 nm). Las absorciones muy débiles

observadas a energías más bajas que 450 nm son debidas a transiciones formalmente prohibidas por espín, que resultan del fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio. Estas últimas transiciones son principalmente HOMO-LUMO para los complejos **14-20** y HOMO-LUMO combinadas con HOMO-LUMO+1 ($\approx 60\% : 30\%$) para los compuestos **21** y **22**. En este contexto, cabe destacar la marcada contribución del anillo de iridaoxazol al LUMO de **14-17**, que aumenta en la secuencia **15** < **16** < **14** \approx **17**, conforme el sustituyente metilo del compuesto **15** cambia a CH₂Ph, Ph y CF₃ en **16**, **14** y **17**. Al mismo tiempo, la diferencia de energía HOMO-LUMO disminuye; mientras que es de aproximadamente 3.9 eV para los complejos **15** (Me) y **16** (CH₂Ph), se encuentra en el rango de 3.4-3.5 eV para los compuestos **14** (Ph) y **17** (CF₃). El gap HOMO-LUMO para los complejos [3b+3b+2m+1m'] **18-20** es similar al de **15** y **16** (Tabla 2.2). Las Figuras AII.34-AII.42 muestran los orbitales moleculares de estos emisores.

Tabla 2.1. Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **15** y **16** en tolueno y **14**, **18-22** en 2-MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

λ_{exp} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición
Complejo 14					
250	125400	250	0.0311	HOMO-5 \rightarrow LUMO+4 (81%)	(3b + 3b' \rightarrow 3b)
362	52200	364	0.1503	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (65%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b)
432	11700	457 (S ₁)	0.0181	HOMO-1 \rightarrow LUMO (93%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b')
485	3000	500 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (85%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b')
Complejo 15					
293	133500	296	0.0970	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (64%)	(3b + 3b' \rightarrow 3b)
372	42000	367	0.0818	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (61%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b)
400	30000	405 (S ₁)	0.0320	HOMO \rightarrow LUMO (55%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (29%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b + 3b')
470	2000	464 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (64%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b)
Complejo 16					
285	183000	287	0.0599	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (75%)	(3b + 3b' \rightarrow 3b)
372	54000	368	0.0841	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (85%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b)
402	34800	402 (S ₁)	0.0377	HOMO \rightarrow LUMO+1 (65%) HOMO \rightarrow LUMO (34%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b + 3b')
463	6900	461 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (52%)	(Ir + 3b \rightarrow 3b + 3b')

Complejo 18					
278	173000	273	0.0601	HOMO-4 → LUMO+2 (76%)	(3b → 3b)
375	30500	384	0.0669	HOMO-1 → LUMO (97%)	(Ir + 3b → 3b)
399	22000	394 (S ₁)	0.0316	HOMO → LUMO+1 (92%)	(Ir + 3b → 3b)
457	7500	455 (T ₁)	0	HOMO → LUMO+1 (71%)	(Ir + 3b → 3b)
Complejo 19					
275	121500	274	0.0500	HOMO-4 → LUMO+2 (74%)	(3b → 3b)
376	23500	385	0.0631	HOMO-1 → LUMO (96%)	(Ir + 3b → 3b)
407	14200	392 (S ₁)	0.0298	HOMO → LUMO+1 (91%)	(Ir + 3b → 3b)
456	2600	453 (T ₁)	0	HOMO → LUMO+1 (72%)	(Ir + 3b → 3b)
Complejo 20					
273	182300	270	0.0302	HOMO-2 → LUMO+3 (58%)	(3b → 3b + 2m)
359	38700	359	0.0430	HOMO-1 → LUMO (89%)	(Ir + 3b → 3b)
400	22300	385 (S ₁)	0.0231	HOMO → LUMO (72%)	(Ir + 3b → 3b)
449	2800	447 (T ₁)	0	HOMO → LUMO+1 (62%)	(Ir + 3b → 3b)
Complejo 21					
277	1448000	273	0.0373	HOMO-3 → LUMO+4 (66%)	(3b + 6tt' → 6tt' + 3b)
395	27900	400	0.0488	HOMO → LUMO+2 (92%)	(Ir + 3b + 6tt' → 6tt')
459	15900	457 (S ₁)	0.0596	HOMO → LUMO (87%)	(Ir + 3b + 6tt' → 6tt')
504	8500	494 (T ₁)	0	HOMO → LUMO (59%) HOMO → LUMO+1 (27%)	(Ir + 3b + 6tt' → 3b + 6tt')
Complejo 22					
277	172700	272	0.1766	HOMO-3 → LUMO+3 (57%)	(3b + 6tt' → 3b + 6tt')
429	17800	431	0.0410	HOMO → LUMO+1 (84%)	(Ir + 3b + 6tt' → 3b)
456	15800	457 (S ₁)	0.0564	HOMO → LUMO (86 %)	(Ir + 3b + 6tt' → 6tt')
502	9500	494 (T ₁)	0	HOMO → LUMO (56%) HOMO → LUMO+1 (33%)	(Ir + 3b + 6tt' → 3b + 6tt')

Los niveles de energía HOMO calculados por DFT para los emisores **14** y **18-22** concuerdan bien con aquellos obtenidos experimentalmente a través del estudio electroquímico de estos compuestos. La Figura AII.44 muestra los voltamogramas, en disolución de CH₂Cl₂, bajo atmósfera de argón, utilizando [Bu₄N]PF₆ (0.1 M) como electrolito de soporte. Todos los compuestos tienen oxidaciones reversibles de Ir(III) a Ir(IV), y de Ir(IV) a Ir(V), entre 0.00 y 1.05 V (Tabla 2.2). No se detectaron reducciones entre -1.5 y 1.5 V.

Tabla 2.2. Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **14-22**.

Complejo	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	obs (eV)	calcd (eV)		
		HOMO ^a	HOMO	LUMO	HLG ^b
14	0.44, 1.05	-5.24	-5.18	-1.75	3.43
15	-	-	-5.18	-1.30	3.88
16	-	-	-5.18	-1.36	3.82
17	-	-	-5.36	-1.82	3.54
18	0.37, 0.86	-5.17	-5.08	-1.24	3.84
19	0.37, 0.87	-5.17	-5.08	-1.23	3.85
20	0.50, 0.83	-5.30	-5.29	-1.34	3.95
21	0.01, 0.79	-4.81	-4.65	-1.26	3.39
22	0.00, 0.73	-4.80	-4.64	-1.25	3.39

^a HOMO = $-[E_{1/2}^{ox} \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc} + 4.8] \text{ eV}$. ^b HGL = LUMO – HOMO.

La Tabla 2.3 recopila las principales características de las emisiones tras la fotoexcitación de los derivados iridaoxazol **14-16**, los compuestos hidroxicarbeno **18-20** y los complejos tetradentados **21** y **22**. Las medidas se llevaron a cabo en un film de poli-(metil metacrilato) (PMMA) dopado al 5% en peso, a temperatura ambiente, y en 2-MeTHF (**14** y **18-22**) o tolueno (**15** y **16**), a temperatura ambiente y a 77 K. La Figura 2.5 muestra los espectros de las tres clases de emisores bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente. Las emisiones tienen lugar desde los respectivos estados excitados T_1 , tal y 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_1 y S_0 , considerando THF como disolvente.

Tabla 2.3. Datos fotofísicos para los complejos **14-16** y **18-22**.

calc λ_{em} (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	τ^a (μ s)	Φ	k_r^b (s^{-1})	k_{nr}^b (s^{-1})	k_r/k_{nr}
Complejo 14							
627	PMMA (298)	627	3.0 (0.49, 13.1%; 3.37, 86.9%)	0.04	1.6×10^4	3.8×10^5	0.04
	2-MeTHF (298)	628	1.2 (0.34, 46.0%; 1.90, 54.0%)	0.01	1.1×10^4	1.1×10^6	0.01
	2-MeTHF (77)	600, 639	1.7 (0.74, 26.8%; 2.00, 73.2%)				
Complejo 15							
536	PMMA (298)	581	1.8 (0.51, 37.3%; 2.62, 62.7%)	0.08	5.7×10^4	6.6×10^5	0.09
	2-MeTHF (298)	590	0.4 (0.33, 90.3%; 0.99, 9.7%)	0.07	1.8×10^5	2.3×10^6	0.08
	2-MeTHF (77)	578	4.1 (0.74, 26.8%; 2.00, 73.2%)				
Complejo 16							
553	PMMA (298)	592	1.1 (0.41, 49.8%; 1.69, 50.2%)	0.08	8.9×10^4	1.0×10^6	0.09
	2-MeTHF (298)	600	0.4 (0.38, 98.1%; 2.63, 1.9%)	0.06	1.5×10^5	2.4×10^6	0.06
	2-MeTHF (77)	584	3.9 (0.63, 1.6%; 3.96, 98.4%)				
Complejo 18							
500	PMMA (298)	492, 516	1.5 (0.55, 17.9%; 1.70, 82.1%)	0.29	2.1×10^5	5.1×10^5	0.41
	2-MeTHF (298)	497, 520	1.3 (0.33, 90.3%; 0.99, 9.7%)	0.10	8.3×10^4	7.5×10^5	0.11
	2-MeTHF (77)	478, 513, 555	4.3				
Complejo 19							
504	PMMA (298)	490, 515	1.6 (0.53, 11.6%; 1.78, 88.4%)	0.44	2.9×10^5	3.7×10^5	0.78
	2-MeTHF (298)	492, 515	1.0 (1.88, 18.8%; 0.74, 81.2%)	0.12	1.0×10^5	7.3×10^5	0.14
	2-MeTHF (77)	477, 512, 542	4.5 (6.70, 9.4%; 4.27, 90.6%)				
Complejo 20							
440	PMMA (298)	483, 511, 553	1.7 (0.37, 9.7%; 1.86, 90.3%)	0.11	7.3×10^4	5.9×10^5	0.12
	2-MeTHF (298)	490, 515	1.7 (2.10, 60.9%; 1.03, 39.1%)	0.07	3.9×10^4	5.2×10^5	0.08
	2-MeTHF (77)	476, 509, 548	4.9 (6.40, 21.1%; 4.46, 78.9%)				

Complejo 21							
542	PMMA (298)	540	0.8 (0.27, 20.6%; 0.97, 79.4%)	0.50	7.1×10^5	7.1×10^5	1.00
	2-MeTHF (298)	544	0.3 (0.21, 92.0%; 0.96, 8.0%)	0.04	2.0×10^5	4.8×10^6	0.04
	2-MeTHF (77)	520, 556	7.2 (8.40, 58.7%; 5.56, 41.3%)				
Complejo 22							
540	PMMA (298)	546	1.6 (0.58, 16.5%; 1.82, 86.5%)	0.45	3.0×10^5	3.7×10^5	0.81
	2-MeTHF (298)	546	0.7 (2.90, 1.4%; 0.69, 98.6%)	0.12	1.5×10^5	1.1×10^6	0.14
	2-MeTHF (77)	523, 558	8.6 (11.7, 25.3%; 7.61, 74.7%)				

^aEn τ de segundo orden se utiliza la vida media promedio ponderada en función de la amplitud relativa, que se dan entre paréntesis. ^bCalculado de acuerdo a $k_r = \Phi/\tau$ y $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$

Los derivados iridaoxazol **14-16** son emisores débiles de color naranja (578-639 nm), que muestran bajos rendimientos cuánticos (< 10). La hidrólisis que causa la apertura de anillo del iridaoxazol provoca un desplazamiento de la emisión hacia el azul y un aumento significativo de los rendimientos cuánticos. Así, los compuestos hidroxycarbano **18-20** son emisores verdes (476-556 nm), que brillan con una eficiencia moderada; especialmente en el caso del complejo **19**. Los rendimientos cuánticos de este último alcanzan valores de 0.44 en PMMA y 0.12 en 2-MeTHF. Los derivados tetradentados **21** y **22** son emisores amarillos (520-558 nm), que muestran rendimientos cuánticos de 0.50 en PMMA; superiores a los de los compuestos **18-20**. Al igual que en los compuestos hidroxycarbano, los rendimientos cuánticos disminuyen en disolución. Esta reducción está asociada con un aumento de la constante no radiativa, lo que sugiere una fuerte disipación de energía a través de procesos mecánicos. Los tiempos de vida son cortos y se encuentran en el rango de 0.3 a 8.6 μ s.

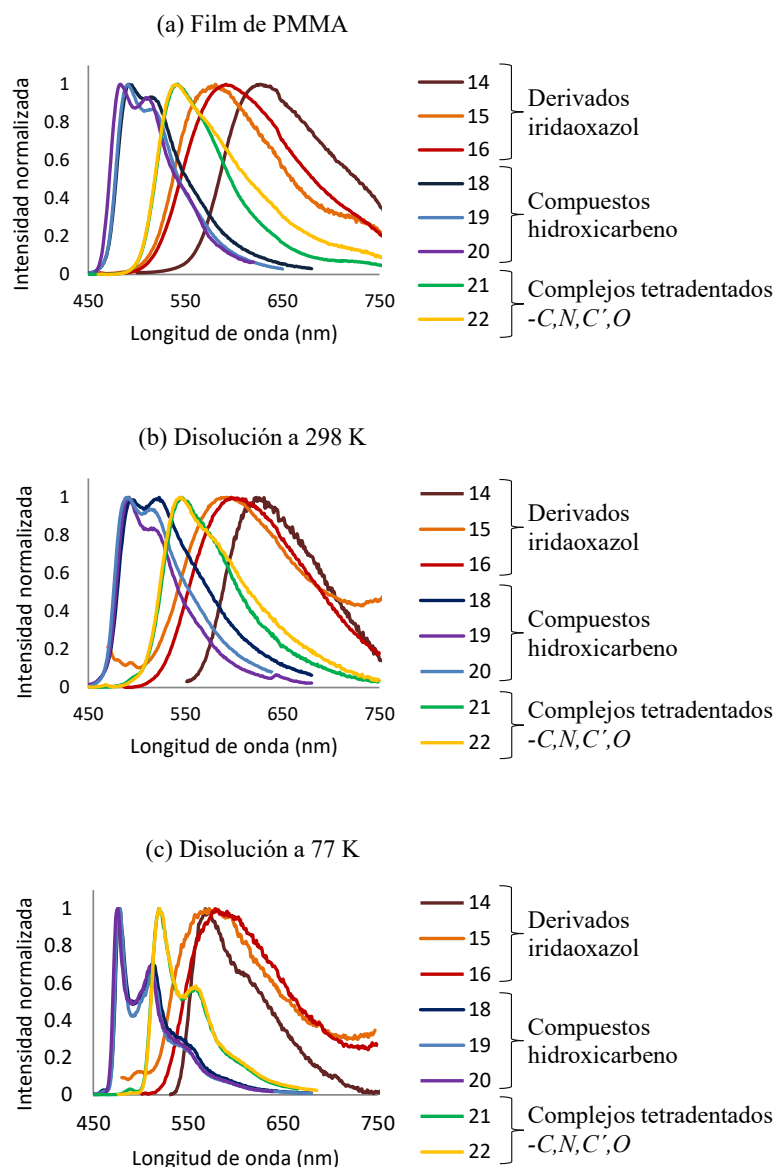


Figura 2.5. Espectro de emisión de los complejos **14-16** y **18-22** en: (a) film de PMMA dopado al 5 % en peso, a 298 K. (b) 2-MeTHF para **14**, **18-22** y tolueno para **15-16**, a 298 K. (c) 2-MeTHF para **14**, **18-22** y tolueno para **15-16**, a 77 K.

2.6. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo revela que los ligandos alquínico de los dímeros $cis-[Ir(\mu^2-\eta^2-C\equiv CR)\{\kappa^2-C,N-(MeC_6H_3-py)\}_2]_2$ ($R = ^tBu, Ph$) son bloques de construcción capaces de formar anillos de iridaoxazol, fragmentos hidroxicarbeno y novedosos ligandos tetradentados $N,C(sp^3),C(sp^2),O$ dadores de $6e^-$.

Una clase de compuestos metalaheteroaromáticos monocíclicos con dos heteroátomos de los grupos principales se conocían hasta ahora, los osmaoxazoles; su formación a partir de un amidato y un ligando alquilidino se publicó en 2021.⁵⁴ Ahora se ha generado una nueva familia de metalaioxazoles: los iridaioxazoles. Para su síntesis se ha utilizado un ligando amida y un ligando alquinilo en lugar de un amidato y una unidad alquilidino. Además, se demuestra que el fragmento L_nM del anillo de cinco miembros tiene una marcada influencia en el grado de aromaticidad del ciclo y su estabilidad frente a la hidrólisis. Los resultados que se muestran aquí indican que los fragmentos L_nM con una baja capacidad de retrodonación crean una deficiencia electrónica significativa en el átomo de carbono del enlace M-C, lo que reduce la aromaticidad del anillo de cinco miembros y polariza el enlace C-N adyacente. Este incremento en la diferencia de carga entre los átomos de dicho enlace aumenta su afinidad por la molécula de agua, lo que promueve la ruptura del enlace C-N para formar derivados amidato-iridio(III)-hidroxicarbeno. Los sustituyentes en los átomos de carbono del iridaioxazol también tienen una importancia crucial en la estabilidad del anillo de cinco miembros. A diferencia de los grupos alquilo, un sustituyente fenilo situado en el átomo de carbono entre los heteroátomos del ciclo previene la hidrólisis.

El anillo de iridaioxazol es el punto de partida no solo para la formación de fragmentos hidroxicarbeno, sino también para la generación de ligandos tetradentados $N, C(sp^3), C(sp^2), O$. Una reducción significativa en el volumen del grupo CH_2R , generado en el proceso de construcción del anillo de cinco miembros, desprotege el átomo de carbono metalado frente al ataque de uno de los grupos tolilo coordinados a los centros de iridio. La migración es el inicio del proceso que da lugar a los ligandos tetradentados, que ocurre cuando la unidad R de CH_2 es un grupo fenilo, susceptible de sufrir una activación $C_{orto}-H$ heterolítica intermolecular. Estos ligandos tetradentados son, por lo

tanto, el resultado de un acoplamiento triple (un ligando alquinilo, una amida y un grupo arilo coordinado) y una activación C-H en la esfera de coordinación del metal. Además, debemos señalar el papel decisivo del sustituyente alquinilo de los dímeros iniciales en el modo de actuación del triple enlace C-C como bloque de construcción.

Los compuestos preparados mediante estos novedosos procedimientos representan nuevas familias de emisores fosforescentes heterolépticos de iridio(III) en la región naranja-verde del espectro de emisión, los cuales muestran rendimientos cuánticos entre bajos y moderados, y vidas medias cortas.

Podemos decir, en resumen, que el uso de los dímeros *cis*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR){ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (R = ^tBu, Ph) como productos de partida permite desarrollar procedimientos sintéticos originales, lo que conduce a clases de emisores fosforescentes de iridio(III) diferentes a los conocidos previamente.

Capítulo 3

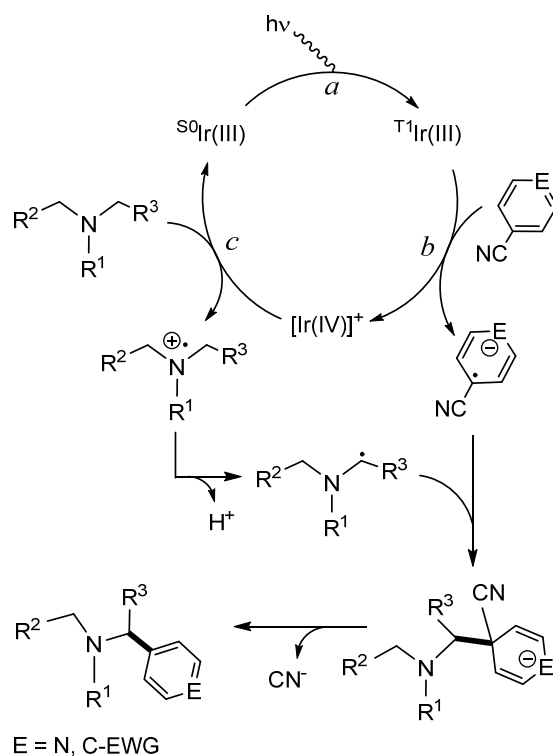
Activaciones de enlace C–H, N–H, y O–H para preparar emisores hidruro-iridio(III)-fosfina fosforescentes con comportamiento catalítico en reacciones de acoplamiento C–C

3.1. Introducción

Una manera de evitar en parte la distorsión de la estructura octaédrica de los emisores fosforescentes de iridio(III) impuesta por la coordinación de dos ligandos pincer al centro metálico es liberar los átomos dadores del ligando de $5e^-$. En este contexto, la sustitución de dicho ligando por dos grupos fosfina básicos, dispuestos en *trans*, y un ligando hidruro parece en principio una alternativa interesante. La presencia de tales ligandos provoca un fuerte desdoblamiento del campo de los ligandos. Esta situación desestabiliza los estados excitados *dd* centrados en el metal, que guían los procesos de desactivación no radiativos.⁶³ Además, la diferencia de energía HOMO-LUMO aumenta, lo que produce un desplazamiento de la emisión hacia energías más altas. Los valores altos de Δ_0 también previenen las disociaciones de los ligandos, disminuyendo las posibles vías de descomposición química del emisor.⁶⁴ De hecho, recientemente se han descrito emisores cuya esfera de coordinación está formada por un ligando pincer dador de $4e^-$, dos fosfinas y un hidruro. Estos compuestos son miembros particularmente eficientes⁶⁵ de una pequeña familia de emisores derivados de fosfina.^{7a,11b,66}

Las moléculas en el estado excitado son agentes oxidantes y reductores más fuertes que en su estado fundamental. Como consecuencia, la fotoexcitación de un emisor fosforescente en su estado fundamental S_0 genera un estado excitado T_1 , que puede aceptar un electrón de una molécula orgánica o donárselo. Después de este proceso inicial de transferencia fotoinducida de un electrón, la respectiva forma reducida u oxidada del emisor puede realizar un nuevo proceso de transferencia de un electrón con otro reactivo orgánico. Esta segunda reacción redox conduce a un radical orgánico con carga opuesta a la del anterior, además de devolver al emisor a su estado fundamental S_0 , cerrando un ciclo fotoredox. Al mismo tiempo, el acoplamiento de los radicales da lugar a una nueva molécula orgánica neutra.⁶⁷

Los emisores fosforescentes de iridio(III) no son una excepción⁶⁸ y promueven reacciones orgánicas desafiantes.⁶⁹ Se han descrito procesos interesantes de funcionalización C–H que son fotoinducidos en presencia de complejos de este tipo, que contienen tres ligandos bidentados.⁷⁰ En 2011, MacMillan y colaboradores observaron que el emisor homoléptico $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[2-C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_3$ cataliza el acoplamiento de cianobencenos y aminas alifáticas, en presencia de base, bajo fotoexcitación.⁷¹ Houk, Mayer, Ellman y colaboradores han publicado recientemente una versión diastereoselectiva de la reacción.⁷² Los acoplamientos generan bencilaminas importantes. El mecanismo propuesto para estas α -amino arilaciones $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ (Esquema 3.1) ocurre a través de un ciclo que involucra especies de Ir(III) e $[\text{Ir(IV)}]^+$. La fotoexcitación del estado fundamental del catalizador, $^{\text{S}0}\text{Ir(III)}$, genera un estado excitado $^{\text{T}1}\text{Ir(III)}$, que reduce los cianobencenos a los radicales aniónicos correspondientes, proporcionando el catión oxidante de Ir(IV). Entonces, las aminas transfieren un electrón a este último, formando radicales amina catiónicos y regenerando $^{\text{S}0}\text{Ir(III)}$. Los enlaces $\alpha\text{-C--H}$ de estos radicales catiónicos son extremadamente ácidos y susceptibles de sufrir fácilmente una desprotonación. La extracción del protón conduce a un radical neutro α -amino. El acoplamiento de este último con el radical cianobenceno, seguido de la pérdida de un anión cianuro, genera el producto α -arilado.⁷¹



Esquema 3.1. Mecanismo propuesto para la α -amino arilación fotoredox $C(sp^3)\text{--}H$ con cianobencenos catalizada por $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[2-C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}_3$.

Los complejos polihidruro de metales del grupo del platino son especialmente útiles para promover la activación de enlaces σ .^{36c} Relacionada con esta habilidad está su relevancia en catálisis⁷³ y su uso para la preparación de complejos organometálicos con interesantes propiedades fotoluminiscentes.^{11c} El complejo pentahidruro de iridio $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**23**) es un miembro de esta familia de compuestos, que posee dichas cualidades.^{7a,8,65b,74} En la búsqueda de los primeros emisores fosforescentes de iridio(III) basados en la unidad *trans*- $\text{IrH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, con actividad fotocatalítica, hemos estudiado la reactividad de dicho polihidruro con los compuestos orgánicos pre-ligandos pincer que recopila la Figura 3.1. Este capítulo presenta los miembros de una familia de emisores fosforescentes de iridio(III), *trans*- $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, resultado de las reacciones llevadas a cabo. La familia incluye un fotocatalizador para las reacciones de α -amino arilación $C(sp^3)\text{--}H$ racionalizadas en el Esquema 3.1.

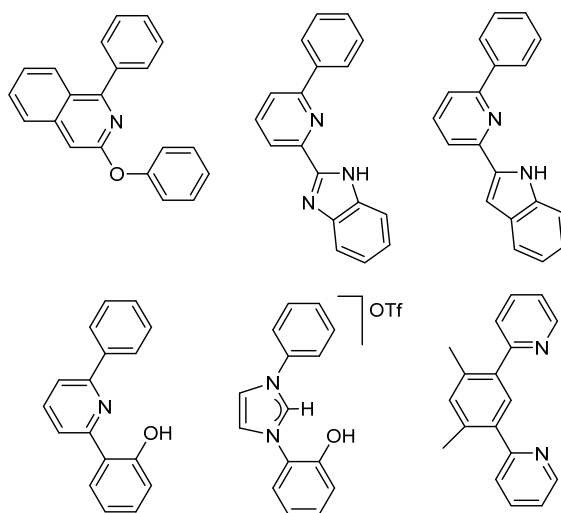


Figura 3.1. Pre-ligandos pincer utilizados en este estudio.

3.2. Reacciones de activación de enlaces σ : Preparación de los emisores

El Esquema 3.2 recoge los compuestos de la familia $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que se han preparado en este capítulo: $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},N,C\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-O-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**24**), $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},N,C\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25**), $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},N,C\text{-}[\text{Ind-py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**26**), $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},N,O\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4\text{O}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**27**), $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C},C,O\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_4\text{O}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**28**), e $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-N},C,C\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**29**). Por su parte, la Tabla 3.1 recoge sus resonancias más características en los respectivos espectros de RMN. Además de los tripletes debidos a los átomos de carbono metalados de los ligandos pincer, en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales destacables son: un triplete correspondiente al ligando hidruro, en la región de campo alto de los espectros de ^1H , y un singlete ocasionado por los ligandos fosfina equivalentes, en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Este singlete se convierte en un doblete, en condiciones de *off-resonance*. Los nuevos complejos están estabilizados por cinco clases diferentes de ligandos pincer: C,N,C' ; N,N',C ; C,N,O ; C,C',O ; y N,C,C' . Con la excepción del ligando pincer del complejo **29**, los ligandos pincer generados son el resultado de la activación secuencial de un enlace σ de los sustituyentes, en posiciones

adyacentes al átomo dador de $2e^-$, de heterociclos tales como isoquinolina, piridina e imidazolideno, y de la coordinación de dicho átomo dador del anillo central. El ligando pincer del complejo **29** tiene las posiciones del heterociclo dador de $2e^-$ y uno de los grupos activados intercambiadas. De acuerdo con la activación secuencial de los enlaces σ , se detectaron espectroscópicamente y se caracterizaron los siguientes intermedios dihidruro: $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-O-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**24d**), $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N,N-[NBzim-py-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25d**), $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N,N-[Ind-py-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**26d**), e $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-N,C-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**29d**). Sus hidruros inequivalentes generan dos dobletes de tripletes en los espectros RMN de ^1H , mientras que los ligandos fosfina equivalentes dan lugar a un singlete en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que se convierte en un triplete bajo condiciones de *off-resonance* (Tabla 3.2).

Tabla 3.1. Datos espectroscópicos seleccionados de los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **24-29**, en C_6D_6 , a 298 K.^a

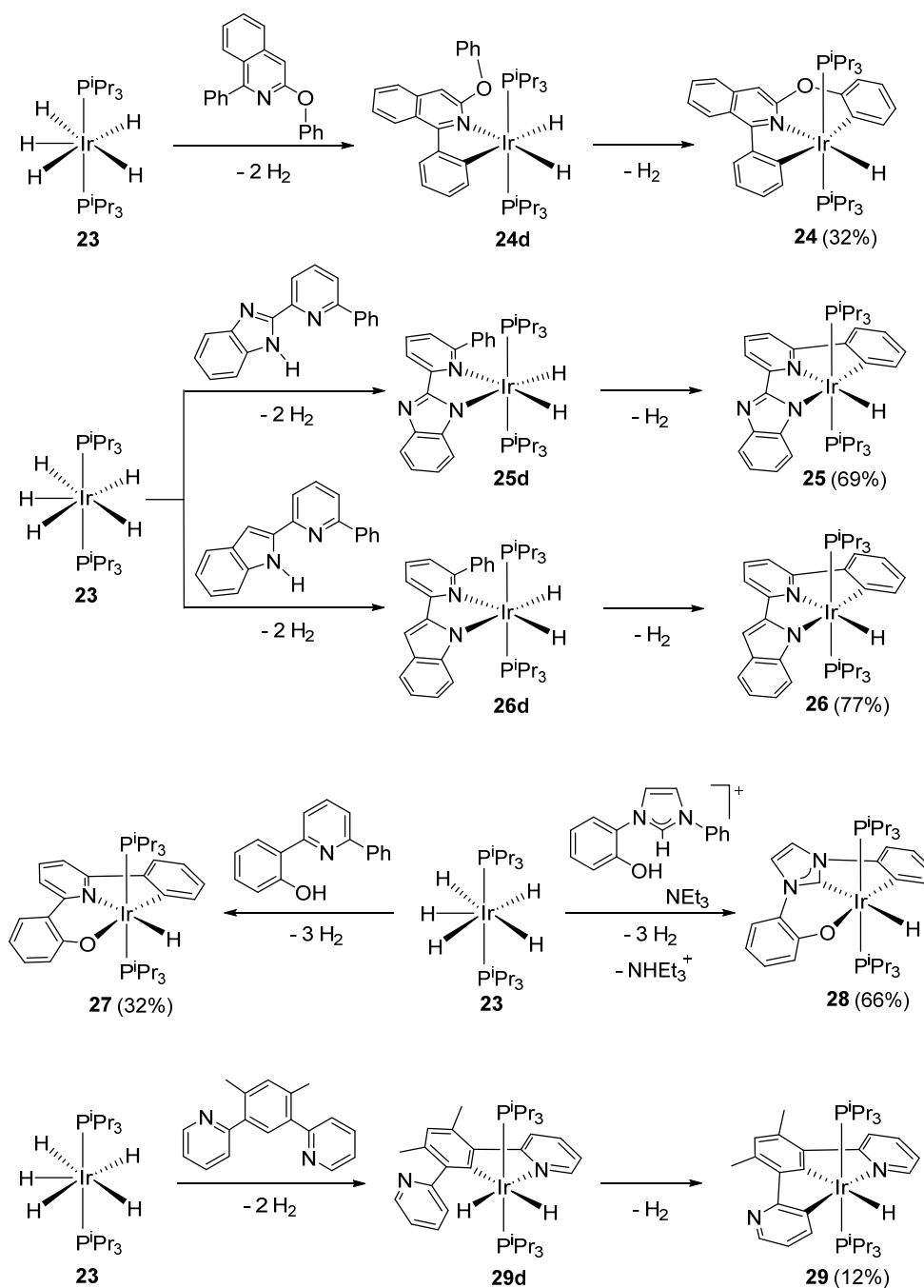
Complejo	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta \text{ Ir-C}$ ($^2J_{\text{CP}}$)	^1H $\delta \text{ Ir-H}$ ($^2J_{\text{HP}}$)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta \text{ Ir-P}$
24	171.8 (8.8) 131.0 (9.4)	-18.37 (19.5)	2.3
25	146.3 (6.4)	-14.86 (19.4)	5.0
26	147.4 (7.8)	-14.83 (19.7)	4.4
27	146.9 (7.3)	-16.49 (18.2)	13.9
28	177.9 (4.5) 124.7 (7.0)	-8.02 (20.4)	21.9
29	195.0 (4.3) 138.0 (9.4)	-8.17 (22.8)	8.7

^a δ en ppm y J en Hercios.

Tabla 3.2. Datos espectroscópicos seleccionados de los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los intermedios **24d-26d** y **29d** y del complejo **30**, en C_6D_6 , a 298 K.^a

Complejo	$^1\text{H-NMR}$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\delta \text{ Ir-H}$	$^2J_{\text{HP}}$	$^2J_{\text{HH}}$	$\delta \text{ Ir-P}$
24d	-12.55 -21.82	20.6 18.3	5.4	30.3
25d	-20.35 -23.18	17.1 18.4	7.0	20.7
26d^b	-11.59 -12.64	16.0 19.0	6.8	45.9
29d^b	-12.74 -20.91	21.5 18.5	4.4	21.8
30	-14.03 -14.31	20.6 19.7	4.3	28.4

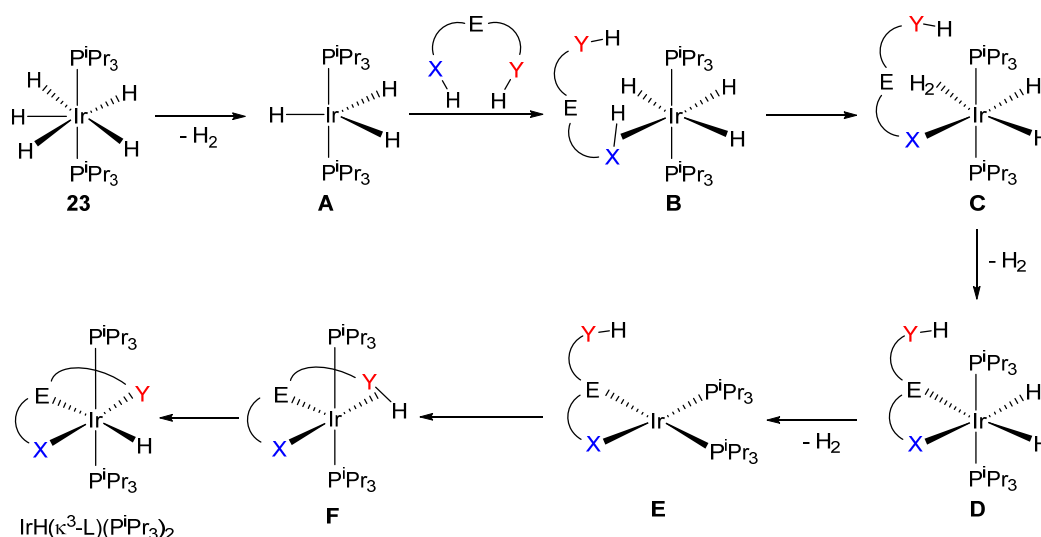
^a δ en ppm y J en Hercios. ^b En tolueno.



Esquema 3.2. Síntesis de los complejos IrH(κ^3 -L)(PⁱPr₃)₂ (24-29).

La activación de un enlace σ de una molécula orgánica, promovida por un fragmento metálico insaturado, ocurre en dos pasos: coordinación del enlace σ y su posterior ruptura.⁷⁵ Así, la energía de activación necesaria para la escisión del enlace depende de dos factores: la estabilidad del intermedio σ formado y la fortaleza del enlace coordinado.⁷⁶ La ruptura del enlace σ coordinado puede ser homolítica o heterolítica,

dependiendo de la naturaleza electrónica del centro metálico involucrado. Los centros básicos promueven la ruptura homolítica, mientras que los centros ácidos favorecen la ruptura heterolítica con la ayuda de una base interna o externa.^{36c,77} Además, debe mencionarse que la activación de los enlaces σ de moléculas orgánicas sustituidas con grupos coordinantes puede ser asistida por efectos quelato o dirigida por un átomo director. En el primer caso, la ruptura del enlace σ ocurre antes de la coordinación del átomo dador asistente,^{74b,78} mientras que en el segundo la secuencia es la inversa, es decir, el grupo director se coordina primero.^{13c,79} El complejo **23** es una especie saturada que, mediante la eliminación reductora de una molécula de hidrógeno, produce el trihidruro insaturado $\text{IrH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**). Esta especie es la responsable de iniciar los procesos de activación de enlaces σ , promovidos por el pentahidruro **23**. El Esquema 3.3 racionaliza de manera general los productos formados en las reacciones recogidas en el Esquema 3.2. La coordinación de uno de los enlaces σ de los pro-ligandos al centro ácido de iridio(III) de la especie **A** conduciría inicialmente a los intermedios σ **B**. Así, la ruptura heterolítica del enlace coordinado utilizando un hidruro básico podría dar las especies dihidruro-iridio(III)-dihidrógeno **C**, que generarían los dihidruros **D** mediante la sustitución de la molécula de hidrógeno coordinada por el grupo dador de $2e^-$ del pro-ligando mono-activado. Estos intermedios dihidruro vuelven a ser saturados. Así, necesitan eliminar reductivamente hidrógeno molecular para formar los derivados de iridio(I) **E**, que continúan con el proceso. Una vez formados, el centro metálico básico de estas especies debería promover la adición oxidante homolítica del segundo enlace σ activado, generando los complejos $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, a través de los intermedios σ pentacoordinados **F**. En otras palabras, la primera activación implica una ruptura heterolítica asistida por quelatación, mientras que la segunda ruptura es una adición oxidante homolítica dirigida por un átomo coordinante.



Esquema 3.3. Racionalización de la formación de los complejos $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$.

El proceso de formación del compuesto **24** es lento. En tolueno, a reflujo, tarda una semana en completarse, y al final de la reacción se observa un grado de descomposición significativo. Como resultado, el complejo **24** se aisló como un sólido naranja, con un rendimiento moderado (32%), después de purificar el crudo de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice, desactivada con Et_3N . Cuando la reacción se detuvo, al cabo de 24 horas, se obtuvo una mezcla de **23**, **24d** y **24**, en una proporción molar aproximada de 15:54:31. De esta mezcla se obtuvieron cristales incoloros de **24d**, que fueron aptos para realizar un análisis de difracción de rayos X. Figura 3.2 exhibe una vista de la estructura, que demuestra la activación del enlace C–H del grupo fenilo y la naturaleza libre del sustituyente fenóxido. El poliedro de coordinación alrededor del centro de iridio(III) se puede describir como un octaedro distorsionado, con los ligandos fosfina dispuestos en posición *trans* ($\text{P}(1)\text{--Ir--P}(2) = 161.42(2)^\circ$), mientras que el quelato resultante de la activación se sitúa *trans* a los ligandos hidruro, no equivalentes ($\text{C}(1)\text{--Ir--H}(01) = 174.9(10)$ y $\text{N}(1)\text{--Ir--H}(02) = 173.7(10)$), en un plano perpendicular a la dirección P--Ir--P . La distorsión observada

respecto al octaedro ideal se debe principalmente al pequeño ángulo de mordedura C(1)–Ir–N(1) del quelato, 77.21(9)°.

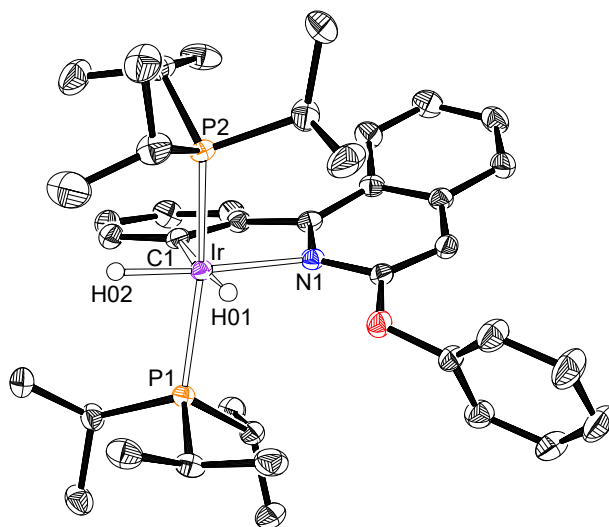


Figura 3.2. Diagrama ORTEP del complejo **24d**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.078(2), Ir–N(1) = 2.208(2), Ir–P(1) = 2.2985(11), Ir–P(2) = 2.3043(12), P(1)–Ir–P(2) = 161.42(2), C(1)–Ir–H(01) = 174.9(10), N(1)–Ir–H(02) = 173.7(10), C(1)–Ir–N(1) = 77.21(9).

La activación selectiva de un enlace C–H particular en una molécula orgánica aromática depende cinéticamente de la estabilidad del intermedio σ -(MCH), dado que la fuerza de los diferentes enlaces C–H es similar. Por tanto, está controlada por factores estéricos. Primero se activan los enlaces C–H situados en posiciones con menor impedimento estérico. En principio, la formación del complejo **24** a través del intermedio **24d** podría parecer sorprendente, ya que este último es el resultado de la activación C–H del sustituyente fenilo de la 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina, en presencia de un grupo fenóxido expuesto a un menor impedimento estérico. Sin embargo, cabe señalar que la activación C–H del sustituyente fenilo está favorecida termodinámicamente respecto a la activación C–H del grupo fenóxido, principalmente debido a que la primera genera una especie más entrópica que la última.

Las reacciones del polihidruro **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina y 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina para formar los derivados **25** y **26**, respectivamente, son significativamente más rápidas que la reacción de **23** con 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina. Así, los monohidruros correspondientes se pudieron aislar con buenos rendimientos (69-77%), después de 24 horas en tolueno, a reflujo, como sólidos amarillos. Cuando la reacción de **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina se detuvo al cabo de 10 horas, se obtuvo una mezcla de **25d** y **25** en una proporción molar aproximada de 80:20. Por su parte, la reacción de **23** con 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina generó una mezcla de **23**, **26d** y **26** en una proporción molar aproximada de 10:42:48, al cabo de 3 horas. Los espectros RMN de ^1H de las mezclas revelan la ausencia de una resonancia NH en cualquier especie metálica. Este hecho indica que la activación N–H del sustituyente bicíclico del pro-ligando precede a la activación C–H del grupo fenilo, en ambos casos, como recoge el Esquema 3.2. La activación inicial del enlace N–H del biciclo era esperable, dada la mayor polaridad del enlace N–H respecto al enlace *orto*-CH del sustituyente fenilo y a la naturaleza heterolítica de la primera activación del pro-ligando. El complejo **25** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 3.3) demuestra la formación del pincer *N,N',C*. Los átomos dadores alrededor del centro metálico forman un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina dispuestos en posición *trans* (P(1)–Ir–P(2) = 160.39(4)°). El pincer actúa con un ángulo de mordedura C(1)–Ir–N(2) de 156.14(14)°, en un plano perpendicular a la dirección P–Ir–P, y sitúa el anillo central de piridina en posición *trans* al ligando hidruro (H(01)–Ir–N(1)) = 176.2(13)°).

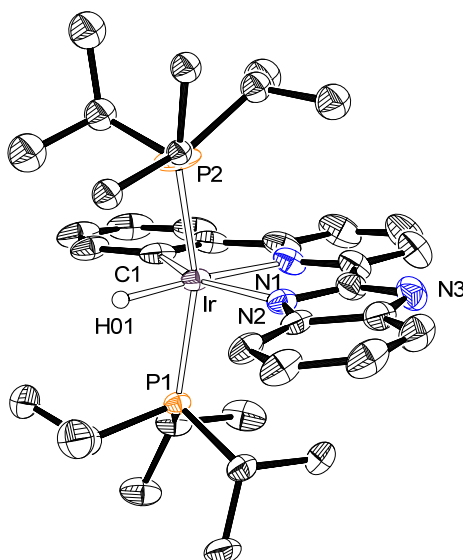


Figura 3.3. Diagrama ORTEP del complejo **25**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.038(3), Ir–N(1) = 2.068(3), Ir–N(2) = 2.162(2) Ir–P(1) = 2.3507(7), Ir–P(2) = 2.3451(9), P(1)–Ir–P(2) = 160.39(4), N(1)–Ir–H(01) = 176.2(13), C(1)–Ir–N(2) = 156.14(14), C(1)–Ir–N(1) = 79.46(13), N(1)–Ir–N(2) = 76.68(10).

La sustitución del biciclo, en 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina y 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina, por un grupo 2-hidroxifenilo provoca un aumento adicional en la velocidad de formación del pincer. En tolueno, a reflujo, la reacción del pentahidruro **23** con 2-(2-hidroxifenil)-6-fenilpiridina se completa en 16 horas, aproximadamente 8 horas menos que el tiempo necesario para la formación de los pincers *N,N',C* de los complejos **25** y **26**. El compuesto **27**, que contiene un pincer *C,N,O*, se aisló como un sólido amarillo, con un rendimiento del 70%, y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.4 ofrece una vista de la molécula. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico es el octaedro esperado, donde el pincer se sitúa en el plano perpendicular a la dirección P–Ir–P (P(1)–Ir–P(2) = 158.58(1)°), con el grupo piridilo en disposición *trans* al ligando hidruro (N(1)–Ir–H(01)) = 178.5(8)°. Lo más destacable de este octaedro es el ángulo de mordedura del pincer, 170.93(6)° ((C(1)–Ir–O(1))), aproximadamente 15° mayor que el encontrado para el complejo **25**,

acercándose al valor ideal de 180° . En este caso, no se detectó un intermedio dihidruro de tipo **D**. Esto indica que la ruptura del primer enlace σ es más lenta que la escisión del segundo. Por tanto, la primera activación debería ser la del enlace C–H del grupo fenilo. Dado que la energía de disociación del enlace O–H debe ser menor que la del enlace C–H, el intermedio σ $M(\eta^2\text{-C-H})$ debe ser más estable que el intermedio implicado en la activación O–H. También debe notarse que la activación O–H podría generar un intermedio dihidruro geométricamente más confortable que la activación C–H. Esto es debido a que la activación O–H genera un anillo de seis miembros, con un ángulo O(1)–Ir–N(1) casi ideal de $90.25(5)^\circ$. En este contexto, se debe mencionar que la activación del sustituyente fenol no requiere la eliminación reductora de hidrógeno molecular del correspondiente intermedio **D** del Esquema 3.3. El fenol es suficientemente ácido para protonar uno de los ligandos hidruros de **D**, generando de este modo una especie hidruro-iridio(III)-dihidrógeno, donde la molécula de hidrógeno coordinada podría ser desplazada por el átomo de oxígeno del fenolato resultante.

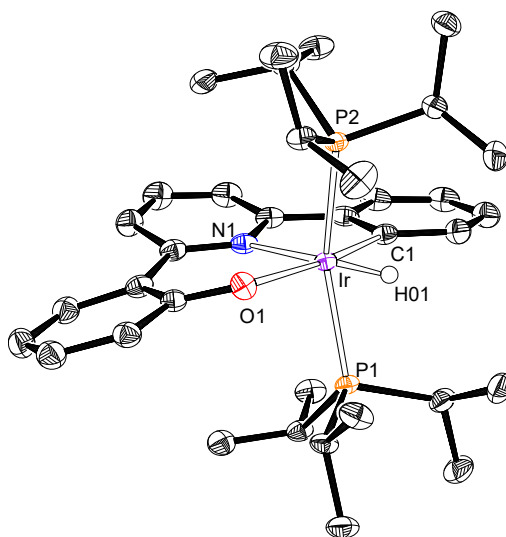
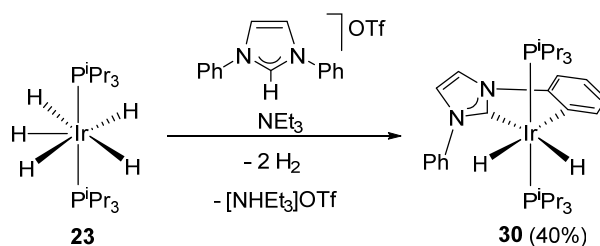


Figura 3.4. Diagrama ORTEP del complejo **27**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.0144(15), Ir–O(1) = 2.1172(12), Ir–N(1) = 2.1285(13), Ir–P(1) = 2.3381(4), Ir–P(2) = 2.3427(4), P(1)–Ir–P(2) = 158.58(1), N(1)–Ir–H(01) = 178.5(8), C(1)–Ir–O(1) = 170.93(6), O(1)–Ir–N(1) = 90.25(5), C(1)–Ir–N(1) = 80.86(6).

El átomo de oxígeno del sustituyente 2-hidroxifenilo juega un papel crucial en la formación de los ligandos pincer de tipo C,X,O ($X = N, C$), desde un punto de vista termodinámico. Esto resulta evidente cuando se comparan las reacciones de **23** con las sales triflato de los cationes N -(2-hidroxifenil)- N' -fenilimidazolio y N,N' -difenilimidazolio. En tolueno, a reflujo, el primero produce rápidamente al compuesto **28**, que se aísla como un sólido blanco, con un rendimiento del 66%, mientras que, en presencia de trietilamina, la sal del catión N,N' -difenilimidazolio conduce al dihidruro $\text{IrH}_2\{\kappa^3\text{-C,C,-[C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**30** en el Esquema 3.4) después de 1 hora, como un sólido blanco, con un rendimiento aislado del 40%. A diferencia de los intermedios **24d-26d** y **29d**, el complejo **30** es estable y no forma el pincer C,C',C correspondiente, incluso en decalina, a reflujo, durante días. La marcada estabilidad de **30** también es una evidencia a favor de una rápida activación O–H del sustituyente 2-hidroxifenilo, en los intermedios dihidruro de tipo **D**.



Esquema 3.4. Preparación del complejo **30**.

El complejo **30** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 3.5) demuestra la activación *orto*-CH de solo uno de los sustituyentes fenilo. La característica más destacable del octaedro formado por los átomos dadores alrededor del centro de iridio, es la fuerte distorsión originada por el pequeño valor del ángulo de mordedura C(1)–Ir–C(5) del quelato, 77.82(10)°. Las resonancias correspondientes a los ligandos hidruro en los espectros RMN de ^1H (Tabla 3.2) son

consistentes con esta estructura, y con las resonancias de campo alto observadas en los espectros de ^1H de los complejos dihidruro que recoge el Esquema 3.2.

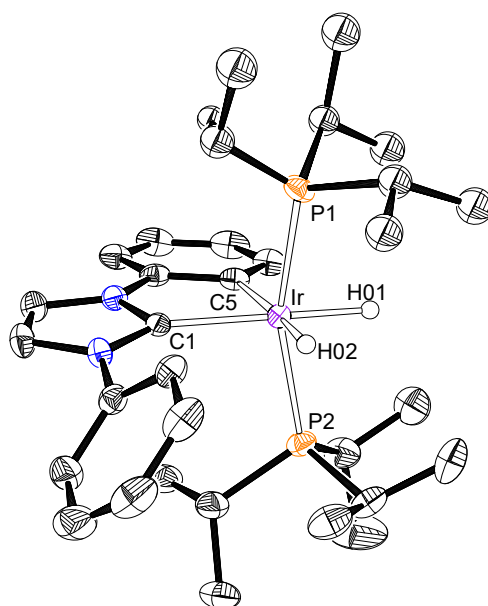


Figura 3.5. Diagrama ORTEP del complejo **30**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.050(2), Ir–C(5) = 2.136(3), Ir–P(1) = 2.3037(7), Ir–P(2) = 2.2922(7), P(1)–Ir–P(2) = 160.50(3), C(1)–Ir–H(01) = 173.3(12), C(5)–Ir–H(02) = 174.3(12), C(1)–Ir–C(5) = 77.82(10).

La molécula 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno es generalmente el precursor de un interesante ligando pincer *N,C,N*, dador de $5e^-$, que resulta de la activación del enlace C–H en la posición 2 del grupo fenilo central, y la coordinación *mer* de sus sustituyentes piridilo.^{26,28} Este ligando ha desempeñado un papel relevante en el desarrollo de emisores fosforescentes heterolépticos de iridio(III), basados en la coordinación de dos ligandos pincer diferentes.^{25g,25j} El complejo **29** es un caso inusual de activación C–H de tipo *rollover*⁸⁰ de uno de los grupos piridilo de este pro-ligando, que genera un ligando pincer *N,C,C'* dador de $4e^-$. Su formación requiere al menos 2 días y ocurre con un grado elevado de descomposición. Como consecuencia, se aisló como un sólido amarillo, con un rendimiento bajo (12%), después de una tediosa purificación del crudo de reacción. Ésta

implicó una cromatografía en columna de sílice desactivada y varios lavados del residuo obtenido con dietil éter. La activación del enlace CH de tipo *rollover* en uno de los grupos piridilo se confirmó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.6 presenta una vista de la estructura octaédrica del monohidruro **29**, que recuerda a la de los demás miembros de la familia. En este caso, el ángulo de mordedura C(1)–Ir–N(1) es 157.90(9)°.

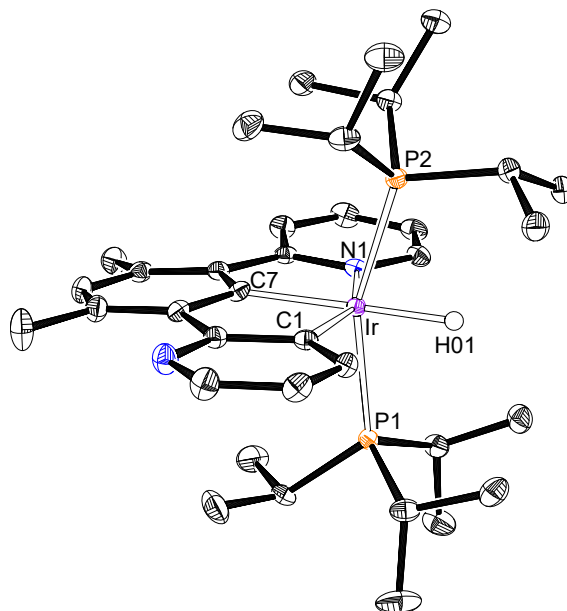


Figura 3.6. Diagrama ORTEP del complejo **29**. Por claridad, sólo se muestran los átomos de hidrógeno significativos. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.053(2), Ir–C(7) = 2.014(3), Ir–N(1) = 2.135(2), Ir–P(1) = 2.3355(6), Ir–P(2) = 2.3415(6), P(1)–Ir–P(2) = 157.72(2), C(1)–Ir–N(1) = 157.90(9), C(7)–Ir–H(01) = 179.4(10).

La activación de tipo *rollover* del enlace C–H del grupo piridilo, que parece ser la última etapa del proceso de formación del pincer, merece algunos comentarios adicionales. La eliminación reductora del hidrógeno molecular de **29d** debería dar lugar a un intermedio *N,C,N*, de iridio(I), $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. En principio, este intermedio tendría que ser más estable que la especie plano cuadrada correspondiente de tipo **E**. La estabilización debería surgir de la coordinación del grupo piridilo libre, dada la marcada habilidad de las especies de Ir(I) para formar derivados pentacoordinados. De

acuerdo con esto, después de 24 horas, el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la disolución de reacción contiene un singlete a 36.3 ppm que, a diferencia de las señales correspondientes a **29** y **29d**, no se desdobra en condiciones de *off-resonance* (Figura AIII.30). Existen precedentes de transformaciones similares; por ejemplo, el complejo de osmio(II) $\text{OsH}\{\kappa^3\text{-}N,N',C\text{-}[\text{Mepz-py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es inestable en disolución y evoluciona hacia su isómero de osmio(IV) $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-}C,N,C'\text{-}[\text{C}_3\text{NNMe-py-C}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ mediante la activación C–H, de tipo *rollover*, del grupo pirazolilo.⁸¹

3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos 24-29

Hemos estudiado las características espectroscópicas de absorción y emisión, así como las propiedades electroquímicas, de los complejos preparados en este capítulo. El objetivo del estudio era conocer su capacidad para actuar como emisores fosforescentes con potencial aplicación como fotocatalizadores. En esta sección damos los resultados obtenidos.

La Tabla 3.3 recoge las absorciones más significativas de los complejos **24-29**. Los espectros UV-Vis de estos compuestos, en 2-MeTHF, a temperatura ambiente exhiben bandas cuya intensidad varía según su posición (Figuras AIII.43-AIII.48). Se observan absorciones muy intensas ($\epsilon \approx 69000\text{-}10000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) por debajo de 300 nm, bandas fuertes ($\epsilon \approx 27000\text{-}5000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) en la región de 300-430 nm (330-500 nm para **24**), y absorciones débiles ($\epsilon < 3000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) a energías inferiores a 430 nm (510 nm para **24**). Los espectros se racionalizaron con la ayuda de cálculos TD-DFT (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**), considerando THF como disolvente (Figuras AIII.43-AIII.48). Las Figuras AIII.49-AIII.54 muestran una representación gráfica de los orbitales de los compuestos, mientras que su distribución se recoge en las tablas AIII.7-AIII.12. Las

bandas de mayor energía se deben principalmente a transiciones intrapincer $^1\pi-\pi^*$. Las absorciones observadas en la región de energía intermedia corresponden a transferencias de carga, permitidas por espín, desde el centro de iridio al ligando pincer, combinadas con transiciones intrapincer. Las absorciones débiles implican transiciones HOMO-LUMO formalmente prohibidas por espín, combinadas con transiciones HOMO-1-LUMO u HOMO-LUMO+1, que resultan del fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio. El HOMO de todos los compuestos se distribuye entre el metal (17-37%) y uno de los grupos activados (40-73%), mientras que el LUMO se extiende por el grupo dador de $2e^-$ (60-80%) y el otro grupo activado (17-31%), excepto para el complejo **28**, en el que se distribuye de manera similar entre los tres grupos del ligando pincer.

Tabla 3.3. Absorciones UV-Vis seleccionadas de los complejos **24-29**, en 2-MeTHF, y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF.

λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición
Complejo 24					
291	24000	284	0.0348	HOMO-7 \rightarrow LUMO (76%)	(L \rightarrow L)
429	9000	443	0.0659	HOMO-1 \rightarrow LUMO (74%)	(Ir + L \rightarrow L)
517	300	509	0	HOMO \rightarrow LUMO (91%)	(Ir + L \rightarrow L)
Complejo 25					
260	52000	274	0.0253	HOMO-5 \rightarrow LUMO (91%)	(L \rightarrow L)
330	27300	326	0.2957	HOMO-3 \rightarrow LUMO (68%)	(Ir + L \rightarrow L)
370	17400	377	0.0377	HOMO \rightarrow LUMO + 1 (80%)	(Ir + L \rightarrow L)
430	2500	433	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (52%) HOMO \rightarrow LUMO + 1 (25%)	(Ir + L \rightarrow L)
Complejo 26					
240	68100	270	0.0513	HOMO-5 \rightarrow LUMO (85%)	(L \rightarrow L)
340	18900	323	0.2495	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (49%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (37%)	(Ir + L \rightarrow L)
396	16700	383	0.1974	HOMO-1 \rightarrow LUMO (85%)	(Ir + L \rightarrow L)
432	2900	442	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (55%) HOMO \rightarrow LUMO (25%)	(Ir + L \rightarrow L)

Complejo 27					
278	16690	274	0.0545	HOMO-4 → LUMO+1 (70%)	(L → L)
322	9120	313	0.1077	HOMO-3 → LUMO+1 (84%)	(Ir + L → L)
366	6720	366	0.0819	HOMO-1 → LUMO (67%)	(Ir + L → L)
480	330	491	0	HOMO → LUMO (15%) HOMO → LUMO+1 (67%)	(Ir + L → L)
Complejo 28					
238	38584	230	0.2884	HOMO-4 → LUMO (53%)	(L → L)
339	6957	320	0.0577	HOMO → LUMO + 1 (95%)	(Ir + L → L)
362	5768	340	0.0382	HOMO → LUMO (95%)	(Ir + L → L)
387	1465	401	0	HOMO → LUMO (65%) HOMO → LUMO+1 (25%)	(Ir + L → L)
Complejo 29					
300	10910	299	0.1822	HOMO-4 → LUMO (66%)	(L → L)
370	4400	383	0.0818	HOMO-1 → LUMO (73%)	(Ir + L → L)
408	5740	402	0.1429	HOMO → LUMO (85%)	(Ir + L → L)
490	380	472	0	HOMO → LUMO (65%)	(Ir + L → L)

La diferencia de energía HOMO-LUMO varía entre 4.35 y 3.25 eV, disminuyendo en la secuencia **28** > **25** > **29** > **27** > **26** > **24**. Los valores estimados, mediante cálculos DFT, para los niveles de energía HOMO de los seis compuestos son comparables con aquellos obtenidos experimentalmente a partir de los respectivos potenciales de la primera oxidación, referenciados frente al par Fc^+/Fc (Tabla 3.4). En este contexto, es importante destacar la profundidad del HOMO del complejo **25**, cuyo nivel de energía de -5.20 eV está entre 0.4 y 0.5 eV por debajo del resto. La Figura AIII.55 muestra los correspondientes voltamogramas, medidos en diclorometano, bajo atmósfera de argón, utilizando $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) como electrólito de soporte. Los complejos **24** y **26** muestran tres oxidaciones (Ir(III)/Ir(IV), Ir(IV)/Ir(V) e Ir(V)/Ir(VI)) entre -0.10 y 1.03 V, mientras que para los complejos **25** y **27-29** solo se observan dos (Ir(III)/Ir(IV) e Ir(IV)/Ir(V)) entre -0.06 y 0.88 V. Estos procesos son reversibles, a excepción de la segunda oxidación del complejo **24** y la primera del compuesto **29**, que aparecen a 0.20 y 0.03 V, respectivamente.

Tabla 3.4. Potenciales de oxidación y energías DFT de los orbitales moleculares para los complejos **24-29**.

Complejo	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	obs (eV)	calcd (eV)		
		HOMO ^a	HOMO	LUMO	HGL ^b
24	-0.10, 0.20 ^c , 0.84	-4.70	-4.92	-1.67	3.25
25	0.40, 0.88	-5.20	-5.01	-1.24	3.75
26	-0.01, 0.21, 1.03	-4.79	-4.64	-1.10	3.54
27	0.05, 0.59	-4.85	-4.66	-1.07	3.59
28	-0.06, 0.21	-4.74	-4.56	-0.21	4.35
29	0.03 ^c , 0.40	-4.83	-4.82	-1.14	3.68

^a HOMO = $-[E_{1/2}^{ox} \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc} + 4.8]$ eV. ^b HGL = LUMO – HOMO. ^c E^{ox}

Los complejos **25** y **27** son emisores eficientes en la región del verde (498-572 nm). Sin embargo, los compuestos **24**, **26** y **29** son emisores pobres en las regiones del rojo, naranja y verde, respectivamente, mientras que el derivado NHC **28** no es emisor. Las medidas se realizaron bajo fotoexcitación en tres condiciones diferentes: en film de PMMA dopado con un 5% en peso de la muestra, a temperatura ambiente; en 2-MeTHF, a temperatura ambiente, y en 2-MeTHF, a 77 K. La Tabla 3.5 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 de todos ellos. La Figura 3.7 muestra los espectros de emisión de los complejos **25** y **27**, mientras que la Figura AIII.57 recoge los espectros de todos los emisores (**24-27** y **29**). Las emisiones ocurren desde los respectivos estados excitados T_1 , como sugiere la buena concordancia existente entre las longitudes de onda experimentales, en 2-MeTHF, y aquellas calculadas a partir de la diferencia de energía entre los estados optimizados T_1 y S_0 , en THF.

Tabla 3.5. Datos fotofísicos para los complejos **24-27** y **29**.

calc λ_{em} (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	τ^a (μ s)	Φ	k_r^b (s^{-1})	k_{nr}^b (s^{-1})	k_r/k_{nr}
Complejo 24							
657	PMMA (298)	632, 679, 731	3.6 (0.4, 7.7%; 3.9, 92.3%)	0.07	1.9×10^4	2.6×10^5	0.08
	2-MeTHF (298)	634, 682	4.8	0.04	8.3×10^3	2.0×10^5	0.04
	2-MeTHF (77)	620, 635, 676, 736	8.9 (9.7, 82.1%; 5.3, 17.9%)				
Complejo 25							
527	PMMA (298)	530	11.3 (13.0, 70.4%; 7.5, 29.6%)	0.90	8.0×10^4	8.9×10^3	9.00
	2-MeTHF (298)	530	17.3	0.67	3.9×10^4	1.9×10^4	2.03
	2-MeTHF (77)	498, 528, 572	21.3 (24.4, 65.9%; 15.4, 34.1%)				
Complejo 26							
597	PMMA (298)	568, 612	13.4 (21.9, 32.3%; 9.3, 67.7%)	0.15	1.1×10^4	6.3×10^4	0.18
	2-MeTHF (298)	576, 624, 680	36.5	0.09	2.5×10^3	2.5×10^4	0.10
	2-MeTHF (77)	552, 602, 652	95.0				
Complejo 27							
554	PMMA (298)	534	5.9 (0.5, 2.1%; 6.0, 97.9%)	0.66	1.1×10^5	5.8×10^4	1.94
	2-MeTHF (298)	539	9.6	0.65	6.8×10^4	3.7×10^4	1.86
	2-MeTHF (77)	470, 507, 542	13.6				
Complejo 29							
523	PMMA (298)	540	2.0 (0.4, 18.7%; 2.4, 81.3%)	0.03	1.5×10^4	4.9×10^5	0.03
	2-MeTHF (298)	535	2.0 (4.0, 18.8%; 1.9, 81.2%)	0.03	1.0×10^4	3.3×10^5	0.03
	2-MeTHF (77)	487, 501, 524	4.1 (5.1, 68.0%; 2.0, 32.0%)				

^aEn τ de segundo orden se utiliza la vida media promedio ponderada en función de la amplitud relativa, que se dan entre paréntesis. ^bCalculado de acuerdo a $k_r = \Phi/\tau$ y $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$

Los perfiles de las bandas de emisión de los emisores verdes más eficientes, **25** y **27**, son muy similares. Ambos exhiben bandas sin estructura a temperatura ambiente, con valores de ancho de banda a media altura (FWHM) en el rango de 83-88 nm, tanto en PMMA como en 2-MeTHF. Sin embargo, estas bandas se convierten en estructuras vibrónicas finas en 2-MeTHF, a 77 K. Esto confirma una contribución relevante de una componente intraligando π - π^* a la emisión, que involucra al ligando pincer. Los tiempos de vida del compuesto **25** son relativamente largos, oscilando entre 11.3 y 21.3 μ s, aproximadamente el doble de los del complejo **27**, que se encuentran entre 5.9 y 13.6 μ s. El rendimiento cuántico del emisor **25** en 2-MeTHF es alto, alcanzando 0.67, y aumenta a 0.90 en film de PMMA. El descenso del rendimiento cuántico en disolución está asociado con el aumento de la constante de velocidad no radiativa. De acuerdo con esto, se observa una reducción significativa de la constante de velocidad no radiativa (k_{nr}) en film de PMMA en comparación con la calculada para la disolución en 2-MeTHF ($8.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ vs $1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Además, la constante de velocidad radiativa (k_r) en film de PMMA es aproximadamente el doble que en disolución, en 2-MeTHF. Los rendimientos cuánticos del compuesto **27** en PMMA y 2-MeTHF son altos y prácticamente idénticos: 0.66 y 0.65, respectivamente.

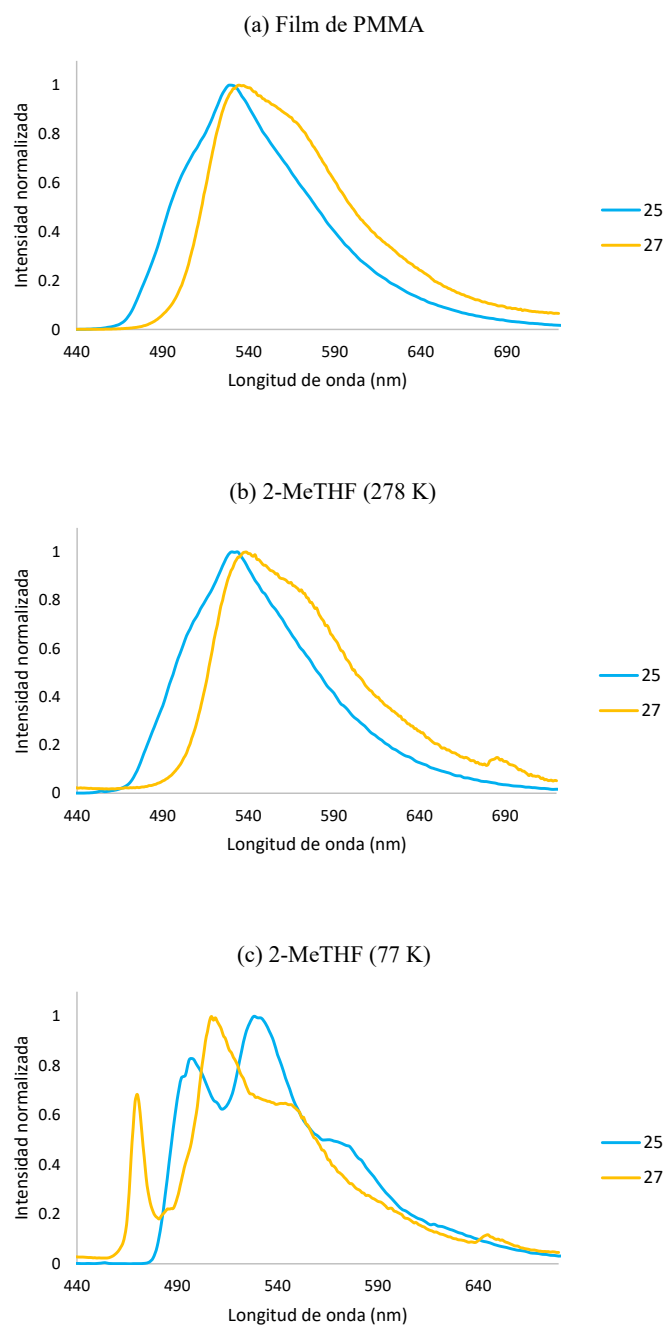


Figura 3.7. Espectro de emisión de los complejos **25** y **27** en: (a) film de PMMA dopado al 5 % en peso, a 298 K. (b) 2-MeTHF, a 298 K. (c) 2-MeTHF, a 77 K.

Los rendimientos cuánticos bajos se han asociado a la presencia de estados excitados tripletes, térmicamente accesibles, centrados en el metal, que generan vías de relajación a S_0 no radiativas.^{7a,82} Sin embargo, esto no parece ser la causa del bajo rendimiento cuántico de las emisiones de los complejos **24**, **26** y **29**, ya que no existen diferencias significativas entre la distribución de densidad de espín calculada para sus

estados tripletes T_1 optimizados, y la calculada para los estados tripletes T_1 optimizados de los compuestos **25** y **27**; en todos los casos está principalmente centrada en el ligando pincer (Figura 3.8). Por el contrario, se observa que la constante de velocidad no radiativa es uno o dos órdenes de magnitud mayor que la constante de velocidad radiativa para los tres emisores (**24**, **26** y **29**), tanto en film de PMMA como en disolución en 2-MeTHF.

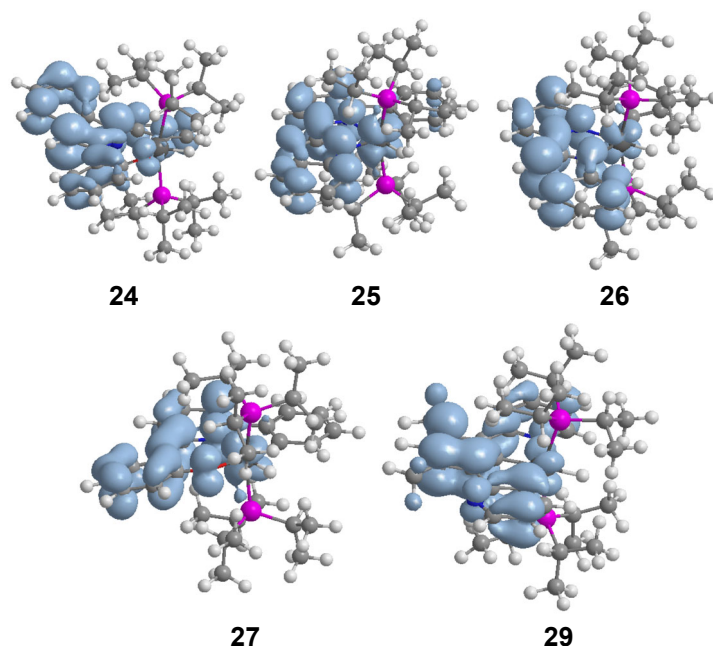


Figura 3.8. Densidades de espín de los tripletes T_1 optimizados de los complejos **24-26** y **29** (valor de contorno 0.002).

3.4. Comportamiento fotocatalítico de los compuestos **25** y **27** en la α -amino arilación $C(sp^3)-H$

La mayoría de los complejos de iridio(III) que tienen aplicaciones fotocatalíticas son especies con dos o tres ligandos ciclometalados. Sin embargo, no se conocen fotocatalizadores de iridio(III) que contengan tres ligandos monodentados, incluyendo fragmentos $IrH(PR_3)_2$. A pesar de ello, los complejos **25** y **27**, especialmente **25**, exhiben características congruentes con una capacidad notable como fotocatalizadores.⁸³ Ambos

complejos poseen una buena absorción en un amplio rango de longitudes de onda. Sus emisiones muestran un rendimiento cuántico alto en disolución, y por ello el rendimiento de formación de los respectivos estados excitados reactivos debería ser alto, aproximadamente un 70%. Además, estos estados excitados permanecerían el tiempo suficiente para reaccionar con el sustrato, ya que poseen tiempos de vida suficientemente largos (10-17 μ s). Los complejos **25** y **27** muestran un comportamiento electroquímico reversible. En este contexto, debe mencionarse que el valor de $E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+})$ referenciado respecto al par Fc^+/Fc para el complejo **25** (0.40 V) es similar al del compuesto $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-py}]\}_3$ (0.36 V),⁸⁴ el fotocatalizador prototipo para las α -amino arilaciones $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ con derivados ciano.^{71,72}

El potencial $E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/{}^{\text{T}1}\text{Ir}^{3+})$ del estado excitado para un fotocatalizador de iridio(III) pueden determinarse mediante la ecuación 1, donde $E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+})$ es el potencial de reducción para la oxidación de Ir^{3+} a Ir^{4+} , y E_{0-0} es la energía libre del estado excitado.⁸⁵ Los valores de E_{0-0} se han determinado de diferentes maneras.^{68a} Dada la divergencia observada, decidimos estimar los de los emisores **25** y **27** utilizando diversos métodos, que incluyen: cálculos DFT utilizando *N,N*-dimetilacetamida, un disolvente típico para reacciones de α -amino arilación $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$; a partir de la intersección de los espectros de absorción y emisión, en 2-MeTHF, a temperatura ambiente y 77 K, y a partir del máximo de emisión en los espectros, en 2-MeTHF, a temperatura ambiente y 77 K. Con los valores de E_{0-0} obtenidos por estos métodos y utilizando la ecuación 1, obtuvimos valores para los potenciales $E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/{}^{\text{T}1}\text{Ir}^{3+})$ en el rango entre -2.24 y -1.88 V, para el complejo **25**, y entre -2.66 y -2.11 V, para el compuesto **27** (Tabla 3.6).

$$E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/{}^{\text{T}1}\text{Ir}^{3+}) = E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}) - E_{0-0} \quad (1)$$

Tabla 3.6. Datos electroquímicos necesarios para evaluar la viabilidad de las reacciones fotocatalíticas.

Compuesto	$E_{1/2}$ ($\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$) ^a (V)	E_{0-0} (eV)	$E_{1/2}$ ($\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$) ^b (V)	$E_{1/2}$ (NCb/NCb) ^c (V)	$E_{p/2}$ (am ⁺ /am) ^d (V)	ΔE_b^e (V)		ΔE_c^f (V)	
						1,4- DCB	4- NCpy	Ph- NMe ₂	Ph- piperidina
25	0.40	2.28 ^g	-1.88			0.39	0.32		
		2.68 ^h	-2.28			0.79	0.72		
		2.64 ⁱ	-2.24			0.75	0.68	0.10	0.10
		2.34 ^j	-1.94			0.45	0.38		
		2.49 ^k	-2.09			0.60	0.53		
27	0.05	2.16 ^g	-2.11			0.62	0.55		
		2.57 ^h	-2.52			1.03	0.96		
		2.71 ⁱ	-2.66			1.17	1.10	-0.25	-0.25
		2.32 ^j	-2.27			0.78	0.71		
		2.64 ^k	-2.59			1.10	1.03		
1,4-DCB				-1.49					
4-NCpy				-1.56					
Ph-NMe₂					0.30				
Ph-piperidina					0.30				
a									

^aValores de la Tabla 3.4. ^bDe acuerdo a la ecuación 1. ^c $E_{1/2}$ en CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc . ^dMitad del pico del potencial en CH_2Cl_2 vs Fc^+/Fc . ^eDe acuerdo a la ecuación 2. ^fDe acuerdo a la ecuación 3. ^gEstimado mediante cálculos DFT en *N,N*-dimetilacetamida como la diferencia de energía singlete-triplete (ΔG_{ST}). ^hEstimado de la intersección de los espectros de absorción y emisión en 2-MeTHF a temperatura ambiente. ⁱEstimado de la intersección de los espectros de absorción y emisión en 2-MeTHF a 77 K. ^jEstimado de λ_{max} en 2-MeTHF a temperatura ambiente. ^kEstimado del λ_{max} en 2-MeTHF a 77 K.

Los valores en ambos rangos son más negativos que el potencial de reducción registrado para la reducción de 1,4-dicianobenceno (1,4-DCB), -1,20 V vs Fc^+/Fc . Para confirmarlo, estudiamos las propiedades electroquímicas de 1,4-dicianobenceno y 4-cianopiridina (4-NCpy) bajo las condiciones previamente utilizadas para obtener los potenciales recogidos en la Tabla 3.4. En nuestras manos, la reducción reversible de estos derivados ciano (NCb) a sus radicales aniónicos correspondientes ocurre a potenciales de reducción ($E_{1/2}(\text{NCb}/\text{NCb}^-)$) de -1,49 y -1,56 V vs Fc^+/Fc , respectivamente (Tabla 3.6). Estos valores son menos negativos que los obtenidos para la oxidación en el estado excitado de los emisores **25** y **27** a las respectivas especies de iridio(IV). Por lo tanto, la reacción redox *b* del ciclo expuesto en el Esquema 3.1 es un proceso termodinámico posible ($\Delta E_b > 0$), para ambos derivados ciano y para ambos emisores, de acuerdo a la ecuación 2.

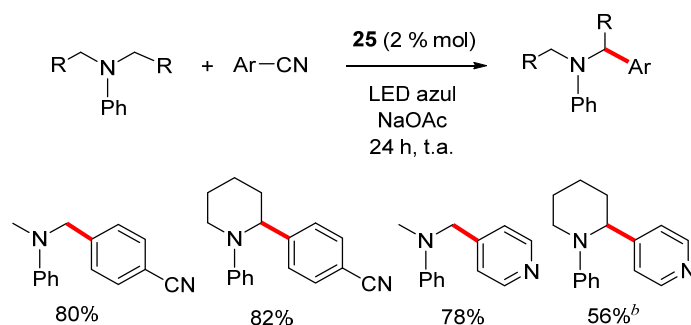
$$\Delta E_b = E_{1/2}(\text{NCb}/\text{NCb}^-) - E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}) \quad (2)$$

Una vez confirmada la viabilidad de la reducción de los derivados ciano a sus radicales aniónicos correspondientes, seleccionamos dimetilfenilamina y fenilpiperidina como aminas modelo (am) para arilar, y estudiamos sus características electroquímicas bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Ambas aminas muestran una oxidación irreversible a sus respectivos radicales catiónicos. Se ha esgrimido que el pico de los potenciales sobreestima el potencial redox real, en muchos casos, siendo el potencial a mitad del pico, $E_{p/2}$, un valor más adecuado; es decir, el valor del potencial en la mitad del máximo, en el voltamograma cíclico.⁸⁶ Para ambas aminas, el valor de $E_{p/2}(\text{am}^+/\text{am})$ es 0,30 V vs Fc^+/Fc (Tabla 3.6); menos positivo que el valor de $E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+})$ para el complejo **25**, pero más positivo que el del compuesto **27**. Así, de acuerdo con la ecuación 3, la oxidación de ambas aminas, representada por la reacción redox *c* en el ciclo que exhibe el Esquema 3.1, es termodinámicamente posible ($\Delta E_c > 0$) para el primero, pero no para el segundo ($\Delta E_c < 0$).

$$\Delta E_c = E_{1/2}(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}) - E_{p/2}(\text{am}^+/\text{am}) \quad (3)$$

Una vez visto que el compuesto **25** puede llevar a cabo el ciclo propuesto en el Esquema 3.1, decidimos estudiar su comportamiento como fotocatalizador en la α -amino arilación $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$. Utilizamos un exceso de amina, dado que $\Delta E_c < \Delta E_b$, y la oxidación de la amina podría ser más lenta que la reducción del derivado ciano. Así, a temperatura ambiente, irradiamos con LEDs azules disoluciones, en *N,N*-dimetilacetamida, que contenían ambos, los compuestos ciano (0.25 M) y las aminas (0.75 M), en presencia de 2% mol del emisor **25** y acetato de sodio (0.5 M) (ver la parte experimental). Como era de esperar, después de 24 horas, tuvo lugar la formación de los productos deseados. Se observó la arilación cuantitativa de ambas aminas con 1,4-dicianobenceno y de dimetilfenilamina con 4-cianopiridina, mientras que la reacción de arilación de

fenilpiperidina con 4-cianopiridina necesitó 3% mol de fotocatalizador, para completarse solo al 60%. Los rendimientos aislados se dan en el Esquema 3.5.



^aCondiciones de reacción: derivado ciano (0.5 mmol), amina (1.5 mmol), **25** (7.8 mg, 0.01 mmol, 2% mol), and NaOAc (82 mg, 1 mmol) in *N,N*-dimethylacetamide (2 mL) a temperatura ambiente. ^b3% mol de **25**.

Esquema 3.5. Reacciones de α -amino arilación $C(sp^3)\text{--}H$ fotocatalizadas por **25**.^a

3.5. Conclusiones

El estudio descrito en este capítulo demuestra que el complejo pentahidruro de iridio $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ activa selectivamente un enlace σ ($C\text{--}H$, $N\text{--}H$ y $O\text{--}H$) de cada uno de los sustituyentes, en posiciones adyacentes al átomo dador de $2e^-$, de heterociclos tales como isoquinolina, piridina e imidazolilideno. Las activaciones conducen a complejos $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con cinco clases diferentes de ligandos pincer L: C,N,C' ; N,N',C ; C,N,O ; C,C',O ; y N,C,C' . Estas activaciones son secuenciales, siendo la segunda generalmente la más lenta. Así, se han detectado y caracterizado espectroscópicamente los correspondientes intermedios dihidruro.

Dos de los nuevos complejos preparados por este método, **25** y **27**, son emisores fosforescentes verdes, bajo fotoexcitación, que exhiben propiedades congruentes con una capacidad notable para actuar como fotocatalizadores, tales como: buena absorción en un amplio rango de longitudes de onda, altos rendimientos cuánticos de emisión en

disolución (aproximadamente 0.70), tiempos de vida suficientemente largos (10-17 μ s) y comportamiento electroquímico reversible. En particular, el complejo **25** es un ejemplo inusual de fotocatalizador hidruro-metal-fosfina, eficiente en la α -amino arilación C(sp³)–H con derivados ciano aromáticos, bajo irradiación de luz azul.

Podemos concluir que la capacidad de los complejos polihidruro de metales del grupo del platino para promover reacciones de activación de enlaces σ puede utilizarse para desarrollar nuevos tipos de fotocatalizadores para reacciones orgánicas, incluida la formación de enlaces C–C. Esto representa una nueva evidencia de la utilidad de los derivados polihidruro.

Conclusiones generales

Este estudio revela hitos relacionados con los emisores fosforescentes de iridio(III). De acuerdo con los objetivos planteados al inicio de la Tesis, hemos desarrollado métodos de síntesis originales para la preparación directa de tales emisores de la clase $[3b+3b+3b']$, con disposiciones *fac-N,N,N'* y *fac-C,C,C'*. Los métodos parten de precursores alternativos, distintos a los existentes, de tipo *cis*- $[\text{Ir}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})(3b)_2]_2$. La utilización de ligandos alquinilo como bloques de construcción proporciona la posibilidad de formar estructuras metalo-aromáticas, que no son accesibles con otros ligandos puente. Los ligandos alquinilo han demostrado ser precursores de unidades iridaimidazo[1,2-*a*]piridina e iridaoxazol. Las reacciones de construcción de estos metalaheterociclos han conducido a la preparación de los primeros miembros de estas familias. Además, el anillo iridaoxazol ha resultado ser un buen punto de partida para la formación de fragmentos hidroxicarbeno y la generación de ligandos tetradentados *N,C,C',O*-dadores, desconocidos hasta ahora. Todo ello ha dado lugar a linajes inéditos. Es de destacar que uno de los complejos de la estirpe iridaimidazo[1,2-*a*]piridina es un emisor fosforescente saturado de color verde profundo con potencial aplicación en dispositivos OLED con especificaciones BT.2020. Adicionalmente, la habilidad de los derivados polihidruro de metales del grupo del platino para activar enlaces σ , nos ha permitido llevar a cabo reacciones selectivas y secuenciales de activación de enlaces C–H, N–H y O–H en moléculas orgánicas, precursoras de ligandos pincer, que han desembocado en la generación de emisores fosforescentes hidruro-metal-fosfina, $\text{IrH}(\kappa^3\text{-L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, con cinco clases diferentes de ligandos pincer L: *C,N,C'*; *N,N',C*; *C,N,O*; *C,C',O*; y *N,C,C'*. Uno de los miembros de esta familia se ha revelado como un fotocatalizador muy eficiente en reacciones, de acoplamiento C–C, de α -amino arilación $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$, con derivados ciano aromáticos.

Los resultados obtenidos no solo han cumplido con los objetivos iniciales, sino que han superado las expectativas, al abrir nuevas líneas de investigación en química inorgánica, orgánica y organometálica. Además, es de resaltar que algunos de los compuestos descubiertos presentan potencial aplicación en ciencia de los materiales y catálisis.

Parte experimental

E.1. Análisis, técnicas experimentales y equipos

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

Los **espectros de infrarrojo (IR)** se registraron en estado sólido en el rango de 400 y 4000 cm^{-1} usando un espectrofotómetro PERKINS-ELMER SPECTRUM 100 FT-IR, equipado con un accesorio ATR. Todos los valores se expresan en cm^{-1} .

Los **espectros de masa** por electrospray de alta resolución se midieron con un espectrómetro BRUKER MicroTOF-Q, que cuenta con analizador híbrido Q-TOF.

Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300 y BRUKER Avance 300 o 400 MHz. Las constantes de acoplamiento, J y N , se expresan en hercios (Hz), y los desplazamientos químicos, δ , en partes por millón (ppm). Los desplazamientos químicos de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ se referencian frente a las señales residuales de los disolventes deuterados utilizados, los de $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ frente a la señal de CFCl_3 , y los de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ frente a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%). Se emplearon experimentos 2D de RMN como ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC para ayudar en la elucidación de las estructuras.

Durante los estudios fotofísicos, todos los complejos organometálicos se manipularon bajo estricta exclusión de aire y agua. Los **espectros UV-Visible** se midieron con un espectrómetro EVOLUTION 600. Los **espectros de fotoluminiscencia (emisión y excitación)** en estado estacionario se registraron en un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL-3-11 con un detector de fuente de energía TBX-PS o con un espectrofotómetro PicoQuant FluoTime 300. El software utilizado para el tratamiento de datos fue HORIBA JOBIN IBON DAS6.v6.1. Los **tiempos de vida** se midieron utilizando lámparas de nanosegundos coaxiales IBH 5000F o con el

espectrofotómetro PicoQuant FluoTime 300. Los datos se ajustaron a funciones mono- o biexponenciales. Los **rendimientos cuánticos** se determinaron con una esfera integradora HAMAMATSU ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD MEASUREMENT SYSTEM C11347-11. La adquisición de los **espectros de electroluminiscencia** de los dispositivos OLED fue realizada por los técnicos de la empresa Universal Display Corporation.

Las **voltametrías cíclicas** se realizaron con un potenciostato VOLTALAB PST050, empleando 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 realizaron bajo atmósfera de argón en soluciones de diclorometano, usando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M) y con una velocidad de escaneo de 100 mV s^{-1} . Los potenciales redox se referenciaron frente a la pareja ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

E.2. Materiales

Todas las **reacciones** se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, haciendo uso de técnicas de Schlenk o caja seca.

Los **disolventes** se secaron mediante técnicas convencionales y se destilaron bajo atmósfera inerte o se obtuvieron secos de un sistema de purificación de disolventes MBRAUN SPS-800.

Los **reactivos** se compraron a proveedores comerciales y se utilizaron sin purificación adicional.

Los **compuestos de partida** *trans*-[Ir(μ -OH){ κ^2 -C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**1**), *trans*-[Ir(μ -OH){ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (**2**)²¹ e IrH₅(PⁱPr₃)₂ (**23**)⁸ se prepararon de acuerdo a los métodos descritos en la bibliografía.

E.3. Análisis de rayos X

Se analizaron los cristales de los distintos compuestos utilizando los difractómetros Bruker Smart APEX CCD, DUO CCD, o D8 Venture, equipados con un detector de área. Los instrumentos constaban de un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación del molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los cristales se mantuvieron fríos con un flujo de nitrógeno líquido (Oxford Cryosystems). Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización, y se ajustó la absorción usando métodos semiempíricos con el programa SADABS (basado en el método de Blessing).⁸⁷ Las estructuras se determinaron mediante el método de Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier, y se refinaron mediante mínimos cuadrados utilizando la matriz completa en F² con el paquete de programas SHELXTL2016 y SHELXL2019.⁸⁸ Se aplicaron parámetros de desplazamiento térmico anisotrópos para los átomos diferentes al hidrógeno. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a átomos metálicos se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos apropiados, incluyéndolos en las etapas finales del refinamiento estructural. Todos los parámetros completos de refinamiento para cada cristal están disponibles en la web:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.2c00197> (Capítulo 1),

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.2c03522> (Capítulo 2) y

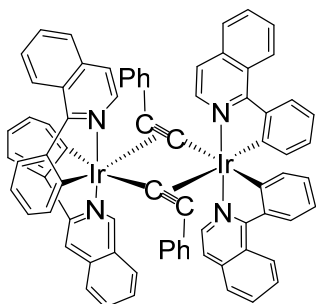
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.4c00115> (Capítulo 3).

E.4. Cálculos computacionales

Los cálculos fueron realizados por el Dr. Enrique Oñate usando la teoría funcional de la densidad (DFT) con los funcionales B3LYPP,⁸⁹ complementados con la corrección de dispersión D3 de Grimme,⁹⁹ implementada en el programa Gaussian09.⁹¹ Para describir los electrones más internos de los átomos de iridio se utilizaron pseudopotenciales SDD,⁹² mientras que para los electrones externos se empleó su base doble- ζ asociada, complementada con un conjunto de funciones de polarización f.⁹³ Los demás átomos se describieron mediante las bases 6-31G**.⁹⁴ Todas las geometrías optimizadas se caracterizaron como mínimos a través de un análisis de sus frecuencias de infrarrojo. Las optimizaciones se realizaron en THF ($\epsilon = 7.4257$) utilizando el modelo SMD.⁹⁵ Los cálculos TD-DFT se llevaron a cabo al mismo nivel de teoría en THF, calculando las 50 excitaciones singlete-singlete más bajas desde el estado fundamental S_0 . Cabe destacar que las intensidades de las absorciones singlete-triplete calculadas por Gaussian09 son cero, ya que no se considera el acoplamiento espín-órbita. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron analizando los datos TD-DFT con el programa GaussSum 3.⁹⁶ Las emisiones de los espectros de fosforescencia se calcularon a partir de las diferencias de energía (zpe) entre las geometrías optimizadas de los estados S_0 y T_1 en THF.

E.5. Síntesis y caracterización de los compuestos

• Preparación de *trans*-[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**3**).



A una suspensión de **1** (2000 mg, 1.619 mmol) en tolueno (60 mL) se le añadió fenilacetileno (890 μ L, 8.094 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 48 h. La suspensión marrón resultante se llevó a sequedad a vacío y el crudo se purificó mediante cromatografía de columna (Al₂O₃

básica, grado de actividad V) usando diclorometano como eluyente, obteniendo una fracción roja. Esta fracción se secó a vacío para dar un sólido rojo. Rendimiento: 1570 mg (69 %). Se obtuvieron cristales de **3** aptos para su análisis por difracción de rayos X mediante la evaporación lenta de una disolución concentrada del sólido en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para C₇₆H₅₀Ir₂N₄:

Calculado: C, 65.03; H, 3.59; N, 3.99.

Encontrado: C, 65.32; H, 3.73; N, 3.87.

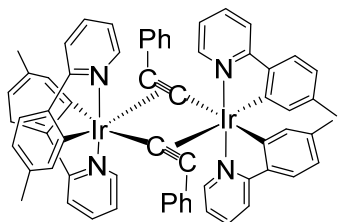
HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₇₆H₅₁Ir₂N₄ [M + H]⁺: 1405.3367; encontrado: 1405.3424. Calculado para C₃₈H₂₆IrN₂ [M/2 + H]⁺: 703.1720; encontrado: 703.1660.

IR (cm⁻¹): ν (C \equiv C) 1991.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.28 (d, ³*J*_{H-H} = 6.5, 4H, CH isoqui), 8.78 (d, ³*J*_{H-H} = 8.3, 4H, CH Ph-isoqui), 8.00 (d, ³*J*_{H-H} = 8.1, 4H, CH Ph-acetileno), 7.82-7.67 (m, 12H, CH Ph-isoqui), 6.78-6.72 (m, 6H, CH Ph-acetileno), 6.57-6.47 (m, 12H, CH isoqui), 6.14 (d, ³*J*_{H-H} = 8.2, 4H, CH isoqui), 6.02 (d, ³*J*_{H-H} = 7.6, 4H, CH isoqui).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 169.4 (s, C–N isoqui), 164.0, 145.4 (ambos s, C Ph-isoqui), 144.2 (s, N–CH isoqui), 137.0 (s, C isoqui), 131.0 (s, CH isoqui), 130.9 (s, CH Ph-isoqui), 130.6 (s, CH isoqui), 130.0 (s, CH *o*-Ph-acetylene), 129.6 (s, CH isoqui), 127.9, 127.7, 127.6, 127.4 (todos s, CH Ph-isoqui), 127.3 (s, CH isoqui), 127.2 (s, C Ph-isoqui), 125.0 (s, CH *p*-Ph-isoqui), 120.7 (s, CH *m*-Ph-isoqui), 119.6 (s, CH isoqui), 103.8 (s, Ir–C \equiv C–Ph), 79.3 (s, Ir–C \equiv C–Ph).

• **Preparación de *trans*-[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,*N*-(MeC $_6$ H $_3$ -py)} $_2$] $_2$ (**4**).**



A una suspensión de **2** (2000 mg, 1.833 mmol) en tolueno (80 mL) se le añadió fenilacetileno (1 mL, 9.163 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 48 h. La suspensión amarilla resultante se dejó decantar. El sólido amarillo obtenido se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 2220 mg (96 %). Se obtuvieron cristales de **4** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de MeOH en una disolución concentrada del compuesto en tolueno a 4 °C.

Análisis elemental para C $_{64}$ H $_{50}$ Ir $_2$ N $_4$:

Calculado: C, 61.03; H, 4.00; N, 4.45.

Encontrado: C, 61.31; H, 4.36; N, 4.15.

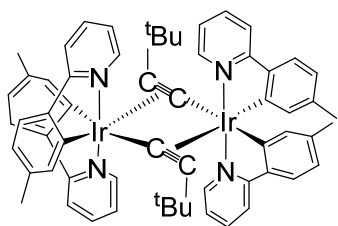
HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C $_{64}$ H $_{50}$ Ir $_2$ N $_4$ Na [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 1283.3186; encontrado: 1283.3072. Calculado para C $_{32}$ H $_{25}$ IrN $_2$ [$\text{M}/2 + \text{Na}$] $^+$: 653.1539; encontrado: 653.1477.

IR (cm $^{-1}$) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 1911.

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.34 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$, 4H, CH py), 7.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, 4H, CH py), 7.63 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$, 4H, CH py), 7.29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 4H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.77-6.69 (m, 6H, CH py, CH $p\text{-Ph-acetileno}$), 6.60 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 4H, CH $m\text{-Ph-acetileno}$), 6.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 4H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.13 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, 4H, CH $o\text{-Ph-acetileno}$), 5.68 (s, 4H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 1.91, (s, 12H, CH_3 $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 169.3 (s, C-N py), 161.0 (s, C-Ir $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 151.5 (s, N-CH py), 141.5, 139.8 (ambos s, C $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 136.2 (s, CH py), 131.4 (s, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 130.6 (s, CH, $o\text{-Ph-acetileno}$), 127.8 (s, C Ph-acetileno), 127.1 (s, CH $m\text{-Ph-acetileno}$), 124.8 (s, CH $p\text{-Ph-acetileno}$), 124.0, 122.1 (ambos s, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 121.5, 119.1 (ambos s, CH py), 102.5 (s, Ir-C \equiv C-Ph), 79.0 (s, Ir-C \equiv C-Ph), 22.0 (s, CH_3 $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$).

• Preparación de *trans*-[Ir($\mu_2\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$){ $\kappa^2\text{-C,N-(MeC}_6\text{H}_3\text{-py)}$ }]₂ (5).



A una suspensión de **2** (2000 mg, 1.833 mmol) en tolueno (80 mL) se le añadió *tert*-butilacetileno (1 mL, 8.120 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 48 h. La suspensión amarilla resultante se separó por decantación. El

sólido amarillo obtenido se lavó con pentano (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 1630 mg (73 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{Ir}_2\text{N}_4$:

Calculado: C, 59.09; H, 4.79; N, 4.59.

Encontrado: C, 59.36; H, 4.45; N, 4.21.

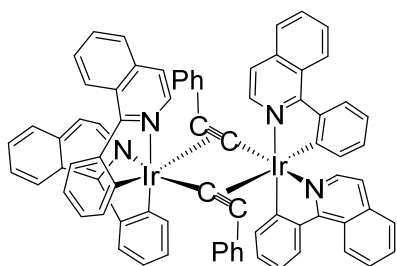
HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{60}H_{58}Ir_2N_4$ $[M]^+$: 1220.3915; encontrado: 1220.3921. Calculado para $C_{30}H_{28}IrN_2$ $[M/2 - H]^+$: 609.1876; encontrado: 609.1876.

IR (cm^{-1}): $\nu(C\equiv C)$ 1942.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.14 (dd, $^3J_{H-H} = 5.9$, $^4J_{H-H} = 0.9$, 4H, CH py), 7.78 (d, $^3J_{H-H} = 8.2$, 4H, CH py), 7.57 (ddd, $^3J_{H-H} = 8.2$, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^4J_{H-H} = 1.6$, 4H, CH py), 7.51 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 4H, CH MeC₆H₃-py), 6.64 (dd, $^3J_{H-H} = 7.9$, $^4J_{H-H} = 1.1$, 4H, CH MeC₆H₃-py), 6.58 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^3J_{H-H} = 5.9$, $^4J_{H-H} = 1.5$, 4H, CH py), 5.79 (s, 4H, CH MeC₆H₃-py), 1.95 (s, 12H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.40 (s, 18H, ^tBu).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 169.6 (s, N-C py), 161.5 (s, Ir-C MeC₆H₃-py), 151.6 (s, N-CH py), 142.1, 139.0 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 135.8 (s, CH py), 132.9, 123.7, 121.8 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 121.0, 118.5 (ambos s, CH py), 114.6 (s, Ir-C \equiv C-^tBu), 71.1 (s, Ir-C \equiv C-^tBu), 32.3 (s, CH₃ ^tBu), 32.3 (s, C ^tBu, inferido del espectro HMBC), 21.9 (s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Isomerización de *trans*-[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**3**) a *cis*-[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂]₂ (**6**).**



Una suspensión de **3** (500 mg, 0.356 mmol) en tolueno (30 mL) se agitó en una ampolla con tapón de rosca de teflón a 120 °C durante 72 h. Después de este tiempo, el volumen se redujo a 1 mL aproximadamente, provocando la aparición de un sólido. El sólido rojo anaranjado obtenido se lavó con diclorometano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 380 mg (76 %). Se obtuvieron

crisales de **6** aptos para su análisis por difracción de rayos X mediante la evaporación lenta de una disolución concentrada del sólido en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para $C_{76}H_{50}Ir_2N_4$:

Calculado: C, 65.03; H, 3.59; N, 3.99.

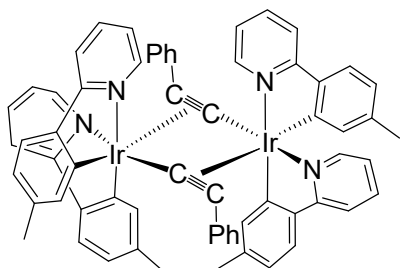
Encontrado: C, 65.41; H, 3.86; N, 3.76.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{76}H_{50}Ir_2N_4Na$ $[M + Na]^+$: 1427.3186; encontrado: 1427.3172. Calculado para $C_{38}H_{26}IrN_2$ $[M/2 + H]^+$: 703.1720; encontrado: 703.1805.

IR (cm^{-1}): $\nu(C\equiv C)$ 1982, 2015.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.10-9.07 (m, 2H, CH arom), 8.89 (d, $^3J_{H-H} = 6.53$, 4H, CH arom), 8.57 (d, $^3J_{H-H} = 8.32$, 2H, CH arom), 8.24 (d, $^3J_{H-H} = 7.98$, 2H, CH arom), 8.09-8.05 (m, 2H, CH arom), 7.86-7.81 (m, 4H, CH arom), 7.50-7.35 (m, 8H, CH arom), 7.25-7.19 (m, 4H, CH arom), 6.90-6.84 (m, 2H, CH arom), 6.62-6.60 (m, 4H, CH arom), 6.50 (d, $^3J_{H-H} = 6.14$, 2H, CH arom), 6.38-6.27 (m, 10H, CH arom), 6.21-6.15 (m, 2H, CH arom), 6.10, (d, $^3J_{H-H} = 5.91$, 2H, CH arom). La baja solubilidad del sólido impidió la obtención del espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de **6**.

- **Isomerización de $trans$ -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC $_6$ H $_3$ -py)} $_2$]**2** (**4**) a cis -[Ir(μ_2 - η^2 -C \equiv CPh){ κ^2 -C,N-(MeC $_6$ H $_3$ -py)} $_2$]**2** (**7**).**



Una suspensión de **4** (1000 mg, 0.794 mmol) en tolueno (80 mL) se agitó en una ampolla con tapón de rosca de teflón a 120 °C durante 72 h. Después de este tiempo, el volumen se redujo a 1 mL aproximadamente,

provocando la aparición de un sólido. El sólido amarillo obtenido se lavó con tolueno (2 x 1 mL) y pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 531 mg (53 %). Se obtuvieron cristales de **7** aptos para su análisis por difracción de rayos X mediante la evaporación lenta de una disolución concentrada del sólido en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para C₆₄H₅₀Ir₂N₄:

Calculado: C, 61.03; H, 4.00; N, 4.45.

Encontrado: C, 60.91; H, 3.65; N, 4.20.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₆₄H₅₀Ir₂N₄Na [M + Na]⁺: 1283.3186; encontrado: 1283.3196.

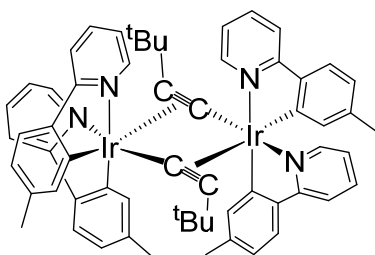
IR (cm⁻¹): ν (C≡C) 2022, 1928.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.01 (dd, ³J_{H-H} = 5.6, ⁴J_{H-H} = 0.94, 2H, CH py), 8.41 (s, 2H, CH MeC₆H₃-py), 7.95 (d, ³J_{H-H} = 8.1, 2H, CH py), 7.68-7.62 (m, 2H, CH py), 7.59 (d, ³J_{H-H} = 8.0, 2H, CH MeC₆H₃-py), 7.39 (d, ³J_{H-H} = 8.0, 2H, CH MeC₆H₃-py), 7.18 (d, ³J_{H-H} = 8.1, 2H, CH py), 7.03-6.98 (m, 4H, CH py), 6.95 (dd, ³J_{H-H} = 7.9, ⁴J_{H-H} = 1.3, 2H, CH MeC₆H₃-py), 6.73-6.59 (m, 10H, CH Ph-acetileno, CH py, CH MeC₆H₃-py), 6.44 (s, 2H, CH MeC₆H₃-py), 6.34-6.28 (m, 6H, CH Ph-acetileno, CH py), 6.24-6.20 (m, 2H, CH py), 2.32 (s, 6H, CH₃ MeC₆H₃-py), 1.91 (s, 6H, CH₃ MeC₆H₃-py).

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 167.1, 166.4 (ambos s, N-C py), 156.7, 151.5 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 147.8, 145.8 (ambos s, N-CH py), 141.6, 141.5 (ambos s, Ir-C MeC₆H₃-py), 140.7 (s, CH MeC₆H₃-py), 140.0, 139.2 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 137.6 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.2, 135.4 (ambos s, CH py), 130.6 (s, CH

Ph-acetileno), 127.4 (s, C Ph-acetileno), 127.3, 124.7 (ambos s, CH Ph-acetileno), 123.9, 123.8, 123.2 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 122.3 (s, CH py), 122.0 (s, CH MeC₆H₃-py), 120.6, 119.3, 118.3 (todos s, CH py), 92.5 (s, Ir-C≡C-Ph), 72.8 (s, Ir-C≡C-Ph), 22.1, 21.8 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Isomerización de *trans*-[Ir(μ₂-η²-C≡C^tBu){κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (**5**) a *cis*-[Ir(μ₂-η²-C≡C^tBu){κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂]₂ (**8**).**



Una suspensión de **5** (1000 mg, 0.820 mmol) en tolueno (80 mL) se agitó en una ampolla con tapón de rosca de teflón a 120 °C durante 72 h. Después de este tiempo, el volumen se redujo a 3 mL aproximadamente, provocando

la aparición de un sólido amarillo que se lavó con tolueno (2 x 2 mL) y pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 873 mg (87 %).

Análisis elemental para C₆₀H₅₈Ir₂N₄:

Calculado: C, 59.09; H, 4.79; N, 4.59.

Encontrado: C, 58.91; H, 4.63; N, 4.76.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₆₀H₅₈Ir₂N₄ [M]⁺: 1220.3915; encontrado: 1220.3928.

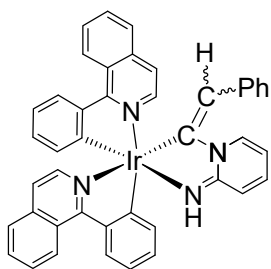
IR (cm⁻¹): ν (C≡C) 1942.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.64 (ddd, ³J_{H-H} = 5.54, ⁴J_{H-H} = 1.66, ⁵J_{H-H} = 0.75, 2H, CH py), 8.49 (s, 2H, CH MeC₆H₃-py), 7.86 (d, ³J_{H-H} = 8.15, 2H, CH py), 7.73 (d, ³J_{H-H} = 8.18, 2H, CH py), 7.59-7.55 (m, 6H. 2H CH py, 4H CH MeC₆H₃-py), 7.35 (ddd, ³J_{H-H} = 8.18, ³J_{H-H} = 7.28, ⁴J_{H-H} = 1.58, 2H, CH py), 6.91 (dd, ³J_{H-H} =

7.87, $^4J_{\text{H-H}} = 1.20$, 2H, CH MeC₆H₃-py), 6.84 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.77$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.55$, $^5J_{\text{H-H}} = 0.74$, 2H, CH py), 6.67 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.87$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.08$, 2H, CH MeC₆H₃-py), 6.55-6.44 (m, 4H, CH py), 6.31 (s, 2H, CH MeC₆H₃-py), 2.30 (s, 6H, CH₃ MeC₆H₃-py), 1.95 (s, 6H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.42 (s, 18H, ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.2, 166.0 (ambos s, N-C py), 157.4, 155.8 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 147.4, 147.2 (ambos s, N-CH py), 141.0, 140.6 (ambos s, Ir-C MeC₆H₃-py), 139.9 (s, CH MeC₆H₃-py), 138.8, 138.4 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 136.9 (s, CH MeC₆H₃-py), 136.1, 135.4 (ambos s, CH py), 123.1, 122.9, 122.0 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 121.3 (s, CH py), 120.5 (s, CH MeC₆H₃-py), 119.4, 118.2, 117.6 (todos s, CH py), 102.4 (s, Ir-C \equiv C-^tBu), 71.9 (s, Ir-C \equiv C-^tBu), 32.2 (s, CH₃ ^tBu), 32.0 (s, C ^tBu), 21.1, 21.0 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-[C(=CHPh)-py-NH]}{ κ^2 -C,N-(C₆H₄-Isoqui)}₂ (**9**).**



A una suspensión de **6** (300 mg, 0.214 mmol) en tolueno (15 mL) metida en una ampolla con tapón de rosca de teflón, se le añadió 2-aminopiridina (60 mg, 0.641 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta 1 mL aproximadamente y se añadió pentano para provocar la precipitación. El sólido rojo obtenido se lavó con pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 231 mg (68 %). Se obtuvieron cristales de **9** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de MeOH en una disolución concentrada del compuesto en tolueno a 4 °C.

Análisis elemental para $C_{43}H_{31}IrN_4$:

Calculado: C, 64.89; H, 3.93; N, 7.04.

Encontrado: C, 64.76; H, 3.89; N, 6.87.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{43}H_{32}IrN_4$ $[M + H]^+$: 797.2251; encontrado: 797.2262.

IR (cm^{-1}): $\nu(N=H)$ 3352, 3333.

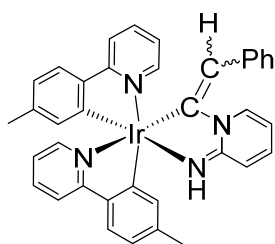
Los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ muestran la formación de dos isómeros en una proporción 60:40.

RMN de 1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.00-8.93 (m, 1.6H, CH arom ambos isómeros), 8.55 (d, $^3J_{H-H} = 6.1$, 0.6H, CH arom isómero *E*), 8.36 (d, $^3J_{H-H} = 6.1$, 0.4H, CH arom isómero *Z*), 8.28-8.19 (m, 2.0H, CH arom ambos isómeros), 7.97 (dd, $^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 0.4H, CH arom isómero *Z*), 7.92-7.90 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.88-7.87 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.85-7.82 (m, 0.8H, CH arom isómero *Z*), 7.73-7.54 (m, 5.4H, CH arom ambos isómeros), 7.52 (d, $^3J_{H-H} = 6.1$, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.43-7.41 (m, 0.8H, CH arom isómero *Z*), 7.33-7.31 (m, 1.2H, CH arom ambos isómeros), 7.13-6.82 (m, 7.0H, CH arom ambos isómeros), 6.75-6.72 (m, 1.8H, CH arom ambos isómeros), 6.61-6.53 (m, 0.8H, CH arom isómero *Z*), 6.48-6.37 (m, 3.8H, CH arom ambos isómeros + $=CHPh$ isómero *Z*, inferido del espectro HMBC), 5.98 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^3J_{H-H} = 6.3$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 0.4H, CH py isómero *Z*), 5.78 (s, 0.5H, NH isómero *E*), 5.58 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^3J_{H-H} = 6.4$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 0.6H, CH py isómero *E*), 5.49 (s, 0.3H, NH isómero *Z*), 4.92 (s, 0.6H, $=CHPh$ isómero *E*).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 168.8, 168.6, 168.6, 168.4, 167.9, 166.6, 165.0, 164.8 (todos s, C arom), 163.2, 162.0 (ambos s, C py), 158.8 (s, C arom),

149.7 (s, Ir–C–N isómero *E*), 149.1 (s, Ir–C–N isómero *Z*), 146.6, 146.4, 146.1 (todos s, C arom), 141.6, 141.4 (ambos s, CH arom), 141.0 (s, C arom), 140.8 (s, CH arom), 139.1 (s, C arom), 138.1, 137.8, 137.6, 137.6 (todos s, CH arom), 137.5, 137.2, 137.2, 137.1 (todos s, C arom), 136.6, 136.4, 136.1, 133.6, 130.9, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.0, 129.6, 129.5, 129.5, 129.0, 128.8, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.5, 127.4, 127.0, 127.0 (todos s, CH arom), 126.8, 126.7, 126.4 (todos s, C arom), 126.2, 124.6, 124.0, 123.4, 120.7, 119.9, 119.8, 119.8, 119.7, 119.6, 119.4, 118.9, 118.1, 117.0 (todos s, CH arom), 106.1, 104.0 (ambos s, CH py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-[C(=CHPh)-py-NH]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (**10**).**



A una suspensión de **7** (300 mg, 0.214 mmol) en tolueno (15 mL) metida en una ampolla con tapón de rosca de teflón, se le añadió 2-aminopiridina (70 mg, 0.744 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución se concentró hasta 1 mL aproximadamente y se añadió pentano para provocar la precipitación de un sólido naranja, el cual se lavó con pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 262 mg (76 %). Se obtuvieron cristales de **10** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de MeOH en una disolución concentrada del compuesto en tolueno a 4 °C.

Análisis elemental para C₃₇H₃₁IrN₄:

Calculado: C, 61.39; H, 4.32; N, 7.74.

Encontrado: C, 61.00; H, 4.17; N, 7.56.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{37}H_{32}IrN_4$ $[M + H]^+$: 797.2251; encontrado: 797.2262.

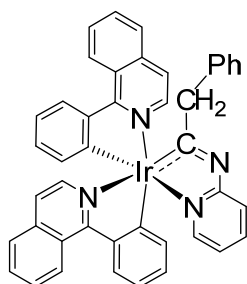
IR (cm^{-1}): $\nu(N=H)$ 3374, 3352.

Los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ muestran la formación de dos isómeros en una proporción 60:40.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.56 (ddd, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.7$, $^5J_{H-H} = 0.8$, 0.6H, CH py isómero *E*), 8.41 (ddd, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.7$, $^5J_{H-H} = 0.8$, 0.3H, CH py isómero *Z*), 7.93-7.90 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.86 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.0$, $^4J_{H-H} = 1.5$, $^5J_{H-H} = 0.8$, 0.4H, CH py isómero *Z*), 7.79-7.68 (m, 1.8H, CH arom ambos isómeros), 7.63-6.60 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.58-7.47 (m, 4.0H, CH arom ambos isómeros), 7.45-7.42 (m, 0.8H, CH arom isómero *Z*), 7.34 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^4J_{H-H} = 1.6$, $^5J_{H-H} = 0.8$, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.30 (ddd, $^3J_{H-H} = 5.6$, $^4J_{H-H} = 1.7$, $^5J_{H-H} = 0.8$, 0.4H, CH arom isómero *Z*), 7.12 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 0.6H, CH arom isómero *E*), 7.06-7.00 (m, 2.2H, CH arom ambos isómeros), 6.98-6.95 (m, 0.4H, CH arom isómero *Z*), 6.91-6.85 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 6.84-6.76 (m, 2.8H, CH arom ambos isómeros), 6.73-6.68 (m, 0.6H, CH arom isómero *E*), 6.67-6.58 (m, 1.6H, CH arom ambos isómeros + $=CHPh$ isómero *Z*, inferido del espectro HMBC), 6.54 (m, 0.6H, CH MeC_6H_3-py isómero *E*), 6.51-6.45 (m, 1.0H, CH arom ambos isómeros), 6.42-6.35 (m, 1.4H, CH arom ambos isómeros), 6.21 (m, 0.3H, CH MeC_6H_3-py isómero *Z*), 5.99 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 6.4$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 0.4H, CH py isómero *Z*), 5.77 (s, 0.6H, NH isómero *E*), 5.58 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 6.4$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 0.3H, CH py isómero *E*), 5.44 (s, 0.4H, NH isómero *Z*), 4.93 (s, 0.6H, $=CHPh$ isómero *E*), 2.34 (s, 1.2H, $CH_3 MeC_6H_3-py$ isómero *Z*), 2.27 (s, 1.8H, $CH_3 MeC_6H_3-py$ isómero *E*), 2.06 (s, 1.8H, $CH_3 MeC_6H_3-py$ isómero *E*), 1.91 (s, 1.2H, $CH_3 MeC_6H_3-py$ isómero *Z*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.9, 167.8, 167.7, 167.2, 164.2 (s, C arom), 163.3 (s, 2C, C py), 161.8, 161.1, 161.0 (s, C arom), 150.0 (s, Ir–C–N isómero *E*), 149.8 (s, Ir–C–N isómero *Z*), 148.8, 148.4, 148.2, 148.0 (s, CH arom), 142.4, 142.4, 142.1, 142.0, 141.2, 140.4, 140.2, 139.5, 139.3 (s, C arom), 138.6 (s, CH arom), 138.3 (s, C arom), 138.1, 138.0, 137.7, 136.9, 136.6, 136.4, 136.3, 136.3, 136.1, 136.0, 133.8, 129.6, 129.2, 129.0, 128.7, 128.4, 126.3, 124.6, 124.4, 124.3, 124.3, 124.3, 124.2, 123.8, 121.8, 121.6, 121.4, (s, CH arom), 121.2 (s, CH), 121.1, 121.0, 120.9 (s, CH arom), 119.5 (s, CH), 119.1, 118.5, 118.4, 118.3, 118.1, 117.0 (s, CH arom), 105.9 (s, CH py isómero *Z*), 103.8 (s, CH py isómero *E*), 22.1 (s, CH_3 isómero *Z*), 22.0 (s, CH_3 isómero *E*), 21.9 (s, CH_3 isómero *E*), 21.9 (s, CH_3 isómero *Z*).

• **Isomerización de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(=\text{CHPh})\text{-py-NH}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Isoqui})\}_2$ (**9**) a $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Npy}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Isoqui})\}_2$ (**11**).**



Una suspensión de **9** (100 mg, 0.126 mmol) en tolueno (7 mL) se calentó a 120 °C en una ampolla con tapón de rosca de teflón durante 7 días. Después de este tiempo, el crudo de reacción se llevó a sequedad y se purificó por columna cromatográfica de sílice (desactivada con Et_3N), usando diclorometano como eluyente para obtener el compuesto **9** y después usando acetona para obtener **11** como un sólido naranja. Rendimiento: 12 mg (12 %). Se obtuvieron cristales de **11** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno a 4 °C.

Análisis elemental para $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{IrN}_4$:

Calculado: C, 64.89; H, 3.93; N, 7.04.

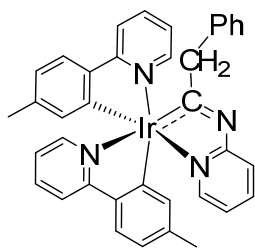
Encontrado: C, 64.59; H, 6.51; N, 7.18.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{43}H_{32}IrN_4$ $[M + H]^+$: 797.2251; encontrado: 797.2262.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.93-8.88 (m, 1H, CH Ph-isoqui), 8.73 (d, $^3J_{H-H} = 8.7$, 1H, CH Ph-isoqui), 8.20-8.16 (m, 1H, CH Ph-isoqui), 7.95 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 1H, CH Ph-isoqui), 7.82 (dd, $^3J_{H-H} = 7.9$, $^4J_{H-H} = 1.5$, 1H, CH Ph-isoqui), 7.76-7.60 (m, 2H, CH py + 5H, CH Ph-isoqui), 7.41-7.38 (m, 1H, CH Ph-isoqui), 7.30 (q, $^3J_{H-H} = 7.3$, 2H, CH Ph-isoqui), 7.20 (ddd, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.8$, $^5J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH py), 7.15-6.98 (m, 5H, CH Ph-isoqui), 6.92 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.9$, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^4J_{H-H} = 1.6$, 1H, CH Ph-isoqui), 6.83 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 1H, CH Ph-isoqui), 6.73 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.6$, 1H, CH py), 6.62-6.46 (m, 5H, CH C_6H_5), 4.02 (sistema de spin AB, $\Delta\nu = 41$, $J_{A-B} = 13.5$, 2H, CH_2).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 228.2 (s, Ir-C=N), 171.6 (s, C py), 169.4, 167.9, 167.1, 162.9, 162.5, 150.8, 147.0 (todos s, C Ph-isoqui), 145.8 (s, CH py), 145.4 (s, C Ph-isoqui), 140.4, 139.2 (ambos s, CH Ph-isoqui), 138.7 (s, CH py), 138.6 (s, CH Ph-isoqui), 138.5 (s, C C_6H_5), 137.7 (s, CH Ph-isoqui), 137.4 (s, C Ph-isoqui), 131.2, 131.1, 131.0, 130.9, 130.6, 130.0 (todos s, CH Ph-isoqui), 129.5 (s, CH C_6H_5), 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.6, 127.5 (todos s, CH Ph-isoqui), 127.3 (s, CH C_6H_5), 126.8, 126.7 (ambos s, C Ph-isoqui), 125.1 (s, CH C_6H_5), 121.1, 120.9, 120.7, 120.6 (todos s, CH Ph-isoqui), 119.2, 118.9 (ambos s, CH py), 54.9 (s, CH_2).

- **Isomerización de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(=\text{CHPh})\text{-py-NH}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (**10**) a $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Npy}]\}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2$ (**12**).**



Una suspensión de **10** (100 mg, 0.138 mmol) en tolueno (7 mL) se calentó a 120 °C en una ampolla con tapón de rosca de teflón durante 7 días. Después de este tiempo, el crudo de reacción se llevó a sequedad y se purificó por columna cromatográfica de sílice

(desactivada con Et_3N), usando diclorometano como eluyente para obtener el compuesto **10** y después usando acetona para obtener **12** como un sólido amarillo. Rendimiento: 30 mg (10 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IrN}_4$:

Calculado: C, 61.39; H, 4.32; N, 7.74.

Encontrado: C, 61.47; H, 4.65, N, 7.87.

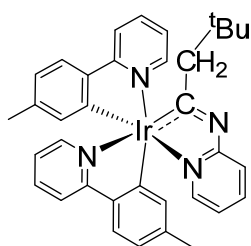
HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{IrN}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 797.2251; encontrado: 797.2262.

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, 1H, CH py), 7.69-7.52 (m, 6H, CH C_6H_5 , py y $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 7.35-7.33 (m, 2H, CH py), 7.27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$, 1H, $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 7.19 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$, $^5J_{\text{H-H}} = 0.7$, 1H, CH py), 7.01 (s, 1H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.88-6.76 (m, 7H, C_6H_5 , py y $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.71-6.69 (m, 2H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.49 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 2H, CH C_6H_5), 4.04 (sistema de spin AB, $\Delta\nu = 47$, $J_{\text{A-B}} = 13.1$, 2H, CH_2), 2.29 (s, 3H, CH_3 $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 2.13 (s, 3H, CH_3 $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 228.9 (s, Ir-C=N), 171.0, 167.1, 166.1 (s, N-C py), 158.8 (s, C $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$, inferido del espectro HMBC), 158.3 (s, C

MeC₆H₃-py, inferido del espectro HMBC), 148.1, 146.7, 145.6 (todos s, CH arom), 143.0, 141.2 (ambos s, Ir-C MeC₆H₃-py), 140.9, 139.8 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 139.1 (s, CH MeC₆H₃-py), 138.6 (s, CH arom), 138.2 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.8 (s, C C₆H₅, inferido del espectro HMBC), 137.1, 136.9 (ambos s, CH arom), 129.8 (s, 2C, CH C₆H₅), 127.6 (s, 2C, CH C₆H₅), 125.1, 124.6, 124.4, 122.3, 122.2, 122.1, 122.0, 119.3, 119.1, 118.7 (todos s, CH arom), 55.0 (s, CH₂), 22.1, 22.0 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,N-[C(CH₃)₂tBuNpy]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (13).**



A una suspensión de **8** (600 mg, 0.492 mmol) en tolueno (30 mL) contenida en una ampolla con tapón de rosca de teflón, se le añadió 2-aminopiridina (140 mg, 1.487 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución naranja se concentró hasta 2 mL aproximadamente y se añadió pentano provocando la precipitación de un sólido amarillo, el cual se lavó con pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 385 mg (55 %).

Análisis elemental para C₃₅H₃₅IrN₄:

Calculado: C, 59.72; H, 5.01; N, 7.96.

Encontrado: C, 59.63; H, 4.75; N, 7.97.

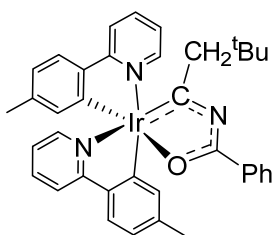
HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₅H₃₆IrN₄ [M + H]⁺: 705.2564; encontrado: 705.2565.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.90 (d, ³J_{H-H} = 8.2, 1H, CH py), 7.81 (d, ³J_{H-H} = 8.2, 2H, CH py), 7.69 (ddd, ³J_{H-H} = 8.2, ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.65, 1H, CH py), 7.61-7.52 (m, 5H, CH py + CH MeC₆H₃-py), 7.45 (d, ³J_{H-H} = 5.5, 1H, CH py), 7.31

(ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, CH py), 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$, 1H, CH py), 7.04 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, CH py), 6.84 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, CH py), 6.79-6.71 (m, 3H, CH py + CH MeC₆H₃-py), 6.68 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 2.66 (sistema de spin AB, $\Delta\nu = 36$, $J_{\text{A-B}} = 14.8$, 2H, CH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 2.09 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.69 (s, 9H, ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 234.5 (s, Ir-C=N), 172.4, 167.6, 166.1 (todos s, N-C py), 162.6, 159.2 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 148.4, 146.7, 145.3 (todos s, CH py), 142.3, 141.2 (ambos s, Ir-C MeC₆H₃-py), 140.7, 139.9 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 139.0 (s, CH MeC₆H₃-py), 138.4 (s, CH py), 138.2 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.2, 137.0 (ambos s, CH py), 124.5, 124.3 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 122.3 (s, CH py), 122.1, 122.0 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 119.3, 119.0, 118.4, 118.2 (todos s, CH py), 59.9 (s, CH₂), 32.9 (s, C ^tBu), 30.5 (s, CH₃ ^tBu), 22.1, 22.0 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,O-[C(CH₂^tBu)NC(Ph)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (14).**



A una suspensión de **8** (300 mg, 0.246 mmol) en tolueno (20 mL) contenida en una ampolla con tapón de rosca de teflón se le añadió benzamida (60 mg, 0.492 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución roja se enfrió a temperatura ambiente y se llevó a sequedad. El crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica de sílice (desactivada con Et₃N) usando tolueno como eluyente, obteniendo una fracción roja. Esta fracción se llevó a sequedad, se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío, obteniendo un sólido rojo. Rendimiento: 164 mg (46 %). Se

obtuvieron cristales de **14** aptos para su análisis por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente dentro de la caja seca.

Análisis elemental para $C_{37}H_{36}IrN_3O$:

Calculado: C, 60.80; H, 4.96; N, 5.75.

Encontrado: C, 60.41; H, 4.81; N, 5.54.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{37}H_{37}IrN_3O$ $[M + H]^+$: 732.2562; encontrado: 732.2587.

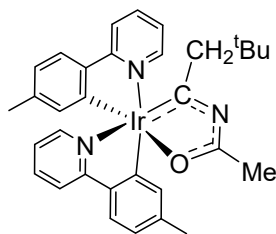
IR (cm^{-1}): $\nu(CO)$ 1600 (m), $\nu(C=N)$ 1585 (m).

RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.46 (dd, $^3J_{H-H} = 8.2$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 2H, CH Ph), 8.13 (ddd, $^3J_{H-H} = 5.5$, $^4J_{H-H} = 1.7$, $^5J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH py), 7.90 (d, $^3J_{H-H} = 8.3$, 1H, CH py), 7.82 (d, $^3J_{H-H} = 8.3$, 1H, CH py), 7.76 (ddd, $^3J_{H-H} = 8.3$, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^4J_{H-H} = 1.7$, 1H, CH py), 7.62-7.50 (m, 4H, 2H CH MeC₆H₃-py + CH py + CH Ph), 7.49-7.41 (m, 2H, CH Ph), 7.19-7.08 (m, 2H, CH py), 6.92 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.88-6.80 (m, 2H, CH MeC₆H₃-py + CH py), 6.72 (dd, $^3J_{H-H} = 8.2$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.65 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 2.89 (d, $^2J_{H-H} = 14.6$, 1H, CH₂-^tBu), 2.43 (d, $^2J_{H-H} = 14.6$, 1H, CH₂-^tBu), 2.29 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 2.10 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.75 (s, 9H, ^tBu).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 267.1 (s, Ir-C=N), 190.3 (s, Ir-O=C), 166.0, 165.0 (ambos s, N-C py), 158.3, 151.8 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 149.1, 146.6 (ambos s, CH py), 141.6, 141.2, 140.8, 140.0 (todos s, C MeC₆H₃-py), 139.1 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.9 (s, CH py), 137.6 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.3 (s, CH py), 134.1 (s, C Ph), 132.8 (s, CH Ph), 131.5 (s, 2C, CH Ph), 128.6 (s, 2C, CH Ph), 124.2, 124.0, 122.6 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 122.4 (s, CH py), 122.2 (s, CH MeC₆H₃-py), 121.8, 119.0,

118.7 (todos s, CH py), 62.1 (s, CH₂), 32.9 (s, C ^tBu), 30.3 (s, CH₃ ^tBu), 21.9, 21.8 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{κ²-C,O-[C(CH₂^tBu)NC(CH₃)O]}{κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (**15**).**



A una suspensión de **8** (300 mg, 0.246 mmol) en tolueno (15 mL) contenida en una ampolla con tapón de rosca de teflón se le añadió acetamida (44 mg, 0.745 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de Celite y se llevó a sequedad. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía de columna (Al₂O₃ básica, grado de actividad V) usando tolueno como eluyente para eliminar una impureza y después acetonitrilo para obtener la fracción con el compuesto **15**. Esta fracción se llevó a sequedad, obteniendo un sólido naranja. Rendimiento: 105 mg (32 %).

Análisis elemental para C₃₂H₃₄IrN₃O:

Calculado: C, 57.46; H, 5.12; N, 6.28.

Encontrado: C, 57.48; H, 5.46; N, 6.32.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₂H₃₅IrN₃O [M + H]⁺: 670.2392; encontrado: 670.2395.

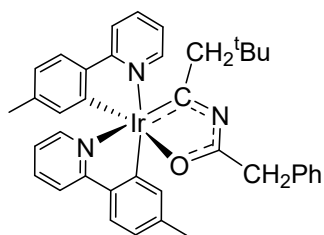
IR (cm⁻¹): ν(CO) 1600 (m), ν(C=N) 1589 (m).

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.14 (d, ³J_{H-H} = 5.5, 1H, CH py), 7.90 (d, ³J_{H-H} = 8.3, 1H, CH py), 7.82-7.75 (m, 2H, CH py), 7.57 (d, ³J_{H-H} = 8.3, 2H, CH py, CH MeC₆H₃-py), 7.50 (d, ³J_{H-H} = 7.9, 1H, CH MeC₆H₃-py), 7.23 (ddd, ³J_{H-H} = 7.0,

$^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, CH py), 7.02 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, 1H, CH py), 6.88-6.86 (m, 2H, CH MeC₆H₃-py), 6.80 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, CH py), 6.69 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.61 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 3.00 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$, 1H, CH₂-^tBu), 2.60 (s, 3H, CH₃ acetamida), 2.33 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 2.23 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$, 1H, CH₂-^tBu) 2.08 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.58 (s, 9H, ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ 268.7 (s, Ir-C=N), 197.5 (s, Ir-O=C), 166.1, 164.9 (ambos s, N-C py), 158.1, 152.0 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 149.0, 146.4 (ambos s, CH py), 141.6, 141.0, 140.8 (todos s, C MeC₆H₃-py), 140.0, 139.0 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 137.9 (s, CH py), 137.6 (s, CH MeC₆H₃-py), 137.2 (s, CH py), 124.2, 124.0 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 122.6 (s, CH py), 122.4, 122.2 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 121.8, 119.1, 118.7 (todos s, CH py), 61.2 (s, CH₂), 32.9 (s, C ^tBu), 30.2 (s, CH₃ ^tBu), 23.7 (s, CH₃ acetamida), 21.8, 21.7 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,O-[C(CH₂^tBu)NC(CH₂Ph)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (**16**).**



Este compuesto se obtuvo de forma análoga a **15** partiendo de **8** (300 mg, 0.246 mmol) y fenilacetamida (47 mg, 0.492 mmol). El crudo se purificó por columna cromatográfica de sílice (desactivada con Et₃N) usando diclorometano:pentano

(2:1) como eluyente para obtener la fracción con el compuesto **16**. Esta fracción se llevó a sequedad, obteniendo un sólido naranja. Rendimiento: 196 mg (53 %).

Análisis elemental para C₃₈H₃₈IrN₃O:

Calculado: C, 61.27; H, 5.14; N, 5.64.

Encontrado: C, 60.90; H, 5.49; N, 5.75.

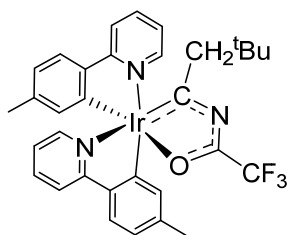
HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{38}H_{39}IrN_3O$ $[M + H]^+$: 746.2719, encontrado: 746.2736.

IR (cm^{-1}): $\nu(CO)$ 1601 (m), $\nu(C=N)$ 1589 (m).

RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.83 (d, $^3J_{H-H} = 8.2$, 1H, CH py), 7.78 (d, $^3J_{H-H} = 8.2$, 1H, CH py), 7.69 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 7.5$, 1H, CH py), 7.62-7.51 (m, 3H, 2H, CH py + CH MeC_6H_3 -py), 7.46 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 1H, MeC_6H_3 -py), 7.35 (d, $^3J_{H-H} = 7.1$, 2H, CH Ph), 7.33-7.21 (m, 3H, CH Ph) 6.96 (d, $^3J_{H-H} = 5.4$, 1H, CH py), 6.94-6.85 (m, 3H, 2H, CH MeC_6H_3 -py + CH py), 6.77 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 6.4$, 1H, CH py), 6.68 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 6.62 (s, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 4.34 (d, $^2J_{H-H} = 13.2$, 1H, CH_2 Ph), 3.97 (d, $^2J_{H-H} = 13.2$, 1H, CH_2 Ph), 2.98 (d, $^2J_{H-H} = 13.6$, 1H, CH_2 - t Bu), 2.33 (s, 3H, CH_3 MeC_6H_3 -py), 2.25 (d, $^2J_{H-H} = 13.6$, 1H, CH_2 - t Bu), 2.07 (s, 3H, CH_3 MeC_6H_3 -py), 0.57 (s, 9H, t Bu).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 270.3 (s, Ir-C=N), 198.3 (s, Ir-O=C), 165.9, 164.8 (ambos s, N-C py), 157.9, 151.6 (ambos s, C MeC_6H_3 -py), 148.8, 146.5 (ambos s, CH py), 141.6, 141.0, 140.8, 140.0 (todos s, C MeC_6H_3 -py), 139.3 (s, CH MeC_6H_3 -py), 137.9 (s, C Ph), 137.7 (s, CH py), 137.6 (s, CH MeC_6H_3 -py), 137.3 (s, CH py), 129.6 (s, 2C, CH Ph), 128.7 (s, 2C, CH Ph), 126.9 (s, CH Ph), 124.2, 123.9, 122.7, 122.2 (todos s, CH MeC_6H_3 -py), 122.1, 121.8, 119.0, 118.6 (todos s, CH py), 61.5 (s, CH_2 - t Bu), 43.7 (s, CH_2 Ph), 33.1 (s, C t Bu), 30.2 (s, CH_3 t Bu), 21.8, 21.7 (ambos s, CH_3 MeC_6H_3 -py).

• **Preparación de Ir{ κ^2 -C,O-[C(CH₂^tBu)NC(CF₃)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂ (17).**



Este compuesto se obtuvo de forma análoga a **15** partiendo de **8** (300 mg, 0.246 mmol) y trifluoroacetamida (56 mg, 0.492 mmol). La adición de 10 mL de pentano al crudo de reacción causó la precipitación de un sólido rosa-rojizo, el cual fue lavado con pentano (5 x 5 mL) y secado a vacío. Rendimiento: 212 mg (60 %).

Análisis elemental para C₃₂H₃₁F₃IrN₃O:

Calculado: C, 53.17; H, 4.32; N, 5.81.

Encontrado: C, 53.47; H, 4.64; N, 6.03.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₂H₃₂F₃IrN₃O [M + H]⁺: 724.2123, encontrado: 724.2126.

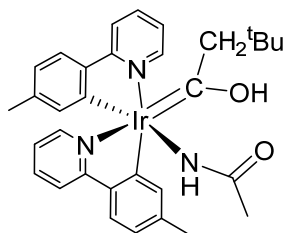
IR (cm⁻¹): ν (CO) 1603 (m), ν (C=N) 1588 (m), ν (CF₃) 1175, 1144 (f).

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.04 (ddd, ³*J*_{H-H} = 5.6, ⁴*J*_{H-H} = 1.7, ⁵*J*_{H-H} = 1.0, 1H, CH py), 7.93 (ddd, ³*J*_{H-H} = 8.4, ⁴*J*_{H-H} = ⁴*J*'_{H-H} = 1.3, 1H, CH py), 7.87-7.78 (m, 2H, CH py), 7.63-7.57 (m, 2H, CH MeC₆H₃-py + CH py), 7.53 (d, ³*J*_{H-H} = 7.9, 1H, CH MeC₆H₃-py), 7.26 (ddd, ³*J*_{H-H} = 7.2, ³*J*_{H-H} = 5.6, ⁴*J*_{H-H} = 1.3, 1H, CH py), 6.98 (ddd, ³*J*_{H-H} = 5.6, ⁴*J*_{H-H} = 1.7, ⁵*J*_{H-H} = 1.0, 1H, CH py), 6.91 (ddd, ³*J*_{H-H} = 7.9, ⁴*J*_{H-H} = 1.8, ⁵*J*_{H-H} = 0.8, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.85 (ddd, ³*J*_{H-H} = 7.2, ³*J*_{H-H} = 5.6, ⁴*J*_{H-H} = 1.3, 1H, CH py), 6.76 (ddd, ³*J*_{H-H} = 7.9, ⁴*J*_{H-H} = 1.8, ⁵*J*_{H-H} = 0.8, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.70 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.63 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 3.18 (d, ²*J*_{H-H} = 13.2, 1H, CH₂-^tBu), 2.31 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 2.20 (d, ²*J*_{H-H} = 13.2, 1H, CH₂-^tBu), 2.10 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 0.62 (s, 9H, ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 280.4 (s, Ir-C=N), 179.5 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 34.6$, Ir-O=CCF₃), 165.7, 164.4 (ambos s, N-C py), 155.7 (s, C MeC₆H₃-py), 149.4 (s, CH py), 148.0 (s, C MeC₆H₃-py), 146.3 (s, CH py), 141.5 (s, 2C MeC₆H₃-py), 140.8, 140.6 (s, C MeC₆H₃-py), 139.3 (s, CH MeC₆H₃-py), 138.8, 138.0 (ambos s, CH py), 137.4, 124.4, 124.1, 123.7, 123.3 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 123.1, 122.1, 119.6, 119.0 (todos s, CH py), 117.7 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 281.4$, C-CF₃), 63.6 (s, CH₂), 33.5 (s, C ^tBu), 30.3 (s, CH₃-^tBu), 21.8, 21.7 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

RMN de ^{19}F (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -71.9 (s, CF₃).

• **Preparación de Ir{ κ^1 -N-[NHC(CH₃)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)}₂=C(CH₂^tBu)OH} (18).**



A una disolución de **15** (50 mg, 0.075 mmol) en diclorometano (5 mL) se le añadió agua desoxigenada (15 μL , 0.833 mmol) y se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad. La adición de pentano causó la aparición de un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 27 mg (52 %).

Análisis elemental para C₃₂H₃₆IrN₃O₂:

Calculado: C, 55.96; H, 5.28; N, 6.12.

Encontrado: C, 56.14; H, 5.02; N, 5.98.

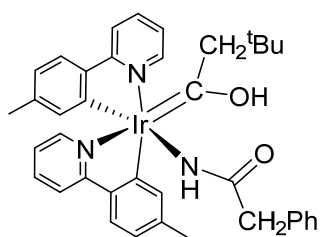
HRMS (electrospray, m/z) calculado para C₃₀H₃₁IrN₂O [M - acetamida]⁺: 628.2060; encontrado: 628.2031.

IR (cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3347, $\nu(\text{NH})$ 3033, $\nu(\text{CO})$ 1587 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 13.18 (s ancho, 1H, OH), 8.94 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, $^5J_{\text{H-H}} = 0.9$, 1H, CH py + s ancho, 1H, NH), 7.97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, 1H, CH py), 7.85 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, CH py), 7.71 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, 1H, CH py), 7.56-7.47 (m, 3H, CH py + CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 7.43 (s, 1H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 7.31 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, CH py), 7.08 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$, $^5J_{\text{H-H}} = 0.7$, 1H, CH py), 6.88 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.73 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, CH py), 6.64 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 6.37 (s, 1H, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 2.42 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3), 1.87 (AB spin system, $\Delta\nu = 33$, $J_{\text{A-B}} = 15.0$, 2H, CH_2), 1.61 (s, 3H, CH_3), 0.59 (s, 9H, ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 229.0 (s, $\text{Ir}=\text{C}$), 179.5 (s, $\text{C}=\text{O}$), 166.4, 165.9 (ambos s, $\text{N}-\text{C}$ py), 159.9 (s, C $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 148.8 (s, CH py), 148.4 (s, C $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 147.2 (s, CH py), 142.2, 141.9, 140.0, 139.3 (todos s, C $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 138.3 (s, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 138.0 (s, CH py), 137.9 (s, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 137.3 (s, CH py), 124.5, 124.4, 122.3, 122.3 (todos s, CH $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$), 122.2, 121.1, 119.1, 118.2 (todos s, CH py), 58.0 (s, CH_2), 31.8 (s, C ^tBu), 30.6 (s, CH_3 ^tBu), 25.8 (s, CH_3 acetamida), 22.1, 21.7 (ambos s, CH_3 $\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py}$).

• **Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{NHC}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{O}]\}\{\kappa^2\text{-}C,N\text{-}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{-py})\}_2\{\text{C}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{OH}\}$ (**19**).**



Este compuesto se obtuvo de forma análoga a **18** partiendo de **16** (150 mg, 0.201 mmol) y agua desoxigenada (40 μL , 2.220 mmol). Se obtuvo como un sólido amarillo. Rendimiento: 72 mg (47 %). Se obtuvieron cristales de **19** aptos para su análisis

por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para $C_{38}H_{40}IrN_3O_2$:

Calculado: C, 59.82; H, 5.28; N, 5.51.

Encontrado: C, 59.65; H, 4.97; N, 5.33.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{38}H_{40}IrN_3NaO_2$ $[M + Na]^+$: 786.2642, encontrado: 786.2632.

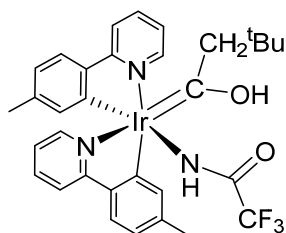
IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3379, $\nu(OH)$ 3339, $\nu(CO)$ 1584 (f).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 12.92 (s ancho, 1H, OH), 8.86 (s ancho, 1H, NH), 8.38 (d, $^3J_{H-H} = 5.1$, 1H, CH py), 7.91 (d, $^3J_{H-H} = 8.2$, 1H, CH py), 7.77 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 7.7$, 1H, CH py), 7.70 (d, $^3J_{H-H} = 8.1$, 1H, CH py), 7.58-7.46 (m, 3H, 2H CH py + CH MeC_6H_3 -py), 7.43 (s, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 7.16-7.02 (m, 4H, 3H CH Ph + CH py), 6.93-6.82 (m, 4H, 2H CH Ph + CH py + CH MeC_6H_3 -py), 6.70 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 6.3$, 1H, CH py), 6.63 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 6.37 (s, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 3.23 (AB system, $\Delta\nu = 34.1$, $J_{A-B} = 14.7$, 2H, CH_2Ph), 2.43 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3), 1.83 (AB system, $\Delta\nu = 37.4$, $J_{A-B} = 15.0$, 2H, CH_2 - tBu), 0.56 (s, 9H, CH_3 - tBu).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 229.2 (s, Ir=C), 178.8 (s, C=O), 166.3, 165.8 (ambos s, N-C py), 159.6 (s, C MeC_6H_3 -py), 148.5 (s, CH py), 148.3 (s, C MeC_6H_3 -py), 147.2 (s, CH py), 142.2, 141.8, 140.0 (todos s, C MeC_6H_3 -py), 139.4 (s, C Ph), 139.3 (s, C MeC_6H_3 -py), 138.3, 137.9 (ambos s, CH MeC_6H_3 -py), 137.9, 137.3 (ambos s, CH py), 129.8 (s, 2C, CH Ph), 128.3 (s, 2C, CH Ph), 125.8 (s, CH Ph), 124.5 (s, CH MeC_6H_3 -py), 124.4 (s, CH MeC_6H_3 -py), 122.3 (s, 2C CH MeC_6H_3 -py), 122.0,

121.1, 119.0, 118.3 (todos s, CH py), 57.9 (s, CH₂-^tBu), 46.3 (s, CH₂Ph), 31.8 (s, C ^tBu), 30.6 (s, CH₃ ^tBu), 22.2, 21.7 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{κ¹-N-[NHC(CF₃)O]}{κ²-C,N-(MeC₆H₃-py)}₂{=C(CH₂^tBu)OH} (20).**



Este compuesto se obtuvo de forma análoga a **18** partiendo de **17** (150 mg, 0.208 mmol) y agua desoxigenada (40 μL, 2.220 mmol). Se obtuvo como un sólido amarillo. Rendimiento: 102 mg (66 %). Se obtuvieron cristales de **20** aptos para su análisis

por difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente.

Análisis elemental para C₃₂H₃₃F₃IrN₃O₂:

Calculado: C, 51.88; H, 4.49; N, 5.67.

Encontrado: C, 51.53; H, 4.36; N, 5.75.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₂H₃₃F₃IrN₃NaO [M + Na]⁺: 764.2046, encontrado: 764.2065.

IR (cm⁻¹): ν(NH) 3385, ν(OH) 3381, ν(CO) 1681 (f), ν(CF₃) 1200, 1131.

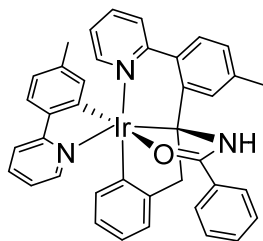
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 11.08 (s ancho, 1H, OH), 8.84-8.70 (m, 2H, CH py + NH), 7.99 (d, ³J_{H-H} = 8.2, 1H, CH py), 7.88 (ddd, ³J_{H-H} = 8.2, ³J_{H-H} = 7.5, ⁴J_{H-H} = 1.6, 1H, CH py), 7.73 (d, ³J_{H-H} = 8.1, 1H, CH py), 7.62-7.48 (m, 3H, 2H CH MeC₆H₃-py + CH py), 7.38-7.29 (m, 2H, CH MeC₆H₃-py + CH py), 7.11 (ddd, ³J_{H-H} = 5.6, ⁴J_{H-H} = 1.5, ⁵J_{H-H} = 0.9, 1H, CH py), 6.93 (dd, ³J_{H-H} = 7.9, ⁴J_{H-H} = 2.3, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.75 (ddd, ³J_{H-H} = 7.1, ³J_{H-H} = 5.6, ⁴J_{H-H} = 1.5, 1H, CH py), 6.69 (dd, ³J_{H-H}

= 7.9, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$, 1H, CH MeC₆H₃-py), 6.41 (s, 1H, CH MeC₆H₃-py), 2.43 (s, 3H, CH₃), 2.10 (m, 2H, CH₂-^tBu), 2.02 (s, 3H, CH₃), 0.65 (s, 9H, CH₃ ^tBu).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 231.8 (s, Ir=C), 166.5, 165.5 (ambos s, N-C py), 162.6 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 35.2$, C-COCF₃), 157.6 (s, C MeC₆H₃-py), 148.5, 147.5 (ambos s, CH py), 145.2, 142.6, 141.6, 140.4, 139.9 (todos s, C MeC₆H₃-py), 138.5 (s, CH py), 138.0, 137.7 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 137.6 (s, CH py), 124.6, 124.4, 123.1, 123.0 (todos s, CH MeC₆H₃-py), 122.7, 121.2, 119.4, 118.4 (todos s, CH py), 116.6 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 292.9$, CF₃), 58.0 (s, CH₂-^tBu), 32.1 (s, C ^tBu), 30.7 (s, CH₃ ^tBu), 22.2, 21.8 (ambos s, CH₃ MeC₆H₃-py).

RMN de ^{19}F (376.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -76.1 (s, CF₃).

• **Preparación de Ir{ κ^4 -*N,C,C',O*-[py-MeC₆H₃-C(CH₂-C₆H₄)NHC(Ph)O]}{ κ^2 -*C,N*-(MeC₆H₃-py)} (21).**



A una suspensión de **7** (300 mg, 0.238 mmol) en tolueno (20 mL) contenida en una ampolla con tapón de rosca de teflón se le añadió benzamida (58 mg, 0.476 mmol). La mezcla se calentó durante 24 h a 120 °C. Pasado este tiempo, la disolución se enfrió a

temperatura ambiente y se llevó a sequedad. El crudo se purificó mediante cromatografía de columna (Al₂O₃ neutra, grado de actividad V) usando tolueno como eluyente, obteniendo una fracción amarilla. Esta fracción se llevó a sequedad y la adición de pentano causó la precipitación de un sólido amarillo, el cual lavó con pentano varias veces y se secó a vacío. Rendimiento: 31 mg (9 %).

Análisis elemental para $C_{39}H_{32}IrN_3O$:

Calculado: C, 62.38; H, 4.30; N, 5.60.

Encontrado: C, 62.53; H, 4.00; N, 5.27.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{39}H_{33}IrN_3O$ $[M + H]^+$: 752.2247, encontrado: 752.2212.

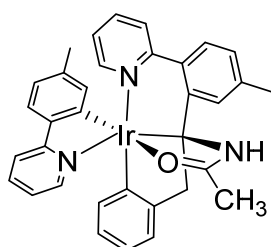
IR (cm^{-1}): $\nu(NH_2)$ 3325 (m), $\nu(CO)$ 1596 (f).

RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.49 (d, $^3J_{H-H} = 5.4$, 1H, CH py), 8.63 (d, $^3J_{H-H} = 4.8$, 1H, CH py tetra), 7.99 (s, 1H, CH MeC_6H_3 -py tetra), 7.89 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 1H, CH py), 7.83 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 7.9$, $^4J_{H-H} = 1.9$, 1H, CH py), 7.56 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J'_{H-H} = 7.8$, $^4J_{H-H} = 1.8$, 1H, CH py tetra), 7.53-7.47 (m, 3H, CH py tetra + 2 CH CPh), 7.44-7.35 (m, 3H, CH py + CH CPh + CH MeC_6H_3 -py), 7.33 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$, 1H, CH MeC_6H_3 -py tetra), 7.27 (t, $^3J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH CPh), 7.21 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$, 1H, CH MeC_6H_3 -py tetra), 7.00 (s, 1H, NH), 6.98-6.92 (m, 2H, CH py tetra + CH CH_2Ph tetra), 6.54 (t, $^3J_{H-H} = 7.3$, 1H, CH CH_2Ph tetra), 6.46 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$, 1H, CH MeC_6H_3 -py), 6.42-6.35 (m, 2H, CH MeC_6H_3 -py + CH CH_2Ph tetra), 5.93 (d, $^3J_{H-H} = 7.3$, 1H, CH CH_2Ph tetra), 4.20 (d, $^2J_{H-H} = 15.4$, 1H, CH_2), 3.29 (d, $^2J_{H-H} = 15.4$, 1H, CH_2), 2.61 (s, 3H, CH_3 MeC_6H_3 -py), 1.90 (s, 3H, CH_3 MeC_6H_3 -py).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 173.4 (s, Ir-O=C), 167.7 (s, N-C py), 159.5 (s, N-C py tetra), 155.6 (s, Ir-C CH_2Ph tetra), 151.2 (s, CH py tetra), 150.5 (s, Ir-C MeC_6H_3 -py), 150.2 (s, CH py), 149.7 (s, C MeC_6H_3 -py tetra), 145.8 (s, C CH_2Ph tetra), 142.6 (s, C MeC_6H_3 -py), 140.2 (s, C MeC_6H_3 -py tetra), 139.3 (s, CH MeC_6H_3 -py), 139.0 (s, C MeC_6H_3 -py), 136.9 (s, C MeC_6H_3 -py tetra), 136.7 (s, 2C, CH py + CH py tetra), 132.9 (s, CH MeC_6H_3 -py tetra), 132.7 (s, CH CH_2Ph tetra), 132.1 (s, CH MeC_6H_3 -py), 131.4 (s, C CPh), 129.0 (s, 2C, CH CPh), 127.7 (s, 2C, CH CPh), 127.0, 126.9

(ambos s, CH MeC₆H₃-py tetra), 125.0 (s, CH py tetra), 124.0 (s, CH C^{OPh}), 123.6 (s, CH CH₂Ph tetra), 122.9 (s, CH py tetra), 122.2 (s, CH py), 121.6, 121.3 (ambos s, CH CH₂Ph tetra), 120.4, 118.7 (ambos s, CH py), 55.8 (s, CH₂Ph), 54.4 (s, C Ir-C-NH), 21.9 (s, CH₃ MeC₆H₃-py tetra), 21.5 (s, CH₃ MeC₆H₃-py).

• **Preparación de Ir{ κ^4 -N,C,C',O-[py-MeC₆H₃-C(CH₂-C₆H₄)NHC(CH₃)O]}{ κ^2 -C,N-(MeC₆H₃-py)} (22).**



Este compuesto se obtuvo de forma análoga a **21** partiendo de **7** (300 mg, 0.238 mmol) y acetamida (28 mg, 0.476 mmol). Se obtuvo como un sólido amarillo. Rendimiento: 47 mg (14 %). Se obtuvieron cristales de **22** aptos para su análisis por difracción de

rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente dentro de la caja seca.

Análisis elemental para C₃₄H₃₀IrN₃O:

Calculado: C, 59.28; H, 4.39; N, 6.10.

Encontrado: C, 59.61; H, 4.16; N, 6.45.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₄H₃₀IrN₃O [M]⁺: 689.2013, encontrado: 689.2010.

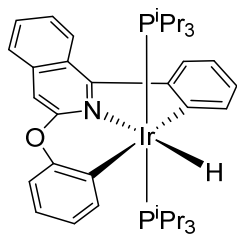
IR (cm⁻¹): ν (NH₂) 3335 (m), ν (CO) 1586 (f).

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.32 (d, ³*J*_{H-H} = 5.4, 1H, CH py), 8.54 (d, ³*J*_{H-H} = 5.5, 1H, CH py), 7.92-7.83 (m, 2H, CH MeC₆H₃-py + CH MeC₆H₃-py), 7.80 (ddd, ³*J*_{H-H} = ³*J*'_{H-H} = 7.7, ⁴*J*_{H-H} = 1.8, 1H, CH py), 7.65 (ddd, ³*J*_{H-H} = ³*J*'_{H-H} = 7.8, ⁴*J*_{H-H} = 1.8, 1H, CH py), 7.57 (d, ³*J*_{H-H} = 7.8, 1H, CH py), 7.41-7.29 (m, 3H, CH py + CH

MeC₆H₃-py + CH MeC₆H₃-py), 7.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$, 1H, CH MeC₆H₃-py), 7.00-6.89 (m, 2H, CH py + CH Ph), 6.55 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J'_{\text{H-H}} = 7.3$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, CH Ph), 6.43 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, CH py), 6.41-6.29 (m, 3H, CH MeC₆H₃-py + CH Ph + NH), 5.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, CH Ph), 4.08 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 15.3$, 1H, CH₂), 3.13 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 15.3$, 1H, CH₂), 2.58 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 1.87 (s, 3H, CH₃ MeC₆H₃-py), 1.67 (s, 3H, COCH₃).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ 176.0 (s, Ir-O=C), 167.6, 159.5 (ambos s, N-C py), 155.8 (s, C Ph), 151.2 (s, CH py), 150.3 (s, C MeC₆H₃-py), 150.2 (s, CH py), 149.8 (s, C MeC₆H₃-py), 145.9 (s, C Ph), 142.5 (s, C MeC₆H₃-py), 140.2 (s, C MeC₆H₃-py), 139.3 (s, CH MeC₆H₃-py), 139.0, 136.8 (ambos s, C MeC₆H₃-py), 136.7, 136.6 (ambos s, CH py), 132.9 (s, CH MeC₆H₃-py), 132.7 (s, CH Ph), 126.9, 126.7 (ambos s, CH MeC₆H₃-py), 125.0 (s, CH py), 124.0, 123.6 (ambos s, CH Ph), 123.0, 122.2 (ambos s, CH py), 121.6, 121.3 (ambos s, CH Ph), 120.3 (s, CH py), 118.6 (s, CH MeC₆H₃-py), 55.5 (s, CH₂Ph), 53.9 (s, C Ir-C-NH), 21.8 (s, CH₃ MeC₆H₃-py tetra), 21.5 (s, CH₃ MeC₆H₃-py). 19.7 (s, COCH₃).

• **Preparación de IrH $\{\kappa^3\text{-C,N,C-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-OC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**24**).**



Una disolución de **23** (300 mg, 0.58 mmol) y 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina (207 mg, 0.70 mmol) en tolueno (15 mL) se calentó a reflujo durante una semana. Transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad. El crudo de reacción se purificó mediante columna

cromatográfica de sílice (desactivada con Et₃N) usando diclorometano:pentano (1:4) como eluyente para obtener una fracción naranja. El disolvente se evaporó a vacío, obteniendo un sólido naranja. Rendimiento: 148 mg (32 %).

Análisis elemental para $C_{39}H_{56}IrNOP_2$:

Calculado: C, 57.90; H, 6.98; N, 1.73.

Encontrado: C, 58.27; H, 6.86; N, 1.89.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{39}H_{56}IrNOP_2$ $[M]^+$: 809.3461; encontrado: 809.3463.

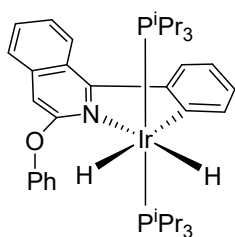
IR (cm^{-1}): $\nu(IrH)$ 2194 (d).

RMN de 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.86 (d, $^3J_{H-H} = 8.9$, 1H, CH arom), 8.43-8.36 (2H, CH arom), 8.17, (d, $^3J_{H-H} = 8.2$, 1H, CH arom), 7.43 (dd, $^3J_{H-H} = 7.9$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 1H, CH arom), 7.37 (d, $^3J_{H-H} = 8.0$, 1H, CH arom), 7.17-7.04 (6H, CH arom), 6.95 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 1H, CH arom), 1.85 (m, 6H, PCH), 0.96 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{H-H} = 6.4$, 18H, $PCHCH_3$), 0.71 (dvt, $N = 13.0$, $^3J_{H-H} = 6.5$, 18H, $PCHCH_3$), -18.37 (t, $^2J_{H-P} = 19.5$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.3 (s, d bajo condiciones de *off-resonance*).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 171.8 (t, $^2J_{C-P} = 8.8$, IrC), 171.4, 157.0, 154.3 (todos s, C), 149.7 (s, CH arom), 148.3 (s, C), 144.2 (s, CH arom), 140.3 (s, C), 131.8 (s CH arom), 131.0 (t, $^2J_{C-P} = 9.4$, IrC), 129.7, 126.7, 124.8 (todos s, CH arom), 123.6 (s, C), 122.9, 122.7, 120.0, 115.6, 103.6 (s, CH arom), 25.9 (vt, $N = 26.6$, PCH), 19.9, 19.3 (ambos s, $PCHCH_3$).

• **Reacción de **23** con 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,N,}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui-OC}_6\text{H}_5)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**24d**).**



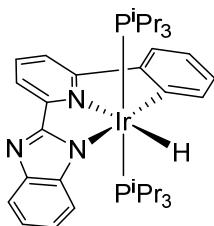
Una disolución de **23** (300 mg, 0.58 mmol) y 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina (207 mg, 0.70 mmol) en tolueno (15 mL) se calentó a reflujo durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN del crudo de reacción en C_6D_6 mostraba la presencia del monohidruro **24**, el dihidruro **24d** y el complejo de partida **23** en una relación molar 15:54:31. Se obtuvo una pequeña cantidad de cristales de **24d** aptos para su análisis por difracción de rayos X en una disolución concentrada de la mezcla en pentano a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Los datos RMN de **24d** son los siguientes:

RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, CH arom), 8.67 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 1H, CH arom), 8.34 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, CH arom), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, CH arom), 7.37 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, CH arom), 7.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, 1H, CH arom), 7.28-7.04 (8H, CH arom), 2.04 (m, 6H, PCH), 1.05 (dvt, $N = 13.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, PCHCH₃), 1.01 (dvt, $N = 12.7$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 18H, PCHCH₃), -12.55 (tdd, $^2J_{\text{H-P}} = 20.6$, $^2J_{\text{H-H}} = 5.4$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$ 1H, IrH), -21.82 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 18.3$, $^2J_{\text{H-H}} = 5.4$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 30.3 (s, t bajo condiciones de *off-resonance*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 185.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.8$, IrC), 174.2, 161.7, 155.4, 149.4 (todos s, C), 144.9 (s, CH arom), 139.6 (s, C), 130.6, 130.5, 129.9, 128.8, 127.94, 126.8, 125.4, 124.0 (todos s, CH arom), 123.7 (s, C), 121.5, 120.7, 104.6 (todos s, CH arom), 26.7 (vt, $N = 27.1$, PCH), 20.4, 19.9 (ambos s, PCHCH₃).

• **Preparación de IrH{ κ^3 -*N,N,C*-[NBzim-py-C₆H₄]}(PⁱPr₃)₂ (**25**).**



A una disolución incolora de **23** (100 mg, 0.193 mmol) en 10 mL de tolueno se le añadió 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina (HNbzim-py-C₆H₅) (52 mg, 0.193 mmol) y se calentó a reflujo durante 24 h. Se llevó a sequedad y se añadió metanol para provocar

la precipitación de un sólido amarillo, el cual se lavó con metanol a - 78 °C y se secó a vacío. Rendimiento: 104 mg (69%). De forma alternativa, la reacción también se puede llevar a cabo en *p*-xileno a reflujo durante 5 h. Se obtuvieron cristales de **25** aptos para su análisis por difracción de rayos X en una disolución concentrada del sólido en benceno-*d*₆ a temperatura ambiente.

Análisis elemental para C₃₆H₅₅IrN₃P₂:

Calculado: C, 55.15; H, 7.07; N, 5.36.

Encontrado: C, 55.01; H, 7.14; N, 5.26.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₆H₅₅IrN₃P₂ [M]⁺ 784.3497; encontrado: 784.3507.

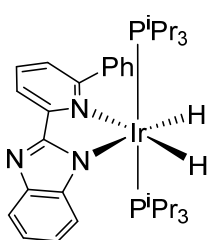
IR (cm⁻¹): ν(IrH) 2168 (d).

RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.39 (dd, ³*J*_{H-H} = 7.3, ⁴*J*_{H-H} = 1.5, 1H, H py), 8.17 (m, 1H, C₆H₄), 7.75-7.62 (2H arom), 7.43 (dd, ³*J*_{H-H} = 7.1, ⁴*J*_{H-F} = 2.2, 1H bzim), 7.30 – 7.07 (4H arom), 7.01-6.89 (2H arom), 1.69 (m, 6H, PCH), 0.70 (dvt, *N* = 13.1, ³*J*_{H-H} = 6.5, 18H, PCHCH₃), 0.64 (dvt, *N* = 13.37, ³*J*_{H-H} = 6.7, 18H, PCHCH₃), -14.86 (t, ²*J*_{H-P} = 19.4, 1H, IrH).

RMN de ³¹P{¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 5.0 (s, d bajo condiciones de *off-resonance*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ 165.9 (s, C py), 164.9 (s, NCN), 155.7 (s, C py), 148.4 (s, C C_6H_4), 148.1 (s, C bzim), 147.6 (s, C bzim), 146.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.4$, IrC), 141.0 (s, CH arom), 137.0 (s, CH py), 129.7, 124.4, 121.1, 121.0, 120.9, 120.7 (todos s, CH arom), 116.9 (s, CH py), 115.7 (s, CH arom), 114.7 (s, CH py), 25.3 (vt, $N = 26.7$ Hz, PCH), 19.3, 18.9 (ambos s, PCHCH₃).

• **Reacción de **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25d**).**



A una disolución incolora de **23** (100 mg, 0.193 mmol) en 10 mL de tolueno se le añadió 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina (HNbzim-py- C_6H_5) (52 mg, 0.193 mmol) y se calentó a reflujo. Tras 10 h, el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una alícuota de la reacción

mostró la presencia de una mezcla que contenía a **25d** y **25**, en una relación molar de 80:20. Los datos de RMN de **25d** son los siguientes:

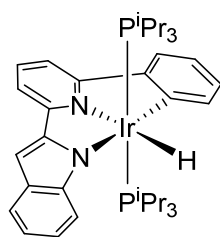
RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 9.07 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$, 1H, py), 8.31 (m, 1H, bzim), 7.78 (m, 1H, bzim), 7.70 (m, 2H Ph), 7.35 (m, 2H, bzim), 7.23-7.14 (m, 3H Ph), 7.11 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H py), 6.80 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$, 1H bzim), 1.98 (m, 6H, PCH), 0.86 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 18 H, PCHCH₃), 0.60 (dvt, $N = 12.9$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 18 H, PCHCH₃), -20.35 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 17.1$, $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$, 1H, IrH), -23.18 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 18.4$, $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 20.7 (s, t bajo condiciones de *off-resonance*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ 163.3 (s, NCN bzim), 162.5 (s, C py), 158.8 (s, C py), 148.6 (s, C py), 146.6 (s, C py), 143.1 (s, C Ph), 136.4 (s, CH py), 130.8

(s, 2CH Ph), 128.5 (s, CH Ph), 127.0 (s, 2CH Ph), 124.3 (s, CH py), 122.4 (s, CH py), 120.9 (s, CH bzim), 120.7 (s, CH bzim), 120.6 (s, CH bzim), 116.5 (s, CH bzim), 27.1 (vt, $N = 26.2$ Hz, PCH), 19.8, 18.9 (ambos s, PCHCH₃).

• **Preparación de IrH{ κ^3 -*N,N,C*-[Ind-py-C₆H₄]}(P^{*i*}Pr₃)₂ (**26**).**



Este compuesto se obtuvo de una forma análoga a **25** partiendo de **23** (200 mg, 0.386 mmol) y 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina (104 mg, 0.386 mmol). La adición de metanol al crudo de reacción provocó la precipitación de un sólido amarillo, el cual se lavó con metanol a - 78

°C y se secó a vacío. Rendimiento: 250 mg (77%).

Análisis elemental para C₃₇H₅₆IrN₂P₂:

Calculado: C, 56.75; H, 7.21; N, 3.58.

Encontrado: C, 56.65; H, 7.05; N, 3.7.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para C₃₇H₅₆IrN₂P₂ [M]⁺ 783.3543; encontrado: 783.3517.

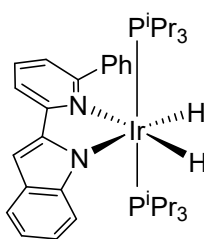
IR (cm⁻¹): ν (IrH) 2154 (d).

RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.97 (d, ³ $J_{H-H} = 7.2$, 1H, H arom), 7.87 (m, 1H arom), 7.72 (d, m, 1H arom), 7.57 (m, 1H arom), 7.43 (dd, ³ $J_{H-H} = 7.4$, ⁴ $J_{H-H} = 1.1$, 1H arom), 7.37 (m, 1H arom), 7.34 (m, 1H arom), 7.25-7.14 (3H arom), 7.09-7.00 (2H arom), 1.81 (m, 6H, PCH), 0.82 (dvt, $N = 13.2$, ³ $J_{H-H} = 6.5$, 18 H, PCHCH₃), 0.77 (dvt, $N = 13.3$, ³ $J_{H-H} = 6.5$, 18 H, PCHCH₃), -14.83 (t, ² $J_{H-P} = 19.7$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 4.4 (s, d bajo condiciones de *off-resonance*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ 165.5 (s, C), 158.8 (s, C), 151.5 (s, C), 149.0 (s, C), 148.6 (s, C), 147.4 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.8$, IrC), 141.5, 136.0 (ambos s, CH arom), 131.6 (s, C), 129.2, 124.4, 122.2, 120.7, 120.6, 117.7, 117.2, 113.8, 112.3, 103.5 (todos s, CH Ar), 25.5 (vt, $N = 26.3$ Hz, PCH), 19.5, 19.1 (ambos s, PCHCH₃).

• **Reacción de **23** con 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina: Detección espectroscópica de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{NBzim-py-C}_6\text{H}_5]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**26d**).**



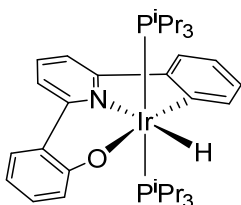
A una disolución incolora de **23** (200 mg, 0.386 mmol) en 10 mL de tolueno se le añadió 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina (104 mg, 0.386 mmol) y se calentó a reflujo. Tras 3 h, el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una alícuota de la reacción mostró la presencia de una mezcla que

contenía a **23**, **25d** y **25**, en una relación molar de 10:42:48. Los datos de RMN seleccionados de **26d** son los siguientes:

RMN de ^1H (300 MHz, tolueno, 298 K): δ -11.59 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 16.0$, $^2J_{\text{H-H}} = 6.8$, 1H, IrH), -12.64 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 19.0$, $^2J_{\text{H-H}} = 6.8$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, tolueno, 298 K): δ 45.9 (s).

• **Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-}C,N,O\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4\text{O})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**27**).**



Una disolución de **23** (300 mg, 0.58 mmol) y 2-(2-hidroxifenil)-6-fenilpiridina (172 mg, 0.70 mmol) en tolueno (15 mL) se calentó a reflujo durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad.

La adición de pentano causó la precipitación de un sólido amarillo, el cual se lavó con pentano (2 x 3 mL) y secado a vacío. Rendimiento: 148 mg (32 %). Se obtuvieron cristales de **27** aptos para su análisis por difracción de rayos X en una disolución concentrada del sólido en pentano a -18 °C.

Análisis elemental para C₃₅H₅₄IrNOP₂:

Calculado: C, 55.39; H, 7.17; N, 1.85.

Encontrado: C, 55.78; H, 7.00; N, 2.04.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₅H₅₅IrNOP₂ [M + H]⁺: 760.3383; encontrado: 760.3385.

IR (cm⁻¹): ν(IrH) 2188 (d).

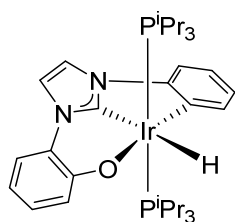
RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.81 (dd, ³J_{H-H} = 8.2, ⁴J_{H-H} = 1.7, 1H, CH OPh), 7.68 (d, ³J_{H-H} = 7.5, 1H, CH Ph), 7.60 (d, ³J_{H-H} = 8.3, 1H, CH OPh), 7.59 (dd, ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.6, 1H, CH Ph), 7.48 (dd, ³J_{H-H} = 8.0, ⁴J_{H-H} = 1.2, 1H, CH py), 7.31 (dd, ³J_{H-H} = 8.0; 8.0, 1H, CH py), 7.26 (ddd, ³J_{H-H} = 8.3, ³J_{H-H} = 6.5, ⁴J_{H-H} = 1.7, 1H, CH OPh), 7.17 (dd, ³J_{H-H} = 8.0, ⁴J_{H-H} = 1.2, 1H, CH py), 7.07 (ddd, ³J_{H-H} = 8.8, ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.6, 1H, CH Ph), 7.00 (ddd, ³J_{H-H} = 8.8, ³J_{H-H} = 7.5, ⁴J_{H-H} = 1.6, 1H, CH Ph), 6.64 (ddd, ³J_{H-H} = 8.2, ³J_{H-H} = 6.5, ⁴J_{H-H} = 1.6, 1H, CH OPh), 2.15 (m, 6H, PCH), 0.99 (dvt, *N* = 13.1, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCHCH₃), 0.87 (dvt, *N* = 12.9, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCHCH₃), -16.49 (t, ²J_{H-P} = 18.2, 1H, IrH).

RMN de ³¹P{¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 13.9 (s).

RMN de ¹³C{¹H} (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 168.1 (s, C OPh), 166.7 (s, C py), 156.9 (s, C OPh), 146.9 (t, ²J_{C-P} = 7.3, IrC Ph), 146.8 (s, C Ph), 141.0 (s, CH Ph), 134.7

(s CH py), 131.4, 130.7 (ambos s, CH OPh), 129.1 (s, CH Ph), 125.9 (s, CH py), 125.6 (s, C py), 123.7, 119.6 (ambos s, CH Ph), 118.0 (s, CH OPh), 114.9 (s, CH py), 113.5 (s, CH OPh), 23.8 (vt, $N = 25.5$, PCH), 19.0, 18.7 (ambos s, PCHCH₃).

• **Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-C,C,O-(C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_4\text{O)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**28**).**



A una disolución de **23** (100 mg, 0.19 mmol) y triflato de *N*-(2-hidroxifenil)-*N'*-fenilimidazolio (75 mg, 0.19 mmol), en tolueno (5 mL), se le añadió NEt₃ (27 μL , 0.19 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad. La adición de 2 mL de metanol causó la precipitación de un sólido blanco, el cual se lavó con metanol (1 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 95 mg (66 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{IrN}_2\text{OP}_2$:

Calculado: C, 52.99; H, 7.14; N, 3.75.

Encontrado: C, 52.73; H, 7.30; N, 3.90.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{IrN}_2\text{OP}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 749.3335; encontrado: 749.3337.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{IrH})$ 2014 (d).

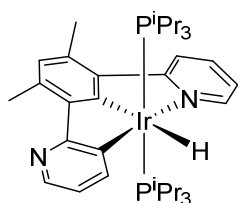
RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H, CH Ph), 7.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, CH im), 7.24 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, CH OPh), 7.21 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, CH OPh) 7.13 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, CH OPh), 7.02 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, CH im), 6.99-6.88 (3H, CH Ph), 6.58 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, CH OPh), 2.11 (m, 6H, PCH), 1.07 (dvt, $N = 13.3$,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, PCHCH₃), 0.85 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, PCHCH₃), -8.02 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 20.4$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 21.9 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 177.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4.5$, IrC im), 158.4 (s, C OPh), 148.2 (s, C Ph), 142.0 (s, CH Ph), 129.0 (s, C OPh), 127.0, 126.0 (ambos s, CH OPh), 124.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.0$, IrC Ph), 124.5, 120.4 (ambos s, CH Ph), 117.8 (s, CH OPh), 114.8, 113.0 (ambos s, CH im), 111.9 (s, CH OPh), 110.2 (s, CH Ph), 23.5 (vt, $N = 26.5$, PCH), 18.8, 18.6 (ambos s, PCHCH₃).

• **Preparación de IrH $\{\kappa^3\text{-}N,C,C\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**29**).**



Una disolución de **23** (300 mg, 0.58 mmol) y 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno (181 mg, 0.70 mmol) en tolueno (15 mL) se calentó a reflujo durante 2 días. Transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad. El crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica de sílice (desactivada con Et₃N) usando diclorometano:pentano (1:4) como eluyente para eliminar una impureza, y luego éter para obtener **29** como un sólido amarillo tras llevarlo a sequedad. Rendimiento: 54 mg (12 %). Se obtuvieron cristales de **29** aptos para su análisis por difracción de rayos X en una disolución concentrada del sólido en MeOH a 4 °C.

Análisis elemental para C₃₆H₅₇IrN₂P₂:

Calculado: C, 56.01; H, 7.44; N, 3.63.

Encontrado: C, 56.33; H, 7.32; N, 3.92.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{36}H_{58}IrN_2P_2$ $[M + H]^+$: 773.3699; encontrado: 73.3701.

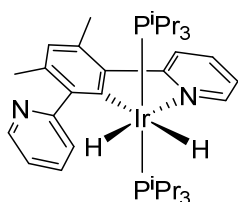
IR (cm^{-1}): $\nu(IrH)$ 1951 (d).

RMN de 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.86 (dd, $^3J_{H-H} = 5.7$, $^4J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH py), 8.69 (dd, $^3J_{H-H} = 4.6$, $^4J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH C_5H_3N), 7.96 (d, $^3J_{H-H} = 7.1$, 1H, CH py), 7.94 (dd, $^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH C_5H_3N), 7.11 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^4J_{H-H} = 0.9$, 1H, py), 7.01 (s, 1H, $C_6H(CH_3)_2$), 6.77 (dd, $^3J_{H-H} = 7.4$, $^3J_{H-H} = 4.6$, 1H, CH C_5H_3N), 6.37 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.1$, $^3J_{H-H} = 5.7$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 1H, CH py), 3.52, 2.69 (both s, 3H each, $C_6H(CH_3)_2$), 1.79 (m, 6H, PCH), 0.86 (m, 36H, PCHCH₃), -8.17 (t, $^2J_{H-P} = 22.8$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.7 (s).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 195.0 (t, $^2J_{C-P} = 4.3$, IrC $C_6H(CH_3)_2$), 180.3 (s, C C_5H_3N), 172.7 (s, C py), 156.6 (s, CH py), 149.7 (s, C $C_6H(CH_3)_2$), 146.5, 141.3 (ambos s, CH C_5H_3N), 138.0 (t, $^2J_{C-P} = 9.4$, IrC C_5H_3N), 135.9 (s, C $C_6H(CH_3)_2$), 134.6 (s, CH py), 132.4 (s, C $C_6H(CH_3)_2$), 130.4 (s, CH $C_6H(CH_3)_2$), 122.4 (s, CH py), 119.3 (s, CH C_5H_3N), 119.2 (s, CH py), 25.0 (vt, $N = 26.9$, PCH), 23.8, 21.8 (ambos s, $C_6H(CH_3)_2$), 18.9, 18.7 (ambos s, PCHCH₃).

• **Reacción de 23 con 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno: Detección espectroscópica de $IrH_2\{\kappa^2-N,C-[py-C_6HMe_2-py]\}(P^iPr_3)_2$ (29d).**



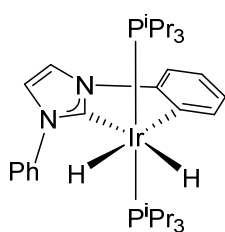
Una disolución de **23** (100 mg, 0.19 mmol) y 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno (60 mg, 0.23 mmol) en tolueno (5 mL) se calentó a reflujo. Tras 24 h, el espectro RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de una alícuota de la

reacción mostró la presencia de una mezcla que contenía el monohidruro **29** y el dihidruro **29d**, además de otras especies. Los datos de RMN seleccionados para **29d** son los siguientes:

RMN de ^1H (300 MHz, tolueno, 298 K): δ -12.74 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 21.5$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.4$, 1H, IrH), -20.91 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 18.5$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.4$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, tolueno, 298 K): δ 21.8 (s, t bajo condiciones de *off-resonance*).

• **Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-Im-C}_6\text{H}_5)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**30**).**



A una disolución de **23** (100 mg, 0.19 mmol) y triflato de *N,N'*-difenilimidazolio (75 mg, 0.19 mmol), en tolueno (5 mL), se le añadió NEt_3 (27 μL , 0.19 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 1 h. Transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad. La adición de 2 mL de

metanol causó la precipitación de un sólido blanco, el cual se lavó con metanol (1 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 57 mg (40 %). Se obtuvieron cristales de **30** aptos para su análisis por difracción de rayos X en una disolución concentrada del sólido en MeOH a 4 °C.

Análisis elemental para $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{IrN}_2\text{P}_2$:

Calculado: C, 54.00; H, 7.55; N, 3.82.

Encontrado: C, 54.15; H, 7.73; N, 3.88.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{IrN}_2\text{P}_2$ $[\text{M} - \text{H}]^+$: 733.3386; encontrado: 733.3388.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{IrH})$ 2069, 2041 (d).

RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.36 (m, 1H, CH arom), 8.09-8.05 (2H, CH arom), 7.23-7.17 (6H, CH im + CH arom), 7.06 (m, 1H, CH arom), 6.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, CH im), 1.95 (m, 6H, PCH), 1.03 (dvt, $N = 13.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, PCHCH₃), 0.85 (dvt, $N = 12.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, PCHCH₃), -14.03 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 20.6$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.3$, 1H, IrH), -14.31 (tdd, $^2J_{\text{H-P}} = 19.7$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.3$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, IrH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 28.4 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 180.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.2$, IrC im), 152.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.2$, IrC C₆H₄), 149.0 (s, C), 145.3 (s, CH arom), 141.9 (s, C), 126.6, 125.2, 124.8, 120.3 (todos s, CH arom), 119.2, 116.0 (ambos s, CH im), 110.6 (s, CH arom), 27.6 (vt, $N = 28.4$, PCH), 20.3, 19.4 (ambos s, PCHCH₃).

• Procedimiento General para la α -Arlación de Aminas.

Las reacciones se llevaron a cabo en schlenk bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente. Al schlenk, equipado con un agitador magnético, se le añadió el complejo **25** (0.01 o 0.015 mmol, 2 o 3 mol%), el correspondiente compuesto ciano aromático (0.5 mmol), acetato de sodio (82 mg, 1.0 mmol; previamente secado a vacío a 100 °C durante 12 h), 2 mL de *N,N*-dimetilacetamida, y la amina correspondiente (1.5 mmol). El schlenk se colocó dentro de un fotorreactor casero: la irradiación azul se realizó con una tira de luz LED Anmossi (2.5 m de tira LED azul (465 nm) de 24 V; 40 LEDs, salida máxima 1.2 W aprox.) atada alrededor de un recipiente blanco de polipropileno de 9 cm de diámetro. El reactor se instaló en la parte superior de una placa de agitación y la parte superior del recipiente se cubrió con papel de aluminio. Después de 24 h, la reacción se

diluyó con acetato de etilo (20 mL) y se añadió a un embudo de decantación que contenía 25 mL de una disolución acuosa saturada de Na_2CO_3 . Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con más EtOAc (3 x 10 mL). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera, se secaron (MgSO_4) y se concentraron al vacío. La purificación del crudo se llevó a cabo por cromatografía en columna flash de sílice, utilizando los disolventes indicados para la obtención de la amina α -arilada deseada.

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) Powell, B. J. Theories of phosphorescence in organo-transition metal complexes – From relativistic effects to simple models and design principles for organic light-emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *29*, 46-79.

(4) (a) 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. (b) 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. (c) 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) Zaroni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Iha, N.Y.M. Ir(III) complexes designed for light-emittig devices: beyond the luminescence color array. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559-14579.

(6) (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 Diiridium 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 Fluorenylpyridine 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. Luminescent Diiridium 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.; Czerwieniec, 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.

(7) (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) Leopold, H.; Císařová, I.; Strassner, T. Phosphorescent C[^]C* Cyclometalated Thiazol-2-ylidene Iridium(III) Complexes: Synthesis, Structure, and Photophysics. *Organometallics* **2017**, *36*, 3016-3018. (c) Matteucci, E.; Monti, F.; Mazzoni, R.; Baschieri, A.; Bizzarri, C.; Sambri, L. Click-Derived Triazolylikenes as Chelating Ligands: Achievement of a Neutral and Luminescent Iridium(III)–Triazolide Complex. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11673-11686. (d) 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. (e) 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 Pentafluorosulfonyl Group. *Organometallics* **2019**, *38*, 3553-3559.

(8) Babón, J. C.; Boudreault, P.-L.; Esteruelas, M. A.; Gaona, M. A.; Izquierdo, S.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J. -Y.; Vélez, A. Two Synthetic Tools to Deepen the Understanding of the Influence of Stereochemistry on the Properties of Iridium(III) Heteroleptic Emitters. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 19821-19837.

(9) Boudreault, P.-L.; 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.

(10) (a) You, Y.; Park, S. Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. *Dalton Trans.* **2009**, 1267-1282. (b) Li, T.-Y.; Wu, J.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 55-92.

(11) (a) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive Bis-Tridentate Ir(III) Metal Complexes: Tactics, Photophysics and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 91-100. (b) Chi, Y.; Wang, S. F.; Ganesan, P. Emissive

Iridium(III) Complexes with Phosphorous-Containing Ancillary. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1644-1666. (c) 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**, 4731-5761.

(12) (a) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, Md. 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. (b) 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. (c) 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. (d) Dang, W.; Yang, X.; Feng, Z.; Sun, Y.; Zhong, D.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W.-Y. Asymmetric Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing Three Different 2-Phenylpyridine-Type Ligands: a New Strategy for Improving the Electroluminescence Ability of Phosphorescent Emitters. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9453-9464.

(13) (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.; 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.

(14) Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P.-L.; 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.

(15) (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) Chi, Y.; Chou, P.-T. Transition-Metal Phosphors with Cyclometalating Ligands: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638-655. (c) 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. (d) 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.

(16) (a) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light-Emitting Iridium Complexes with Tridentate Ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099. (b) 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. (c) Bonfiglio, A.; Mauro, M. Phosphorescent *Tris*-Bidentate Ir^{III} Complexes with N-Heterocyclic Carbene Scaffolds: Structural Diversity and Optical Properties. *Eur. J. Chem.* **2020**, 3427-3442. (d) Tang, M. -C.; Chan, M. -Y.; Yam, V. W. -W. Molecular Design of Luminescent Gold(III) Emitters as Thermally Evaporable and Solution-Processable Organic Light-Emitting Device (OLED) Materials. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7249-7279.

(17) (a) Radwan, Y. K.; Maity, A.; Teets, T. S. Manipulating the Excited States of Cyclometalated Iridium Complexes with β -Ketoiminate and β -Diketiminate Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122-7131. (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) Sarma, M.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Wong, K.-T. Anomalously Long-Lasting Blue PhOLED Featuring Phenyl-Pyrimidine Cyclometalated Iridium Emitter. *Chem.* **2017**, *3*, 461-476.

(18) (a) Na, H.; Teets, T. S. Highly Luminescent Cyclometalated Iridium Complexes Generated by Nucleophilic Addition to Coordinated Isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6353-6360. (b) 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.

- (19) Eremina, A. A.; Kinzhalov, M. A.; Katlenok, E. A.; Smirnov, A. S.; Andrusenko, E. V.; Pidko, E. A.; Suslonov, V.V.; Luzyanin, K. V. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands as Chemosensors for Mercury. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2209-2222.
- (20) Na, H.; Maity, A.; Morshed, R.; Teets, T. S. Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Chelating Dicarbene Ancillary Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 2965-2972.
- (21) Boudreault, P. -L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E.; Tsai, J.-Y. Insertion of Unsaturated C-C Bonds into the O-H Bond of an Iridium(III)-Hydroxo Complex: Formation of Phosphorescent Emitters with an Asymmetrical β -Diketonate Ligand. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15877-15887.
- (22) (a) Edwards, A. J.; Elipe, S.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C. Synthesis and Reactivity of the Unusual Five-Coordinate Hydrido-Hydroxo Complex $\text{OsH}(\text{OH})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. *Organometallics* **1997**, *16*, 3828-3836. (b) Buil, M. L.; Elipe, S.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Peinado, E.; Ruiz, N. Five-Coordinate Complexes $\text{MHCl}(\text{CO})\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) as Precursors for the Preparation of New Hydrido- and Alkenyl-Metallothiol and Monothio- β -Diketonato Derivatives. *Organometallics* **1997**, *16*, 5748-5755.
- (23) (a) 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. (b) Gupta, S. K.; Haridas, A.; Choudhury, J. Remote Terpyridine Integrated NHC-Ir^{III} Luminophores as Potential Dual-Emissive Ratiometric O₂ Probes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4770-4773.
- (24) (a) Baldo, M. A.; Thomson, M. E.; Forrest, S. R. High-Efficiency Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Using a Phosphorescent Sensitizer. *Nature* **2000**, *403*, 750-753. (b) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304-4312.
- (25) (a) Chen, J.-L.; Wu, Y.-H.; He, L.-H.; Wen, H.-R.; Liao, J.; Hong, R. Iridium(III) Bis-tridentate Complexes with 6-(5-Trifluoromethylpyrazol-3-yl)-2,2'-

bipyridine Chelating Ligands: Synthesis, Characterization, Photophysical Properties. *Organometallics* **2010**, *29*, 2882-2891. (b) Kuei, C.-Y.; Tsai, W.-L.; Tong, B.; Jiao, M.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. Bis-Tridentate Ir(III) Complexes with Nearly Unitary RGB Phosphorescence and Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 31%. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2795-2800. (c) Kuei, C.-Y.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T. Lee, G.-H.; Chi, Y. Room temperature blue phosphorescence: a combined experimental and theoretical study on the bis-tridentate Ir(III) metal complexes. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15364-15373. (d) 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-(imidazol-2-ylidene)pyridine and 2-(Pyrazol-3-yl)-6-phenylpyridine Chelates for Efficient OLEDs. *Organometallics* **2016**, *35*, 1813-1824. (e) 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. (f) 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 Homoleptic Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors: Facile, Scaled-Up Production, and Superior Chemical Stability. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702856. (g) Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. η^1 -Arene Complexes as Intermediates in the Preparation of Molecular Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15729-15737. (h) 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**, 1800846. (i) Adamovich, V.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; 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. (j) 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. (k) Hsu, L.-Y.; Chen, D.-G.; Liu, S.-H.; Chiu, T.-Y.; Chang, C.-H.; Jen, A. K.-Y.; Chou, P.-T.; Chi, Y. Roles of Ancillary Chelates and Overall Charges of Bis-tridentate Ir(III) Phosphors for OLED Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 1084-1093. (l) Yan, J.; Zhu, Z.-L.; Lee, C.-S.; Liu, S.-H.; Chou, P.-

T.; Chi, Y. Probing Electron Excitation Characters of Carboline-Based Bis-Tridentate Ir(III) Complexes. *Molecules* **2021**, *26*, 6048. (m) Tai, W.-S.; Gnanasekaran, P.; Chen, Y.-Y.; Hung, W.-Y.; Zhou, X.; Chou, T.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; You, C.; Chi, Y. Rational Tuning of Bis-Tridentate Ir(III) Phosphors to Deep-Blue with High Efficiency and Sub-microsecond Lifetime. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15437-15447. (n) 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.

(26) 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[^]C[^]N- and C[^]N[^]C-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513-6515.

(27) 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.

(28) Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Goster, C. E.; Williams, J. A. G. Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N[^]C[^]N-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8685-8699.

(29) (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) Lee, S.; Han, W.-S. Cyclometalated Ir(III) Complexes Towards Blue-Emissive Dopant for Organic Light-Emitting Diodes: Fundamentals of Photophysics and Designing Strategies. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2396-2422. (d) Amouri, H. Luminescent Complexes of Platinum, Iridium, and Coinage Metals Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Design Structural Diversity, and Photophysics Properties. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 230-270.

(30) 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.

(31) (a) 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. (b) Fujita, D.; Sugimoto, H.; Itoh, S. C(sp²)-H Iodination by a Rhodium(III) Complex Supported by a Redox-Active Ligand Bearing Amidophenolato Moieties. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 666-669. (c) 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. (d) Schlachta, T. P.; Kühn, F. E. Cyclic Iron Tetra N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, Reactivity, and Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 2238-2277.

(32) (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. *Material 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, D.; 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 Metallocycles. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 3718-3729.

(33) (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.

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

- (35) (a) Hu, X.; Castro-Rodríguez, 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. *Organometallics* **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 Thiphenyl-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.

(36) (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172. (b) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676. (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and σ -Bond Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770-8847.

(37) Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C',N,N' -Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12286-12294.

(38) (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) 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. (e) 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 Cyclometallating and β -Diketonate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2163-2170.

(39) Adamovich, V.; Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Pseudo-Tris(Heteroleptic) Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing a Dianionic C,C',N,N' -Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11347-11363.

(40) Adamovich, V.; Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Ligand Design and Preparation, Photophysical Properties and Device Performance of an Encapsulated-Type Pseudo-Tris(heteroleptic) Iridium(III) Emitter. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 3847-3859.

(41) Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Encapsulated-Type Iridium(III) Phosphorescent Emitters with a Hexadentate Ligand of Three Different Bidentate Units. *Organometallics* **2023**, *42*, 871-875.

(42) (a) Nast, R. Coordination chemistry of metal alkynyl compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89-124. (b) Forniés, J.; Lalinde, E. Synthesis, structure and reactivity of homo- and hetero-polynuclear complexes of platinum bearing $C\equiv CR$ groups as unique bridging ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2587-2599. (c) Lang, H.; George, D. S. A.; Rheinwald, G. Bis(alkynyl) transition metal complexes, $R^1C\equiv C-[M]-C\equiv CR^2$, as organometallic chelating ligands; formation of $\mu.\eta^{1(2)}$ -alkynyl-bridged binuclear and oligonuclear complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 101-197. (d) Mathur, P.; Chatterjee, S.; Avasare, V. D. Mixed Metal Acetylide Complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 201-277. (e) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. An Overview of the Chemistry of Homo and Heteropolynuclear Platinum Complexes Containing Bridging Acetylide ($\mu-C\equiv CR$) Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 832-875. (f) Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H. Homoleptic Transition Metal Acetylides. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 241-272.

(43) McGrady, J. E.; Lovell, T.; Stranger, R.; Humphrey, M. G. Bonding of η^1 -Acetylide Ligands to Electron-Rich Ruthenium Centers: Can Electron-Withdrawing Ligands Induce Significant Metal-to-Ligand Back-Bonding? *Organometallics* **1997**, *16*, 4004-4011.

(44) (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M. In *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M.; Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 7, pp 189-248. (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Osmium-Carbon Double Bonds: Formation and Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795-840.

(45) (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. Reactions of $Ir(acac)(cyclooctene)(PCy_3)$ with H_2 , $HC\equiv CR$, $HSiR_3$, and $HSnPh_3$: The Acetylacetonato Ligand as a Stabilizer for Iridium(I), Iridium(III), and Iridium(V)

Derivatives. *Organometallics* **1996**, *15*, 823-834. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L.; Steinert, P.; Werner, H. Substitution and Oxidative Addition Reactions of the Monoolefin Complex Rh(acac)(cyclooctene)(PCy₃) Including the X-ray Structure Analyses of Rh(acac)(PCy₃)₂ and [Rh(acac){(*E*)-CH≡CHCy}(PCy₃)₂BF₄. *Organometallics* **1996**, *15*, 3436-3444. (c) Ghosh, R.; Zhang, X.; Achord, P.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. Dimerization of Alkynes Promoted by a Pincer-Ligated Iridium Complex. C–C Reductive Elimination Inhibited by Steric Crowding. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 853-866. (d) Engelman, K. L.; White, P. S.; Templeton, J. L. Sequential Coordination and Oxidative Addition of Terminal Alkynes to the Tp'PtMe Fragment. *Inorg. Chem. Acta* **2009**, *362*, 4461-4467.

(46) (a) Fernández, M. J.; Esteruelas, M. A.; Covarrubias, M.; Oro, L. A.; Apreda, M.-C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. Synthesis and Reactivity of Alkoxy(η^4 -cycloocta-1,5-diene)iridium(I) and -rhodium(I) M(OR)(cod)(PCy₃) Compounds. X-ray Crystal Structure of the Alkynyl Ir(C≡CPh)(cod)(PCy₃) Complex. *Organometallics* **1989**, *8*, 1158-1162. (b) Fernández, M. J.; Esteruelas, M. A.; Covarrubias, M.; Oro, L. A. Synthesis and Reactions of Phenylacetylide Iridium(I) and Rhodium(I) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 275-279. (c) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Oro, L. A. Oxidative Addition of HSnR₃ (R = Ph, ⁿBu) to the Square-Planar Iridium(I) Compounds Ir(XR)(TFB)(PCy₃) (XR = OMe, OEt, OⁱPr, SⁿPr) and Ir(C₂Ph)L₂(PCy₃) (L₂ = TFB, 2CO). *Organometallics* **1995**, *14*, 3486-3498. (d) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Schrickel, J. Synthesis and Characterization of the Allenylidene Compounds [Ir(diene)(C=C=CPh₂)(PR₃)BF₄] (diene = 1,5-Cyclooctadiene, PR₃ = PCy₃, PⁱPr₃): The First Mixed-Ligand Complexes of the Type [Ir(diene)L](PR₃)⁺ Containing an Unsaturated η^1 -Carbon Ligand. *Organometallics* **1997**, *16*, 796-799.

(47) Akai, N.; Ohno, K.; Aida, M. Photoinduced amino-imino tautomerism of 2-aminopyridine in a low-temperature argon matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 306-310.

(48) (a) Krinsky, J. L.; Arnold, J.; Bergman, R. G. Platinum Group Thiophenoxyimine Complexes: Syntheses and Crystallographic/Computational Studies. *Organometallics* **2007**, *26*, 897-909. (b) Kumaran, E.; How, K. T. S.; Ganguly, R.; Li, Y.; Leong, W. K. Synthesis and Reactivity of Cationic Iridium Aminocarbenes Derived from Terminal Alkynes and 2-Aminopyridines. *Organometallics* **2013**, *32*, 4149-4152. (c) Zumeta, I.; Mendicute-Fierro, C.; Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J. M.; Garralda, M. A. Acyliridium(III) Complexes with PCN Terdentate Ligands Including Imino- or

Iminium-Acyl Moieties or Formation of Hydrido from Hydroxyl. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1790-1797. (d) Buil, M. L.; Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Izquierdo, S.; Nicasio, A. I.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Preparation and Degradation of Rhodium and Iridium Diolefin Catalysts for the Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2021**, *40*, 989-1003.

(49) (a) Hsieh, C.-H.; Wu, F.-I.; Fan, C.-H.; Huang, M.-J.; Lu, K.-Y.; Chou, P.-Y.; Yang, Y.-H. O.; Wu, S.-H.; Chen, I.-C.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T.; Cheng, C.-H. Design and Synthesis of Iridium Bis(carbene) Complexes for Efficient Blue Electrophosphorescence. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9180-9187. (b) Zanoni, K. P. S.; Kariyazaki, B. K.; Ito, A.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Iha, N. Y. M. Blue-Green Iridium(III) Emitter and Comprehensive Photophysical Elucidation of Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089-4099.

(50) Haque, A.; Xu, L.; Al-Balushi, R. A.; Al-Suti, M. K.; Ilmi, R.; Guo, Z.; Khan, M. S.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R. Cyclometallated Tridentate Platinum(II) Arylacetylide Complexes: Old Wine in New Bottles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5547-5563.

(51) Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. Aromaticity as a Cornerstone of Heterocyclic Chemistry. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777-2812.

(52) (a) Blecke, J. R. Aromatic Iridacycles. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1035-1047. (b) Dalebrook, A. F.; Wright, L. J. Metallabenzenes and Metallabenzenoids. *Adv. Organomet. Chem.* **2012**, *60*, 93-177. (c) Frogley, B. J.; Wright, L. J. Fused-Ring Metallabenzenes. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 151-166. (d) Cao, X. -Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. The Chemistry of Aromatic Osmacycles. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 341-354. (e) Fernández, I.; Frenking, G.; Merino, G. Aromaticity of Metallabenzenes and Related Compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6452-6463. (f) Frogley, B. J.; Wright, L. J. Recent Advances in Metallaaromatic Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2025-2038. (g) Chen, D.; Hua, Y.; Xia, H. Metallaaromatic Chemistry: History and Development. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12994-13086.

(53) (a) Xu, H.; Huang, Z. -A.; Guo, X.; Yang, Y.; Hua, Y.; Cao, Z.; Li, S.; Xia, H. Sequential Construction Strategy for Rational Design of Luminescent Iridacycles. *Organometallics* **2015**, *34*, 4229-4237. (b) Huang, Z. -A.; Lan, Q.; Hua, Y.; Chen, Z.; Zhang, H.; Lin, Z.; Xia, H. Color-Tuning Strategy for Iridapolycycles

$[(N^{\wedge}N)Ir(C^{\wedge}C)ClPPh_3]^+$ by the Synergistic Modifications on Both the $C^{\wedge}C$ and $N^{\wedge}N$ Units. *Organometallics* **2017**, *36*, 4802-4809. (c) Hu, Y.; Dong, Y.; Sun, X.; Zuo, G.; Yin, J.; Liu, S. H. Benzo-Iridacyclopentadiene Complexes: Mechanochromism and the Effects of Counter Anions and Halogen Ligands. *Dyes and Pigments* **2018**, *156*, 260-266.

(54) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Picazo, N. R. Dissimilarity in the Chemical Behavior of Osmaoxazolium Salts and Osmaoxazoles: Two Different Aromatic Metalladiheterocycles. *Organometallics* **2021**, *40*, 4150-4162.

(55) (a) Bruce, M. I. Organometallic Chemistry of Vinylidene and Related Unsaturated Carbenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257. (b) Puerta, M. C.; Valerga, P. Ruthenium and Osmium Vinylidene Complexes and Some Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 977-1025. (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M. C-C Coupling and C-H Bond Activation Reactions of Cyclopentadienyl-Osmium Compounds: The Rich and Varied Chemistry of $Os(\eta^5-C_5H_5)Cl(P^iPr_3)_2$ and Its Major Derivatives. *Organometallics* **2005**, *24*, 3584-3613.

(56) (a) Bruce, M. I.; Swincer, A. G. Cyclopentadienyl-Ruthenium and -Osmium Chemistry. X Reactions of Vinylidene Complexes with Alcohols and Water: Syntheses of Alkoxy(alkyl)carbene, Acyl and Alkyl Complexes. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471-1483. (b) Lilga, M. A.; Ibers, J. A. Carbon Monoxide Activation by Iridium(III) Dicationic Carbonyl Complexes. *Organometallics* **1985**, *4*, 590-598. (c) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. Reactions of Cationic Vinylidene Complexes $[Fe\{=C=C(R^1)R^2\}(\eta-C_5H_5)(dppm)]^+$ [dppm = bis(diphenylphosphino)methane] with Nucleophiles: Stereoselective Synthesis and Crystal Structure of the Alkenyl Complex (*E*)- $[Fe\{C(H)=C(Me)Ph\}(\eta-C_5H_5)(dppm)]$. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *460*, C39-C43. (d) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. Five-Coordinate Complex $[RuHCl(CO)PPr^i_3]_2$ as a Precursor for the Preparation of New Cyclopentadienylruthenium Compounds Containing Unsaturated η^1 -Carbon Ligands. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423-3435. (e) Acha, F.; Garralda, M. A.; Ibarlucea, L.; Pinilla, E.; Torres, M. R. Novel Hydrido-irida- β -diketones Containing Small Molecules, CO, or Ethylene: Their Behavior in Coordinating Solvents Such as Dimethylsulfoxide or Acetonitrile. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9084-9091. (f) Ogata K.; Seta, J.; Sugawara, K.; Tsutsumi, N.; Yamamoto, Y.; Kuge, K.; Tatsumi, K. Metal-Assisted Preparation of the Alkenyl Ketone and Carbonyl Complexes from 1-alkyne and H_2O : C-C Triple Bond Cleavage of Terminal Alkyne. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1549-1558. (g) Ciganda, R.;

Garralda, M. A.; Ibarlucea, L.; Mendicute-Fierro, C.; Torralba, M. C.; Torres, M. R. Reactions of Hydrido- β -diketones with Amines or with 2-Aminopyridines: Formation of Hydrido- β -ketoimines, PCN Terdentate Ligands, and Acyl Decarbonylation. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1760-1768. (h) Zumeta, I.; Mendicute-Fierro, C.; Rodríguez-Diéguez, A.; Seco, J. M.; Garralda, M. A. On the Reactivity of Hydrido- β -diketones with 2-Aminopyridines. Formation of Acylhydrido Complexes with New PCN Terdentate Ligands. *Organometallics* **2015**, *34*, 348-354.

(57) La estructura tiene dos moléculas químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica.

(58) (a) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. Osmium-Alkenylcarbyne and -Alkenylcarbene Complexes with a Steroid Skeleton: Formation of a Testosterone Organometallic Derivative Containing the 7H-Amino Adenine Tautomer. *Organometallics* **2009**, *28*, 5691-5696. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. N-H and N-C Bond Activation of Pyrimidinic Nucleobases and Nucleosides Promoted by an Osmium Polyhydride. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975-5984. (c) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Reactions of an Osmium-Hexahydride Complex with Cytosine, Deoxycytidine, and Cytidine: The Importance of the Minor Tautomers. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522-9528.

(59) Pregosin, P. S.; Kumar, P. G. A.; Fernández, I. Pulsed Gradient Spin-Echo (PGSE) Diffusion and ^1H , ^{19}F Heteronuclear Overhauser Spectroscopy (HOESY) NMR Methods in Inorganic and Organometallic Chemistry: Something Old and Something New. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977-2998.

(60) Buil, M. L.; Eienstein, O.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N.; Tajada, M. A. Reactions of New Osmium-Dihydride Complexes with Terminal Alkynes: Metallacyclopropene versus Metal-Carbyne. Influence of the Alkyne Substituent. *Organometallics* **1999**, *18*, 4949-4959.

(61) (a) Lee, Y. H.; Park, J.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. Iridium Cyclometalates with Tethered *o*-Carboranes. Impact of Restricted Rotation of *o*-Carborane on Phosphorescence Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8018-8021. (b) Bünzli, A. M.; Pertegás, A.; Momblona, C.; Junquera-Hernández, J. M.; Constable, E. C.; Bolink, H. J., 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.

(62) (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.

(63) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. Lessons learned in tuning the optoelectronic properties of phosphorescent iridium(III) complexes. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 807-826.

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

(65) (a) Liao, J.-L.; Rajakannu, P.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Iridium(III) Complexes Bearing Tridentate Chromophoric Chelate: Phosphorescence Fine-Tuned by Phosphine and Hydride Ancillary. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 8287-8298. (b) 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.

(66) (a) Chiu, Y.-C.; Hung, J.-Y.; Chi, Y.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Yu, Y.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. En Route to High External Quantum Efficiency (~12%), Organic True-Blue-Light-Emitting Diodes Employing Novel Design of Iridium (III) Phosphors *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2221-2225. (b) Wang, J.; Bai, F.-Q.; Xia, B.-H.; Zhang, H.-X. Efficient Blue-Emitting Ir(III) Complexes with Phosphine Carbanion-Based Ancillary Ligand: A DFT Study. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 11689-11695. (c) Park, S. W.; Kim-Y. S. Theoretical Study of New Blue Iridium Complexes Comprising a Bipyridine Derivative and Various Ancillary Ligands. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, 14, 5313-5316. (d) Alam, P.; Das, P.; Climent, C.; Karanam, M.; Casanova, D.; Choudhury, A. R.; Alemany, P.; Jana, N. R.; Laskar, I. R. Facile tuning of the aggregation-induced emission wavelength in a common framework of a

cyclometalated iridium(III) complex: micellar encapsulated probe in cellular imaging. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5615-5628. (e) Martir, D. R.; Bansal, A. K.; Di Mascio, V.; Cordes, D. B.; Henwood, A. F.; Slawin, A. M. Z.; Kamer, P. C. J.; Martínez-Sarti, L.; Pertegás, A.; Bolink, H. J.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. Enhancing the photoluminescence quantum yields of blue-emitting cationic iridium(III) complexes bearing bisphosphine ligands. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, 3, 218-235. (f) Li, G.-N.; Dou, S.-B.; Zheng, T.; Chen, X.-Q.; Yang, X.-H.; Wang, S.; Sun, W.; Chen, G.-Y.; Mo, Z.-R.; Niu, Z.-G. Orange-Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing Bisphosphine Ligands: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties, and DFT Calculations. *Organometallics* **2018**, 37, 78-86. (g) Shang, X.; Han, D.; Zhao, L. Theoretical insight into the photophysical properties of six phosphorescent heteroleptic iridium(III) complexes with different monodentate ligands. *Polyhedron* **2019**, 157, 131-135. (h) Yao, C.; Li, B.; Jin, Y.; Li, H.; Yang, X.; Sun, Y.; Zhou, G.; Jiao, B. Ir^{III}(C^N)₂(P-donor ligand)Cl-type complexes bearing functional groups and showing aggregation-induced phosphorescence emission (AIPE) behavior for highly efficient OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 12330-12341.

(67) (a) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322-5363. (b) 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.

(68) (a) Teegardin, K.; Day, J. I.; Chan, J.; Weaver, J. Advances in Photocatalysis: A Microreview of Visible Light Mediated Ruthenium and Iridium Catalyzed Organic Transformations. *Org. Process. Res. Dev.* **2016**, 20, 1156-1163. (b) Bevernaegie, R.; Wehlin, S. A. M.; Elias, B.; Troian-Gautier, L. A Roadmap Towards Visible Light Mediated Electron Transfer Chemistry with Iridium(III) Complexes. *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 217-234. (c) Wu, Y.; Kim, D.; Teets, T. S. Photophysical Properties and Redox Potentials of Photosensitizers for Organic Photoredox Transformations. *Synlett* **2022**, 33, 1154-1179.

(69) (a) Zuo, Z.; MacMillan, D. W. C. Decarboxylative Arylation of α -Amino Acids via Photoredox Catalysis: A One-Step Conversion of Biomass to Drug

Pharmacophore. *J Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5257-5260. (b) Moreno-Cabrerizo, C.; Ortega-Martínez, A.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Nájera, C.; Sansano, J. M. Deacylative Alkylation vs. Photoredox Catalysis in the Synthesis of 3,3'-Bioxindoles. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3101-3109.

(70) Holmberg-Douglas, N.; Nicewicz, D. A. Photoredox-Catalyzed C–H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1925-2016.

(71) McNally, A.; Prier, C. K.; MacMillan, D. W. C. Discovery of an α -Amino C–H Arylation Reaction Using the Strategy of Accelerated Serendipity. *Science* **2011**, *334*, 1114-1117.

(72) Walker, M. M.; Koronkiewicz, B.; Chen, S.; Houk, K. N.; Mayer, J. M.; Ellman, J. A. Highly Diastereoselective Functionalization of Piperidines by Photoredox-Catalyzed α -Amino C–H Arylation and Epimerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8194-8202.

(73) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Homogeneous catalysis with polyhydride complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9717-9758.

(74) (a) Werner, H.; Schulz, M.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. $\text{IrCl}_2\text{H}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ as catalyst precursor for the reduction of unsaturated substrates. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 261-265. (b) 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. (c) Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Vélez, A. Osmium- and Iridium-Promoted C–H Bond Activation of 2,2'-Bipyridines and Related Heterocycles: Kinetic and Thermodynamic Preferences. *Organometallics* **2020**, *39*, 2102-2115. (d) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Nicasio, A.; Oñate, E. N–H and C–H Bond Activations of an Isoindoline Promoted by Iridium- and Osmium-Polyhydride Complexes: A Noninnocent Bridge Ligand for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2020**, *39*, 2719-2731. (e) Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; Galbán, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A.; Vidal, J. C. Electronic Communication in Binuclear Osmium- and Iridium-Polyhydrides. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2783-2796.

(75) (a) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*; Kluwer: New York, 2001 (b) Kubas, G. J. Metal-dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatt-Duncanson model for metal-olefin π bonding. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 37-68.

(76) (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. Stoichiometric and Catalytic Deuteration of Pyridine and Methylpyridines by H/D Exchange with Benzene- d_6 Promoted by an Unsaturated Osmium Tetrahydride Species. *Organometallics* **2009**, 28, 3700-3709. (b) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Macgregor, S. A.; Poblador-Bahamond, A. I. Mechanisms of C-H bond activation: rich synergy between computation and experiment. *Dalton Trans.*, **2009**, 5820-5831. (c) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C-H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 749-823. (d) Xue, X.-S.; Ji, P.; Zhou, B.; Cheng, J.-P. The Essential Role of Bond Energetics in C-H Activation/Functionalization. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8622-8648.

(77) (a) Esteruelas, M. A.; Oliván, M. C-H Activation Coupling Reactions. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook*, 3rd ed.; Cornils, B., Herrmann, W. A., Beller, M., Paciello, R., Eds.; Wiley: 2017; Chapter 23, pp 1307-1332. (b) 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.

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

(79) (a) Rouquet, G.; Chatani, N. Catalytic Functionalization of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds by Using Bidentate Directing Groups. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11726-11743. (b) De Sarkar, S.; Liu, W.; Kozhushkov, S. I.; Ackermann, L. Weakly Coordinating Directing Groups for Ruthenium(II)-Catalyzed C-H Activation. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1461-1479 (c) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Murai, S. Chelation-

Assisted Regioselective Catalytic Functionalization of C–H, C–O, C–N and C–F Bonds. *Synlett* **2014**, 25, 2390-2414.

(80) (a) Butschke, B.; Schwarz, H. “Rollover” Cyclometalation – early history, recent developments, mechanistic insights and application aspects. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 308-326. (b) Leist, M.; Kerner, C.; Ghoochany, L. T.; Farsadpour, S.; Fizia, A.; Neu, J. P.; Schön, F.; Sun, Y.; Oelkers, B.; Lang, J.; Menges, F.; Niedner-Schatteburg, G.; Salih, K. S. M.; Thiel, W. R. Roll-over cyclometalation: A versatile tool to enhance the catalytic activity of transition metal complexes. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 863, 30-43.

(81) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Preparation of Phosphorescent Osmium(IV) Complexes with N,N',C and C,N,C'-Pincer Ligands. *Organometallics* **2017**, 36, 1848-1859.

(82) Esteruelas, M. A.; Moreno-Blázquez, S.; Oliván, M.; Oñate, E. Competition between N,C,N-Pincer and N,N-Chelate Ligands in Platinum(II). *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 10152-10170.

(83) Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K. The Photophysics of Photoredox Catalysis: A Roadmap for Catalyst Design. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5803-5820.

(84) Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Encinas, S.; Barigelletti, F. A family of luminescent coordination compounds: iridium(III) polyimine complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 385-391.

(85) Jones, W. E., Jr.; Fox, M. A. Determination of Excited-State Redox Potentials by Phase-Modulated Voltammetry. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5095-5099.

(86) Roth, H. G.; Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry. *Synlett* **2016**, 27, 714-723.

(87) Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33-38. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.

(88) SHELXL-1016/6. Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.

(89) (a) Lee, C.; Yangm 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.

(90) Grimme, S.; Anthony, 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.

(91) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Peterson, 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**.

(92) 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.

(93) 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-Potentials Basis Sets of the Transition Metals SC-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.

- (94) (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.
- (95) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Thrular, 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.
- (96) 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

**Espectros RMN de los compuestos 3-13 y
datos fotofísicos y electroquímicos de los
complejos 11-13**

ESPECTROS RMN DE LOS COMPUESTOS 3-13

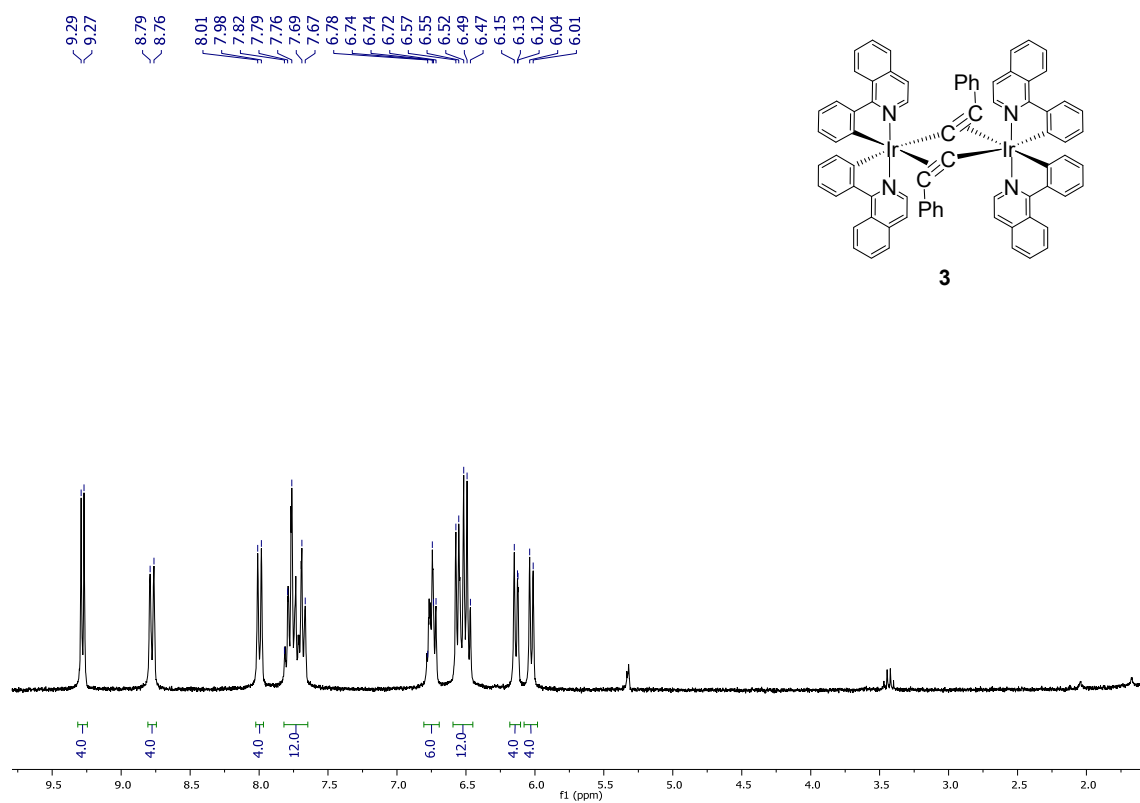


Figura AI.1. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD₂Cl₃, 298 K) del complejo **3**.

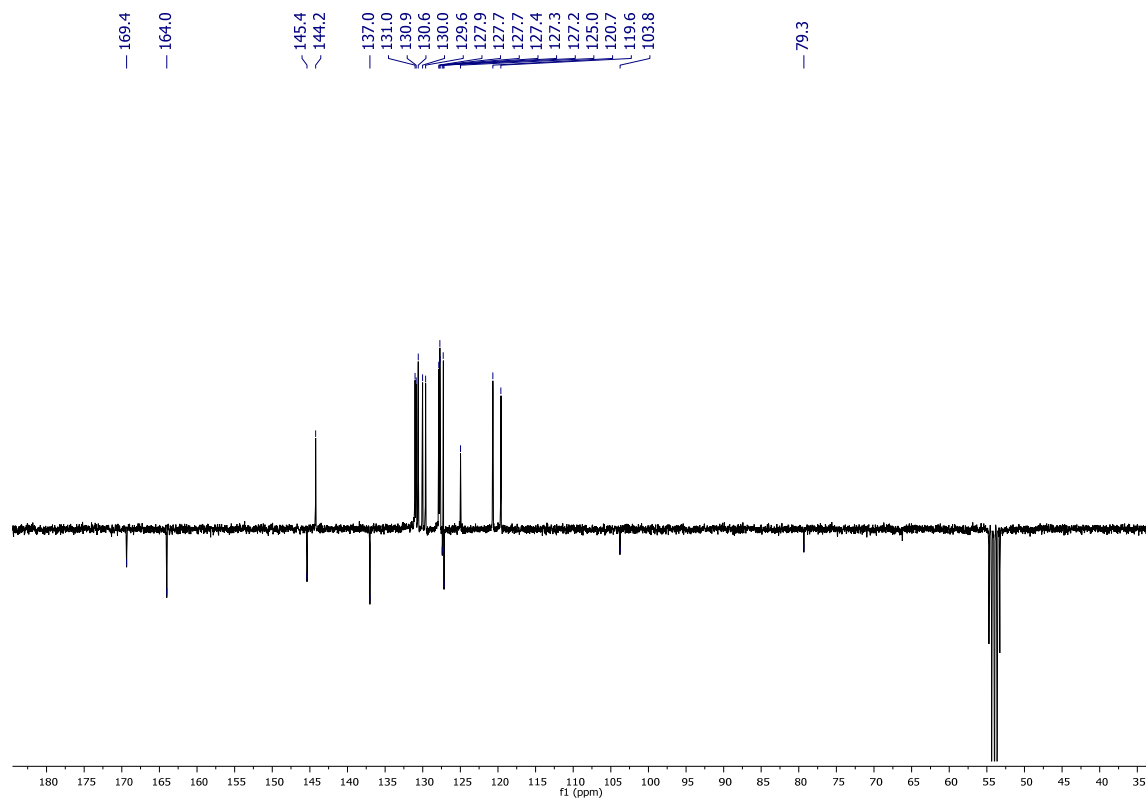


Figura AI.2. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **3**.

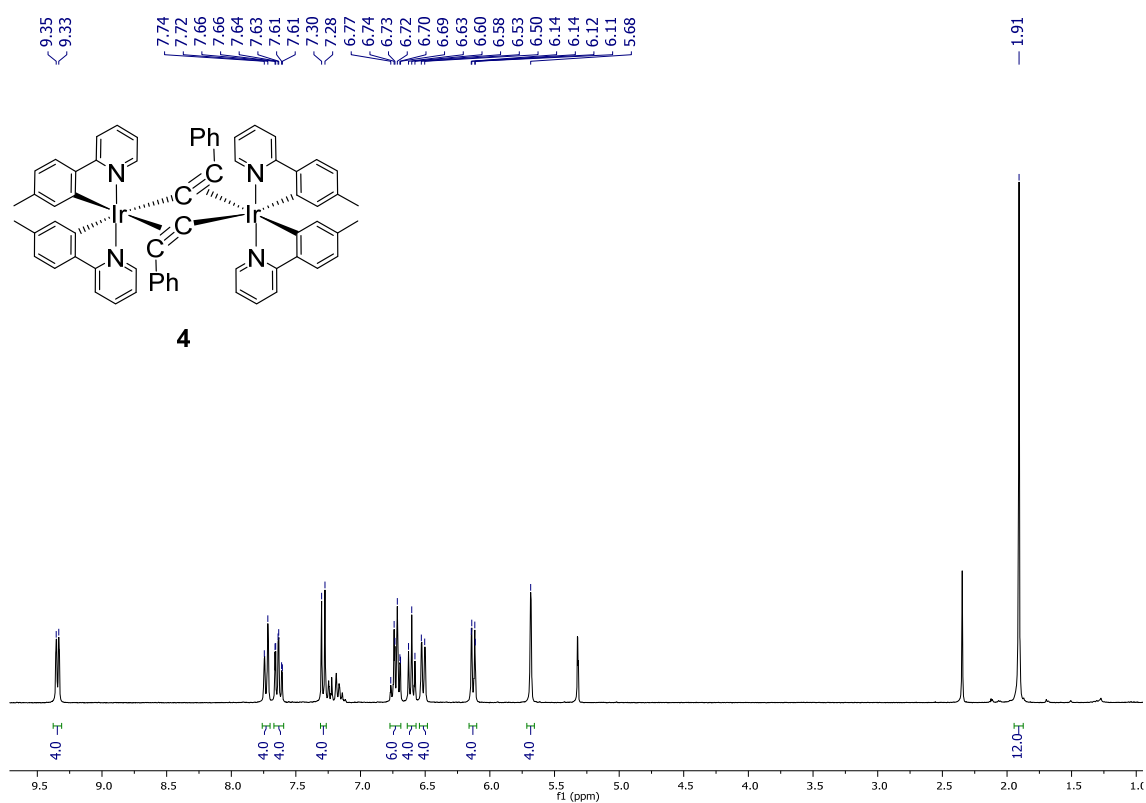


Figura AI.3. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_3 , 298 K) del complejo **4**.

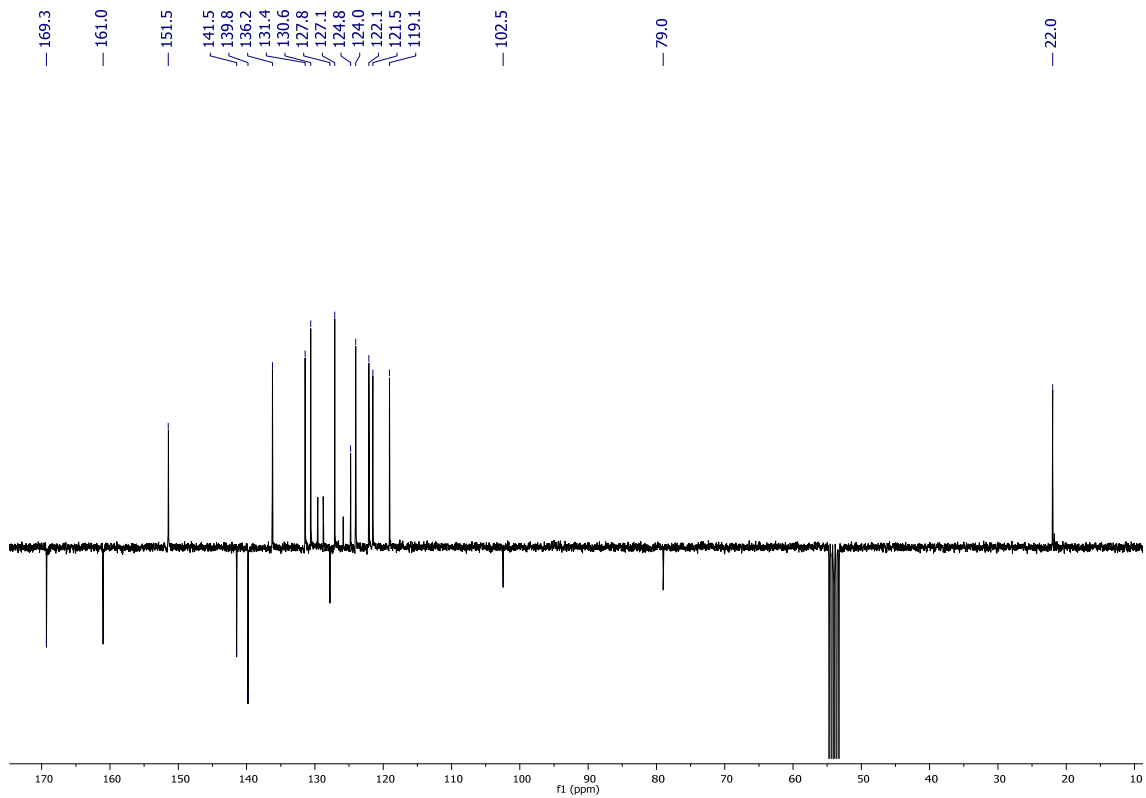


Figura AI.4. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **4**.

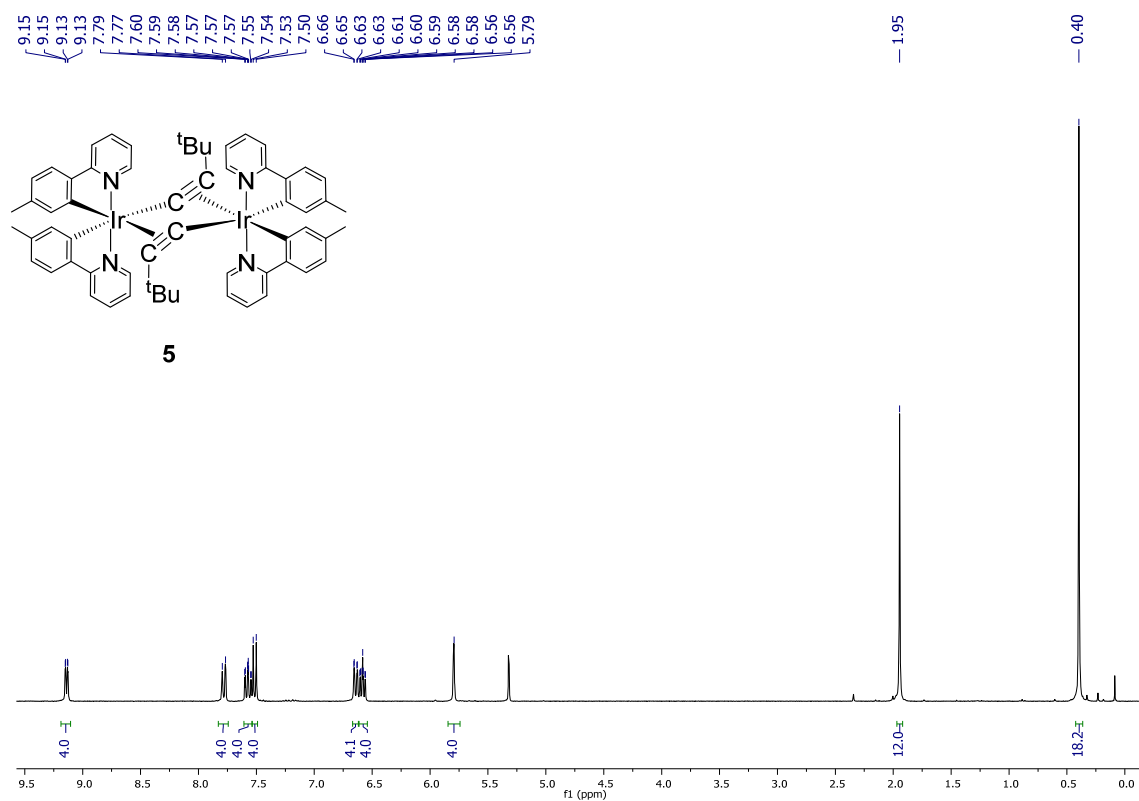


Figura AI.5. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD₂Cl₃, 298 K) del complejo **5**.

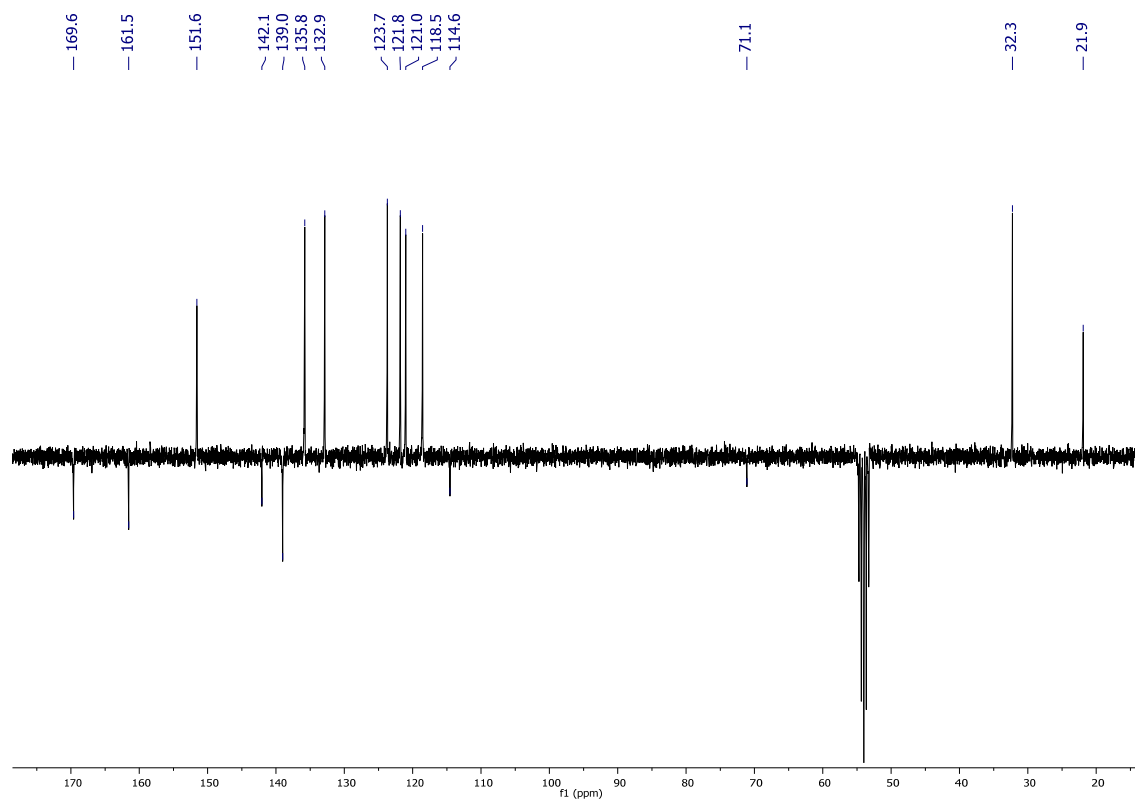


Figura AI.6. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **5**.

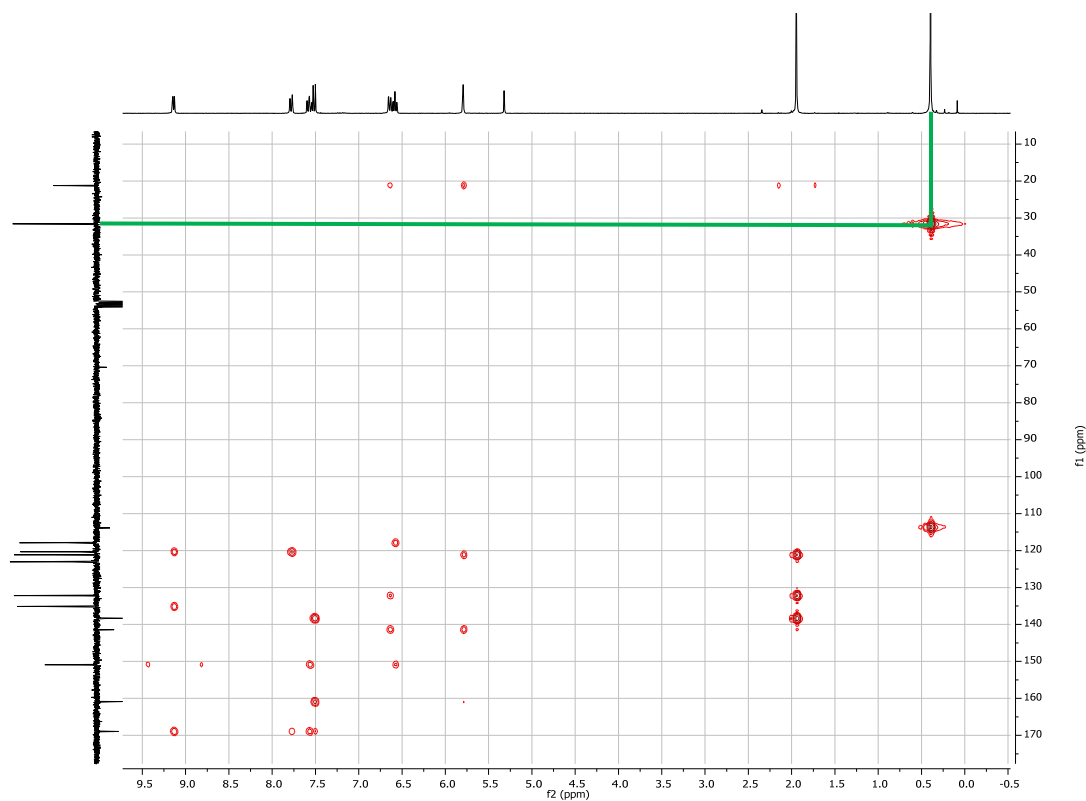


Figura AI.7. Espectro RMN de HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **5**.

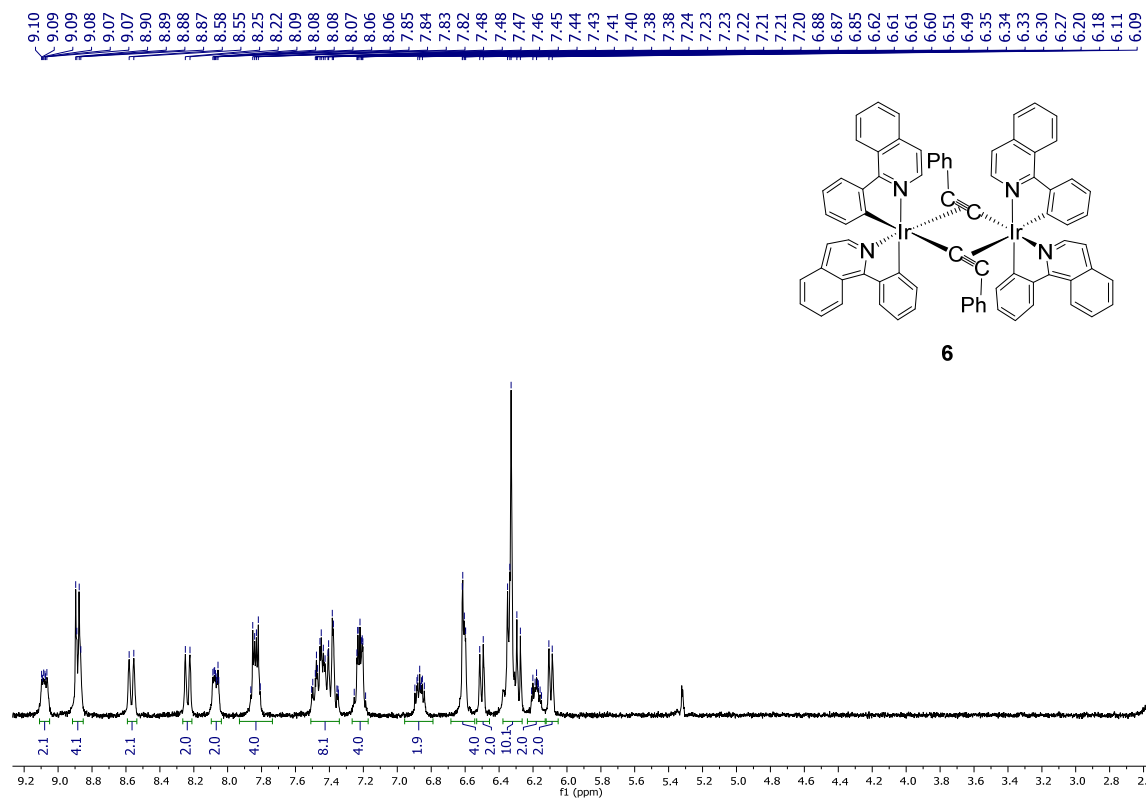


Figura AI.8. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **6**.

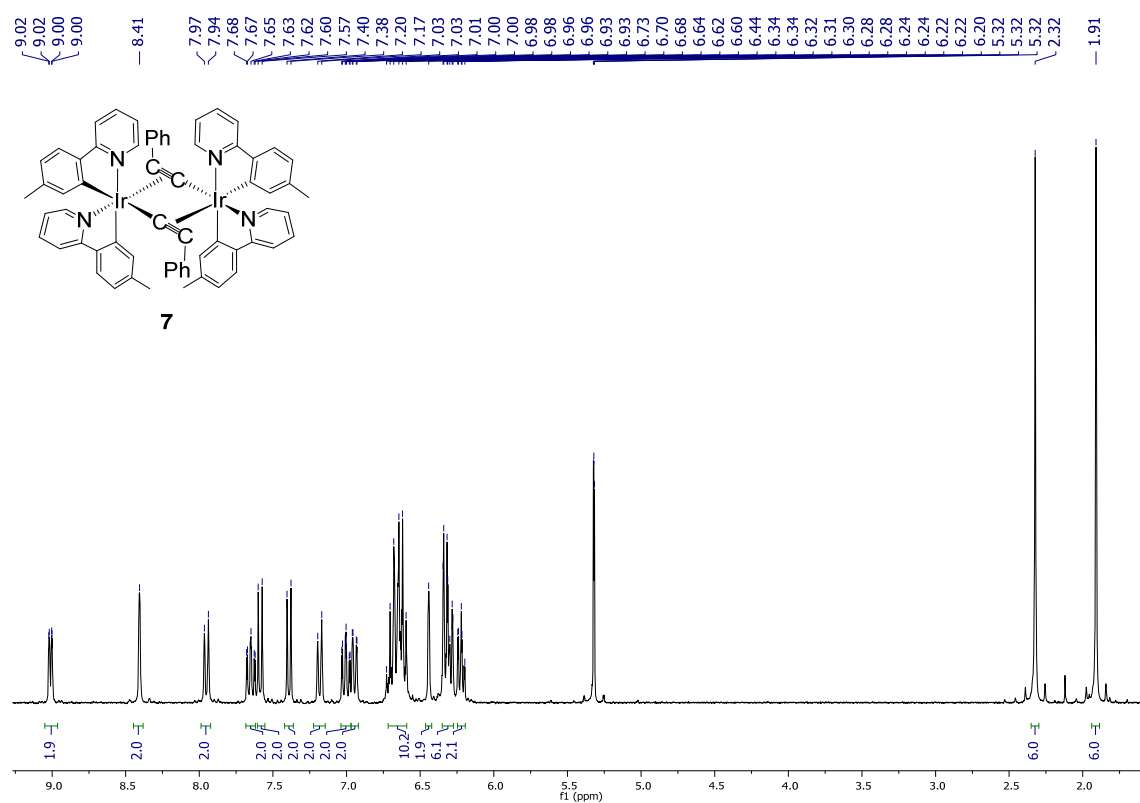


Figura AI.9. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD₂Cl₃, 298 K) del complejo **7**.

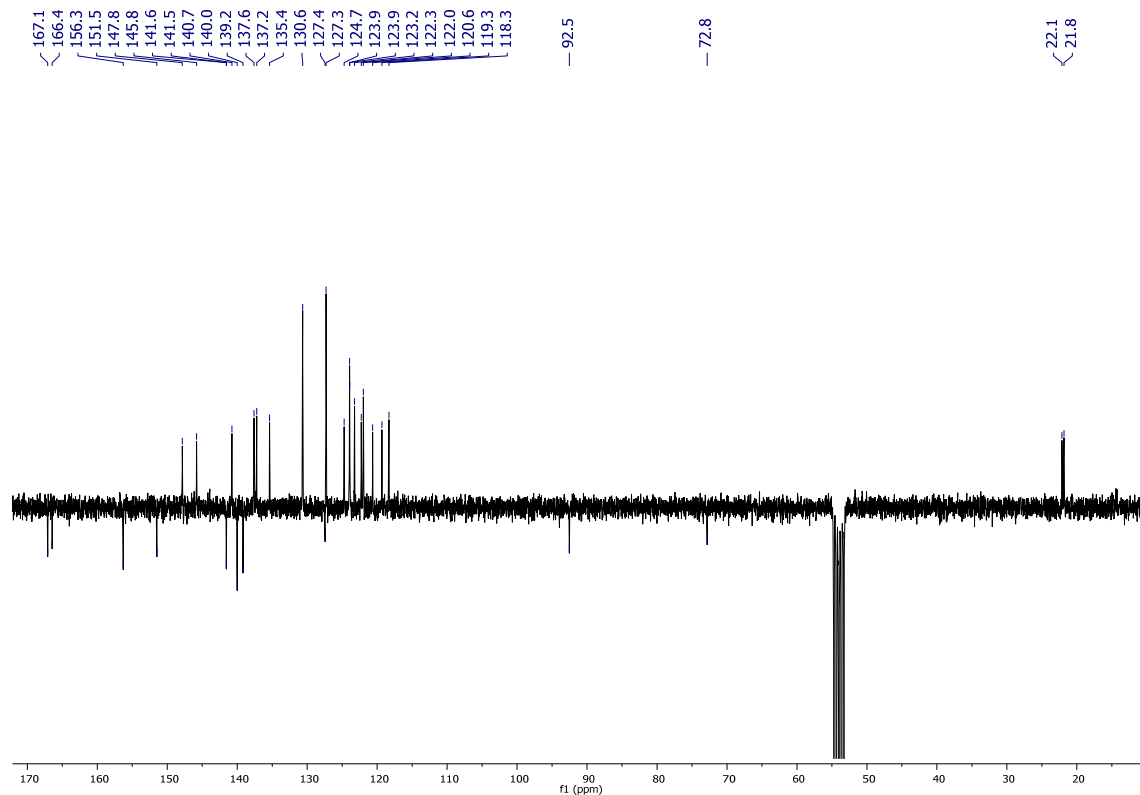


Figura AI.10. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **7**.

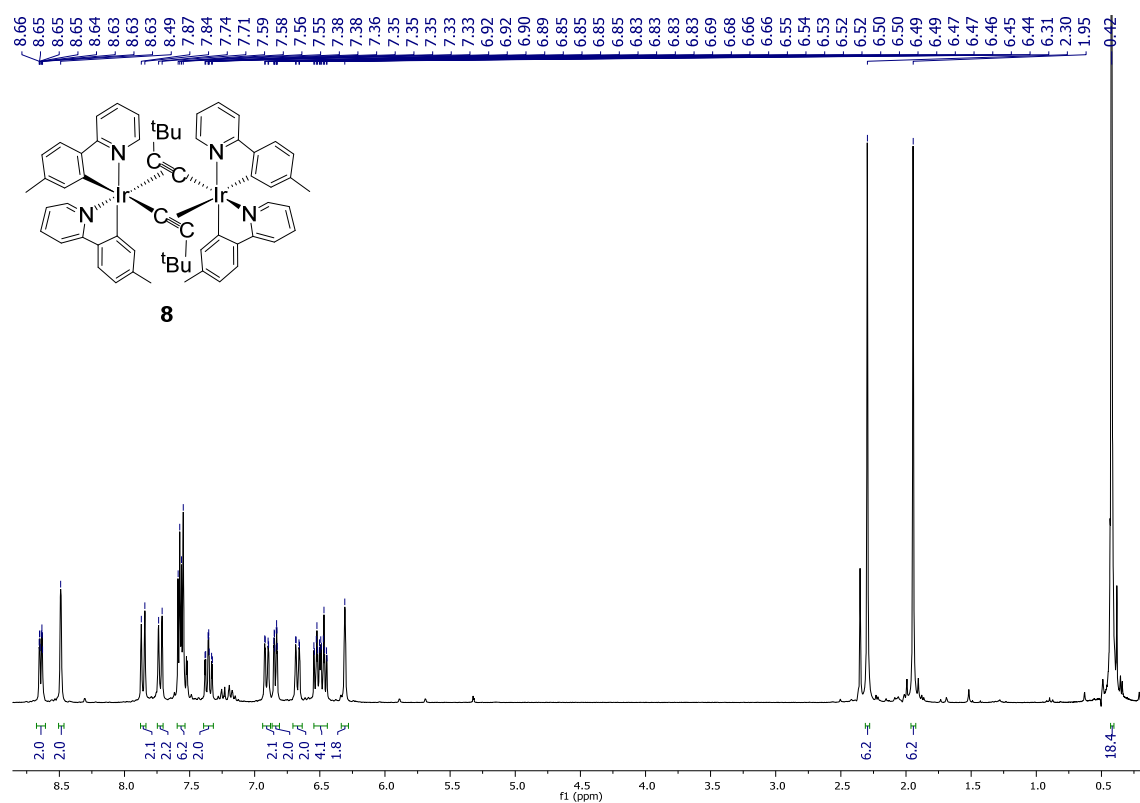


Figura AI.11. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_3 , 298 K) del complejo **8**.

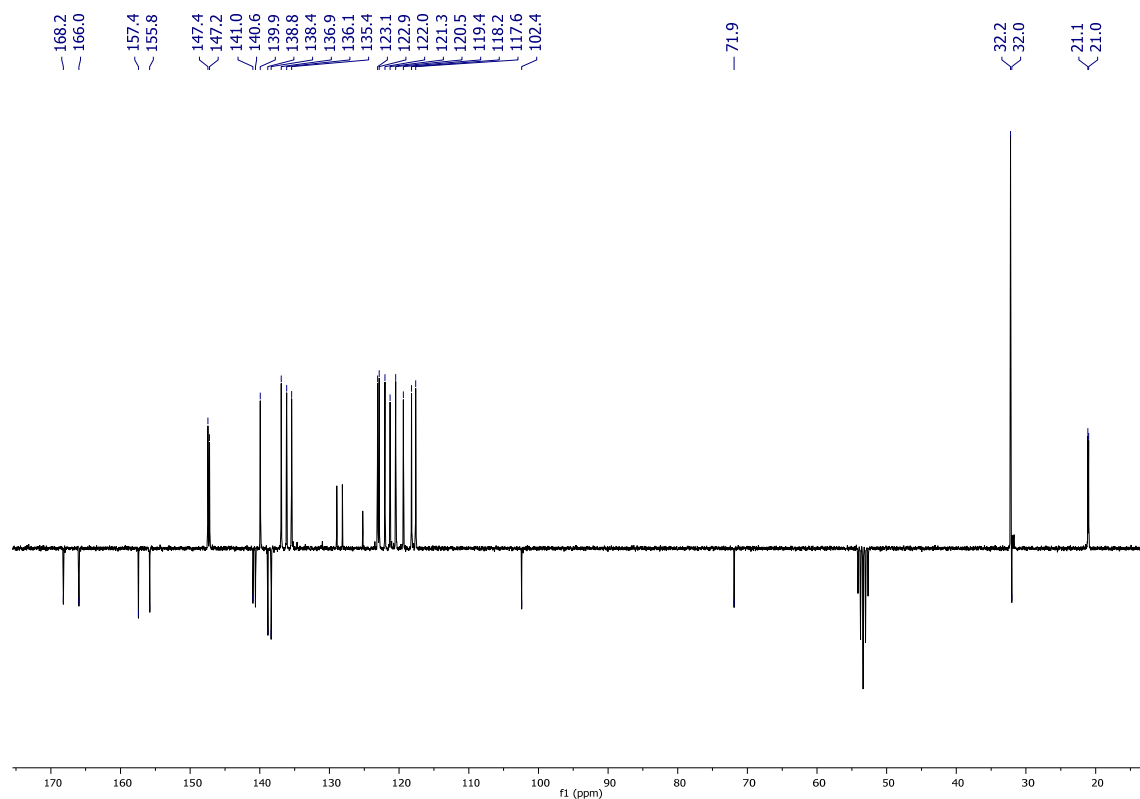


Figura AI.12. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **8**.

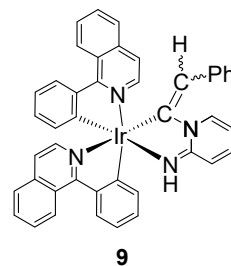


Figura AI.13. Espectro RMN de ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **9**.

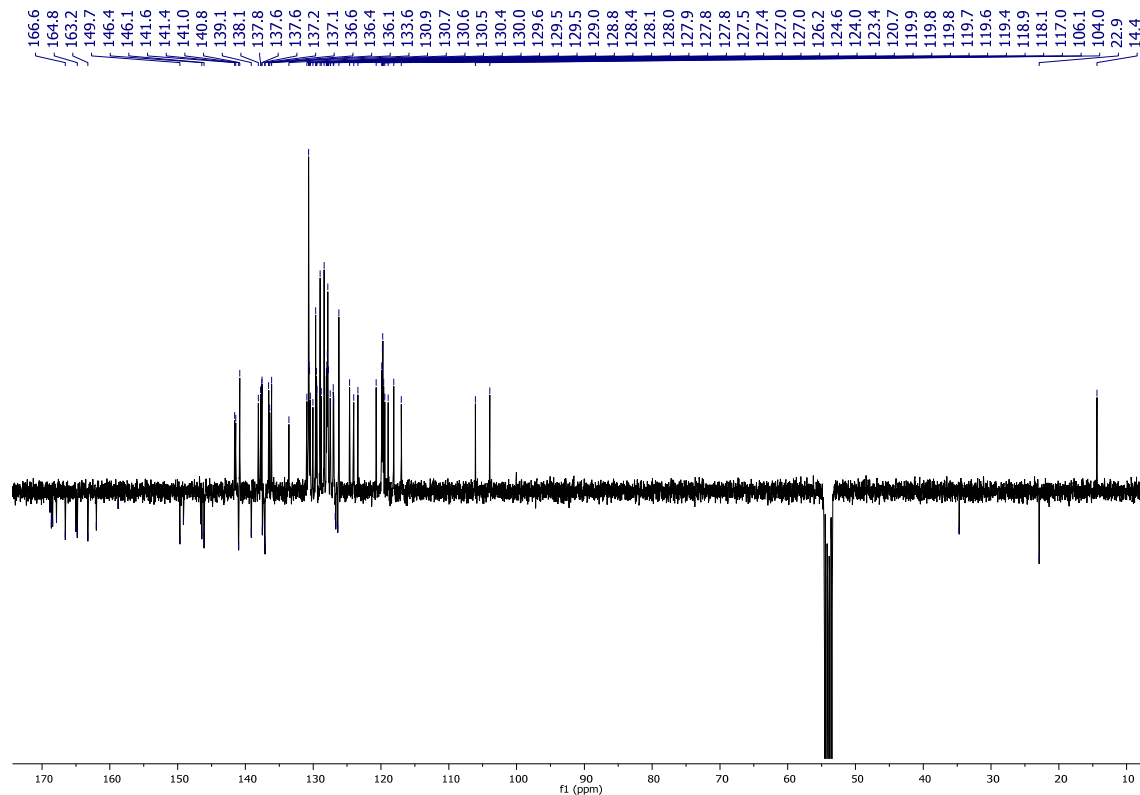


Figura AI.14. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **9**.



Figura AI.15. Espectro RMN de HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **9**.

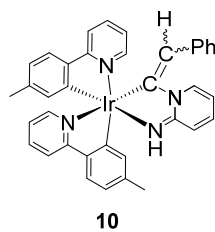


Figura AI.16. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **10**.

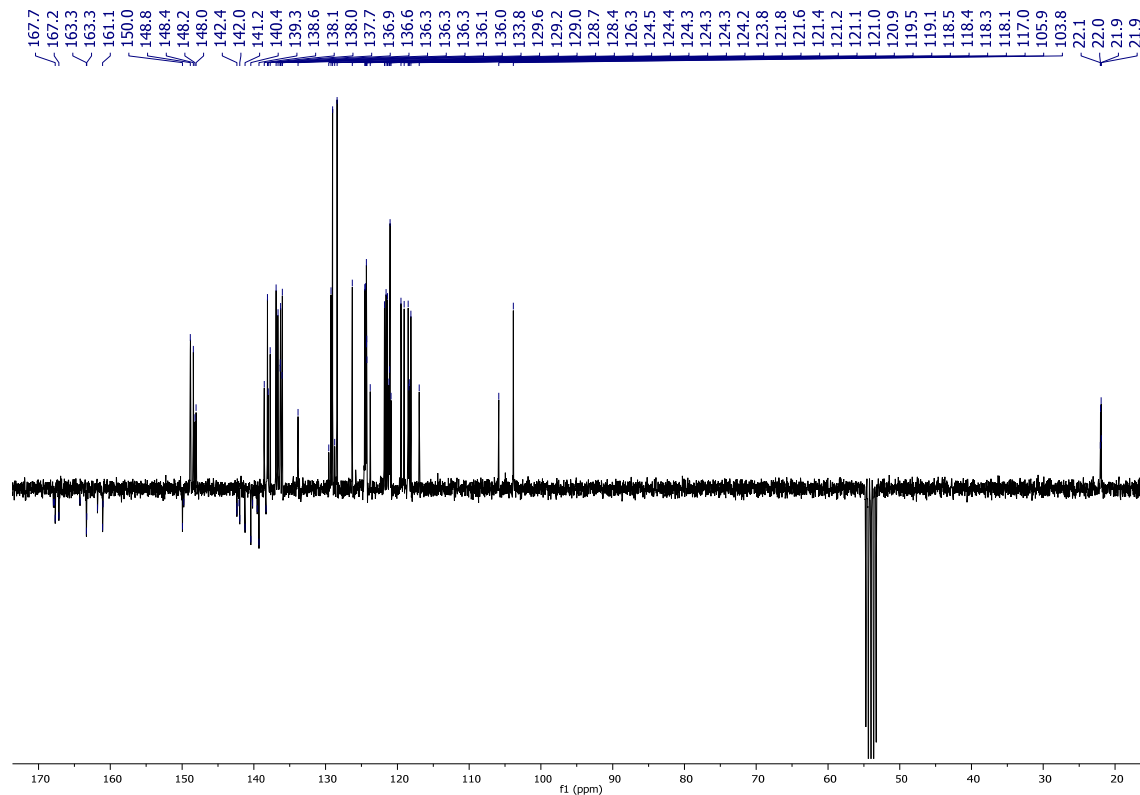


Figura AI.17. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **10**.

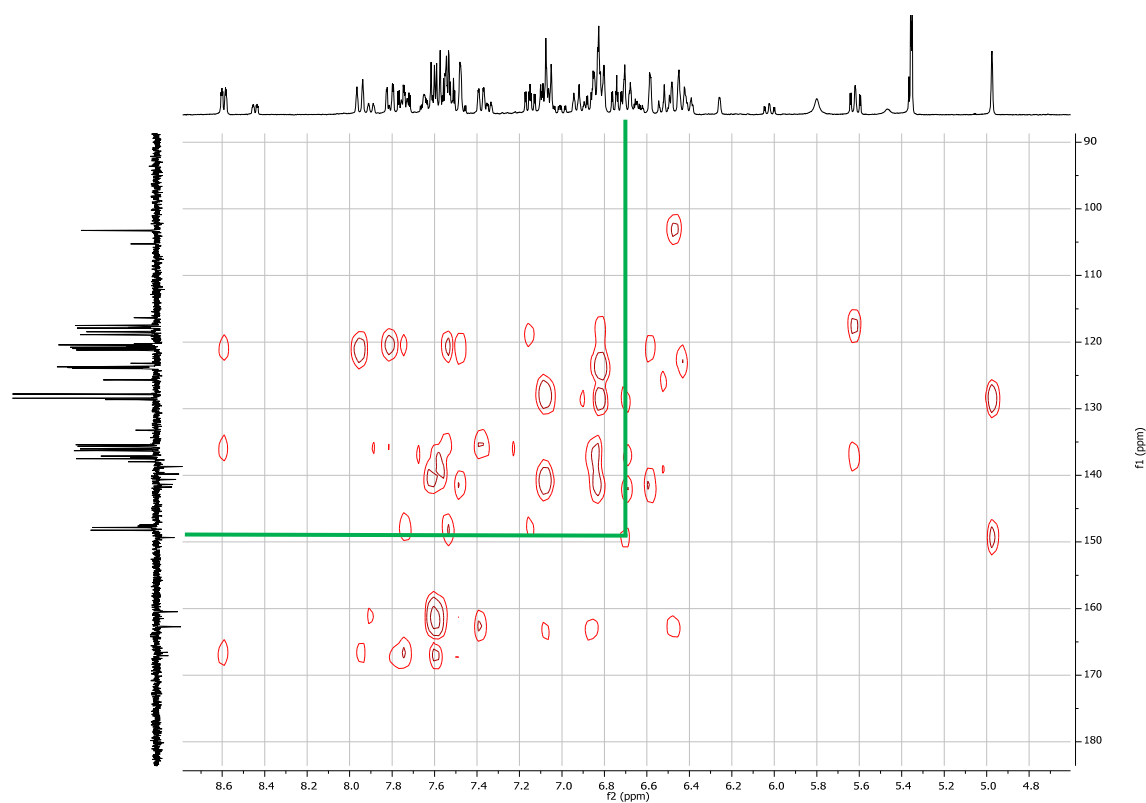


Figura AI.18. Espectro RMN de HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **10**.

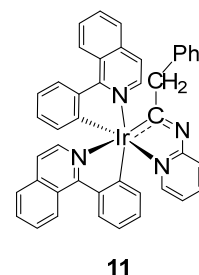


Figura AI.19. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **11**.

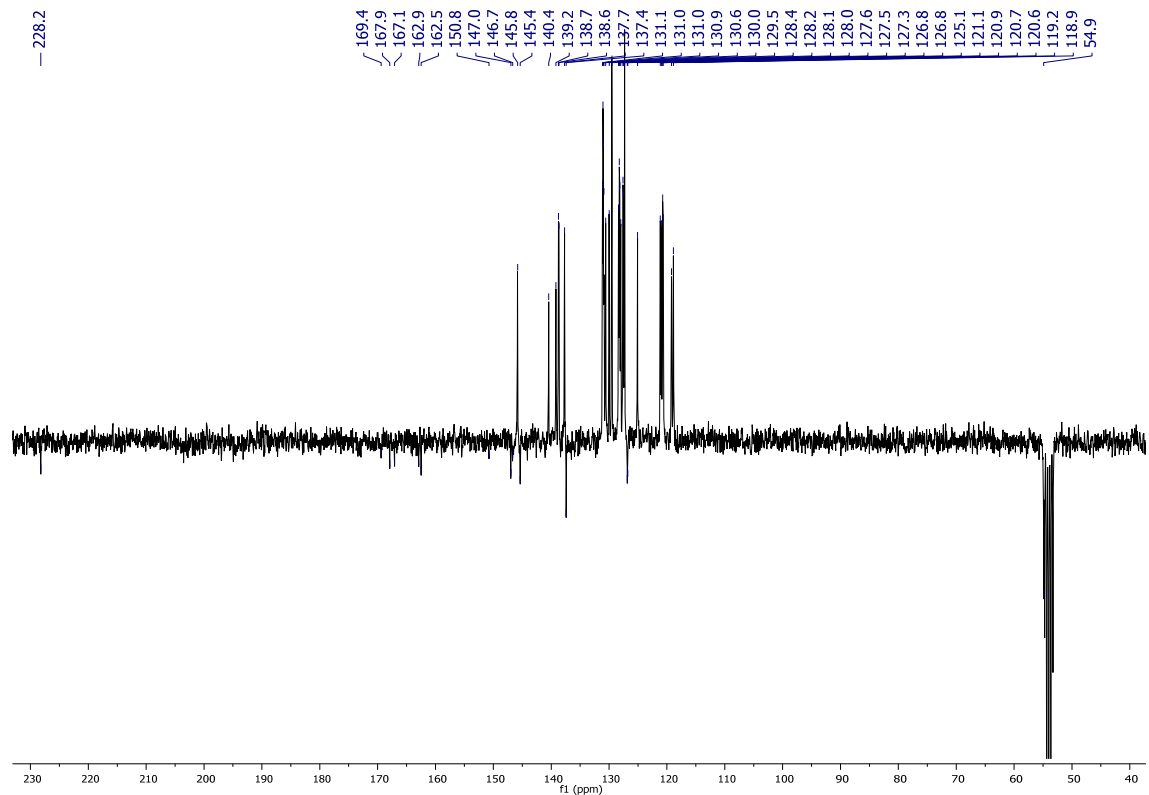


Figura AI.20. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **11**.

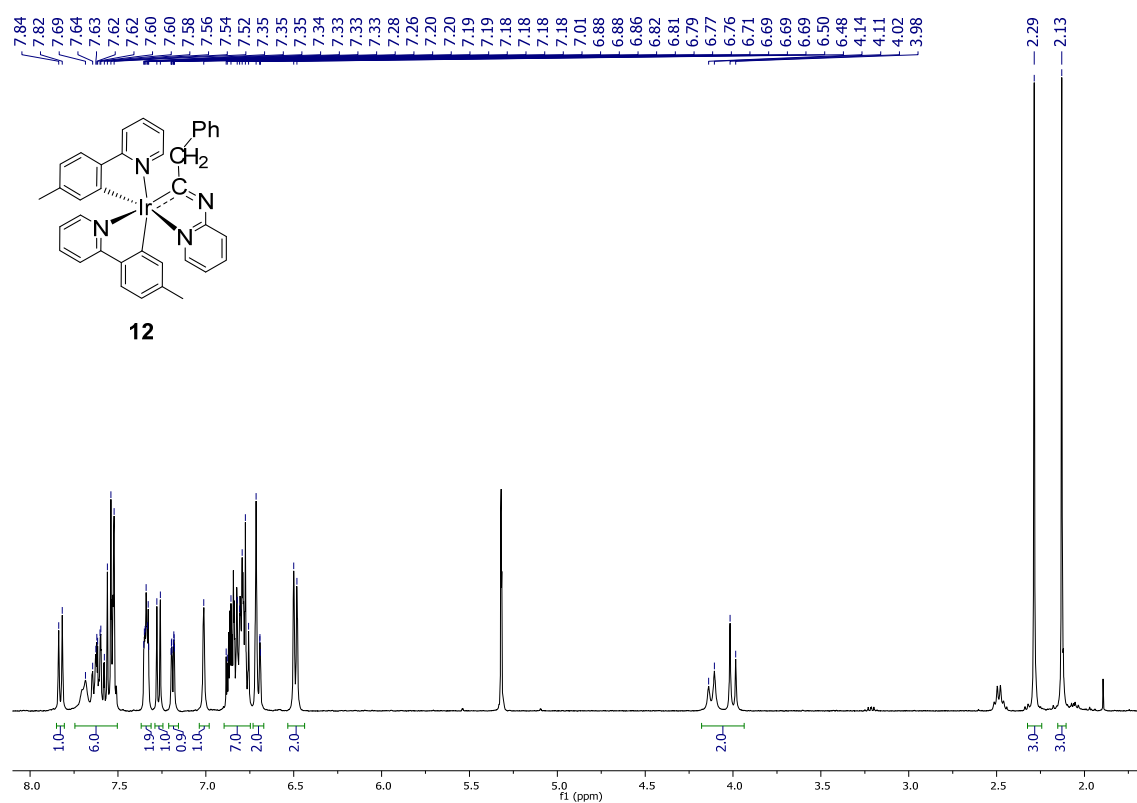


Figura AI.21. Espectro RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_3 , 298 K) del complejo **12**.

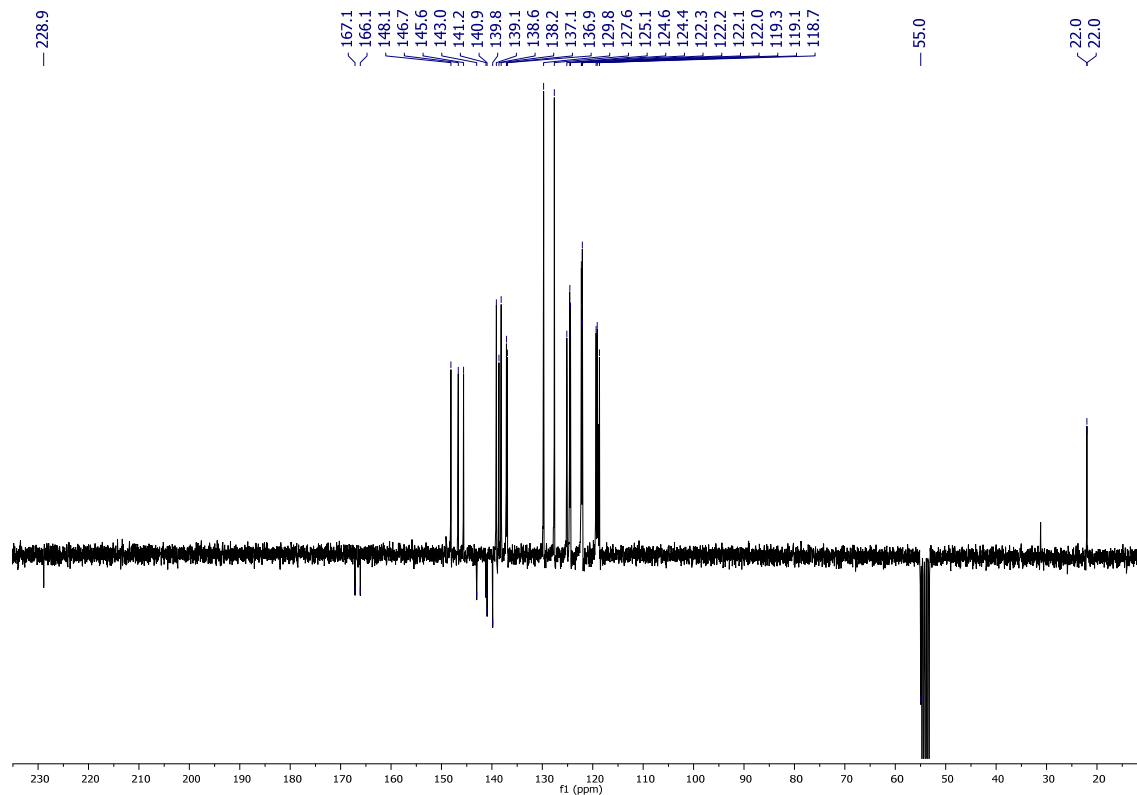


Figura AI.22. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **12**.



Figura AI.23. Espectro RMN de HMBC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 12.

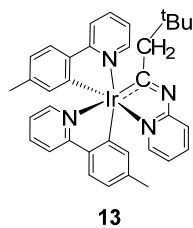


Figura AI.25. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **13**.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 11-13

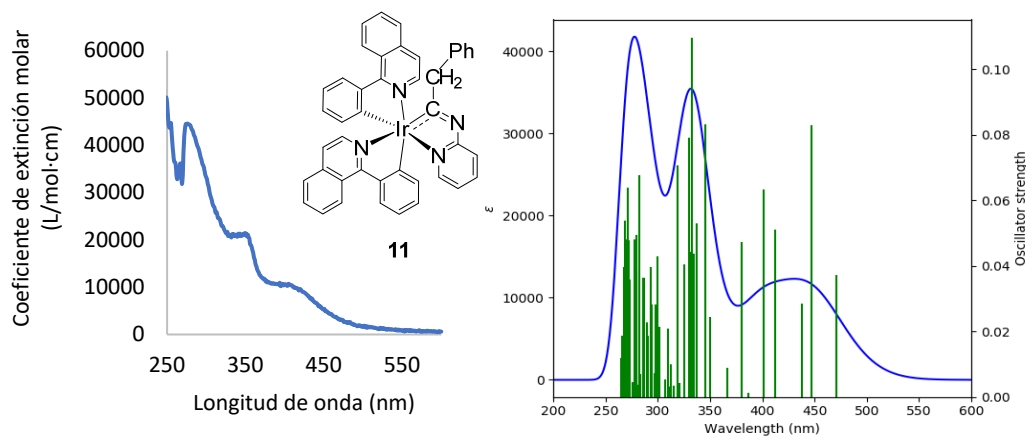


Figura AI.26. Espectro de absorción del complejo **11** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

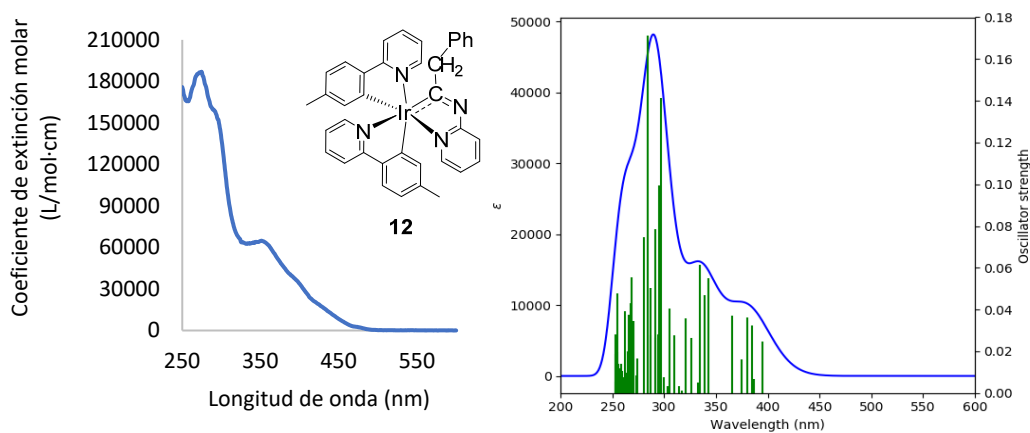


Figura AI.27. Espectro de absorción del complejo **12** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

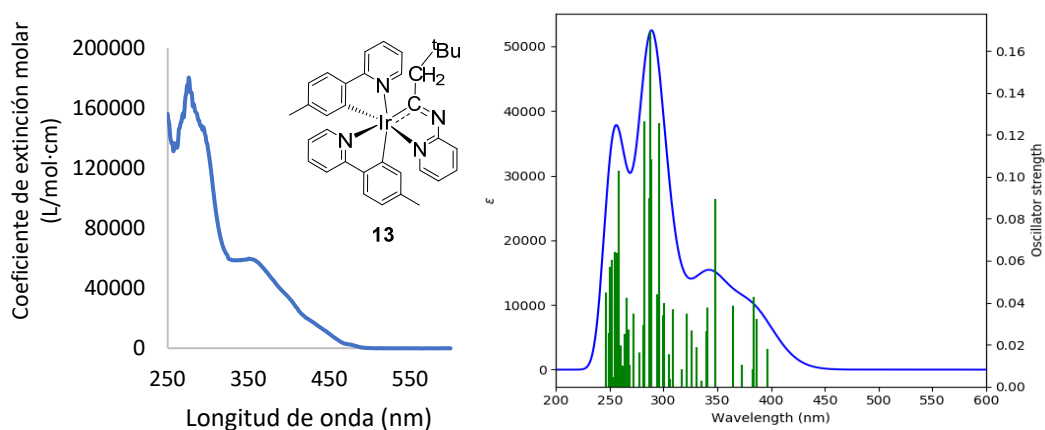


Figura AI.28. Espectro de absorción del complejo **13** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV/VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 11-13

En las tablas AI.1-AI.3 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 **11** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
554	0	T-A	H-4->LUMO (10%), HOMO->LUMO (59%)	H-3->L+1 (9%), H-2->L+1 (8%), H-1->L+1 (5%)
471	0.0373	S-A	HOMO->LUMO (95%)	H-1->LUMO (2%)
447	0.0828	S-A	H-1->LUMO (66%), HOMO->L+1 (30%)	-
401	0.0634	S-A	H-2->LUMO (88%)	H-2->L+1 (4%), H-1->L+1 (3%)
345	0.0831	S-A	H-4->LUMO (87%)	H-5->LUMO (6%)
333	0.1097	S-A	H-3->L+1 (56%), H-2->L+2 (22%)	H-2->L+1 (3%), HOMO->L+3 (8%)
318	0.0706	S-A	H-6->LUMO (12%), H-5->L+1 (38%), H-1->L+3 (14%), HOMO->L+4 (16%)	H-4->L+1 (5%), HOMO->L+3 (4%)
283	0.0678	S-A	H-2->L+5 (64%)	H-11->LUMO (3%), H-10->L+1 (3%), H-9->L+1 (2%), H-4->L+2 (2%), HOMO->L+6 (9%)
272	0.0638	S-A	H-13->LUMO (34%), H-10->L+1 (10%), H-3->L+3 (20%)	H-12->L+1 (4%), H-11->L+1 (4%), H-1->L+6 (6%), H-1->L+7 (2%), HOMO->L+6 (7%)
268	0.0538	S-A	H-6->L+2 (74%), H-5->L+2 (15%)	-

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

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
452	0	T-A	HOMO->LUMO (37%), HOMO->L+1 (26%)	H-3->LUMO (4%), H-3->L+1 (6%), H-2->L+1 (3%), H-1->L+1 (5%), HOMO->L+2 (4%)
395	0.0245	S-A	HOMO->LUMO (85%)	H-1->LUMO (8%), HOMO->L+2 (4%)
381	0.0364	S-A	H-1->LUMO (54%), H-1->L+2 (13%), HOMO->L+1 (19%)	H-1->L+1 (3%), HOMO->LUMO (5%)
365	0.0371	S-A	H-1->L+1 (71%), HOMO->L+1 (13%)	H-1->L+2 (6%), HOMO->L+3 (2%)
343	0.055	S-A	H-2->LUMO (84%)	H-1->L+2 (6%), HOMO->L+3 (2%)
335	0.0613	S-A	H-2->L+1 (72%), H-2->L+2 (16%)	HOMO->L+3 (2%)
297	0.1414	S-A	H-3->L+1 (66%), H-2->L+3 (12%)	H-5->LUMO (4%), H-3->L+2 (3%), H-2->L+4 (8%)
284	0.1714	S-A	H-2->L+4 (67%)	H-5->L+1 (7%), H-4->LUMO (3%), H-3->L+1 (4%), H-2->L+5 (3%)
262	0.394	S-A	H-3->L+4 (71%)	H-8->LUMO (3%), H-8->L+1 (3%), H-6->L+1 (3%), H-4->L+4 (3%), HOMO->L+8 (2%)

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

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
450	0	T-A	H-1->LUMO (22%), H-1->L+1 (12%), HOMO->LUMO (36%)	H-5->LUMO (3%), H-3->LUMO (5%), H-3->L+1 (3%), H-2->LUMO (2%), H-2->L+1 (2%)
397	0.0181	S-A	HOMO->LUMO (95%)	-
384	0.0428	S-A	H-1->LUMO (70%), HOMO->L+1 (20%)	H-1->L+2 (3%), HOMO->L+2 (4%)
365	0.0385	S-A	H-1->L+1 (83%)	H-2->L+2 (2%), H-1->L+2 (9%)
348	0.0896	S-A	H-2->LUMO (86%)	H-2->L+1 (2%), H-2->L+2 (2%), H-1->L+3 (2%)
309	0.037	S-A	H-2->L+3 (36%), HOMO->L+5 (47%)	H-3->LUMO (7%), H-2->L+2 (4%)
296	0.1255	S-A	H-5->LUMO (43%), H-4->LUMO (12%), H-2->L+4 (31%)	H-3->L+1 (3%)
288	0.1694	S-A	H-5->L+1 (62%), H-2->L+4 (11%)	H-5->LUMO (3%), H-4->L+1 (9%), H-4->L+3 (3%)
282	0.1265	S-A	H-5->L+2 (15%), H-3->L+2 (17%), H-2->L+5 (56%)	H-2->L+4 (3%)
259	0.1028	S-A	H-8->LUMO (11%), H-7->L+1 (28%), H-4->L+4 (21%)	H-8->L+1 (4%), H-6->LUMO (5%), H-6->L+2 (6%), H-3->L+4 (8%), HOMO->L+8 (3%)

ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 11-13

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad (%) de los complejos **11-13** se muestran en las tablas AI.4-AI.6, mientras que en las figuras AI.4-AI.6 se recopilan los orbitales moleculares de los mismos.

Tabla AI.4. Composición de los orbitales moleculares del complejo **11**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-isoqui (1)	Ph-isoqui (2)	Metalaciclo
L+9	0.23	66	8	4	21
L+8	0.13	14	1	16	69
L+7	-0.10	2	33	61	4
L+6	-0.16	3	63	32	2
L+5	-0.49	3	3	1	93
L+4	-0.72	2	39	57	1
L+3	-0.81	3	56	37	4
L+2	-1.10	8	2	5	86
L+1	-1.67	3	45	51	1
LUMO	-1.85	2	52	44	2
HOMO	-5.17	43	16	34	7
H-1	-5.29	42	35	17	6
H-2	-5.56	39	11	22	28
H-3	-5.90	12	24	50	15
H-4	-5.96	7	56	21	16
H-5	-6.15	15	16	9	60
H-6	-6.37	6	5	6	84
H-7	-6.45	4	2	17	77
H-8	-6.67	21	34	22	24
H-9	-6.69	16	4	20	60

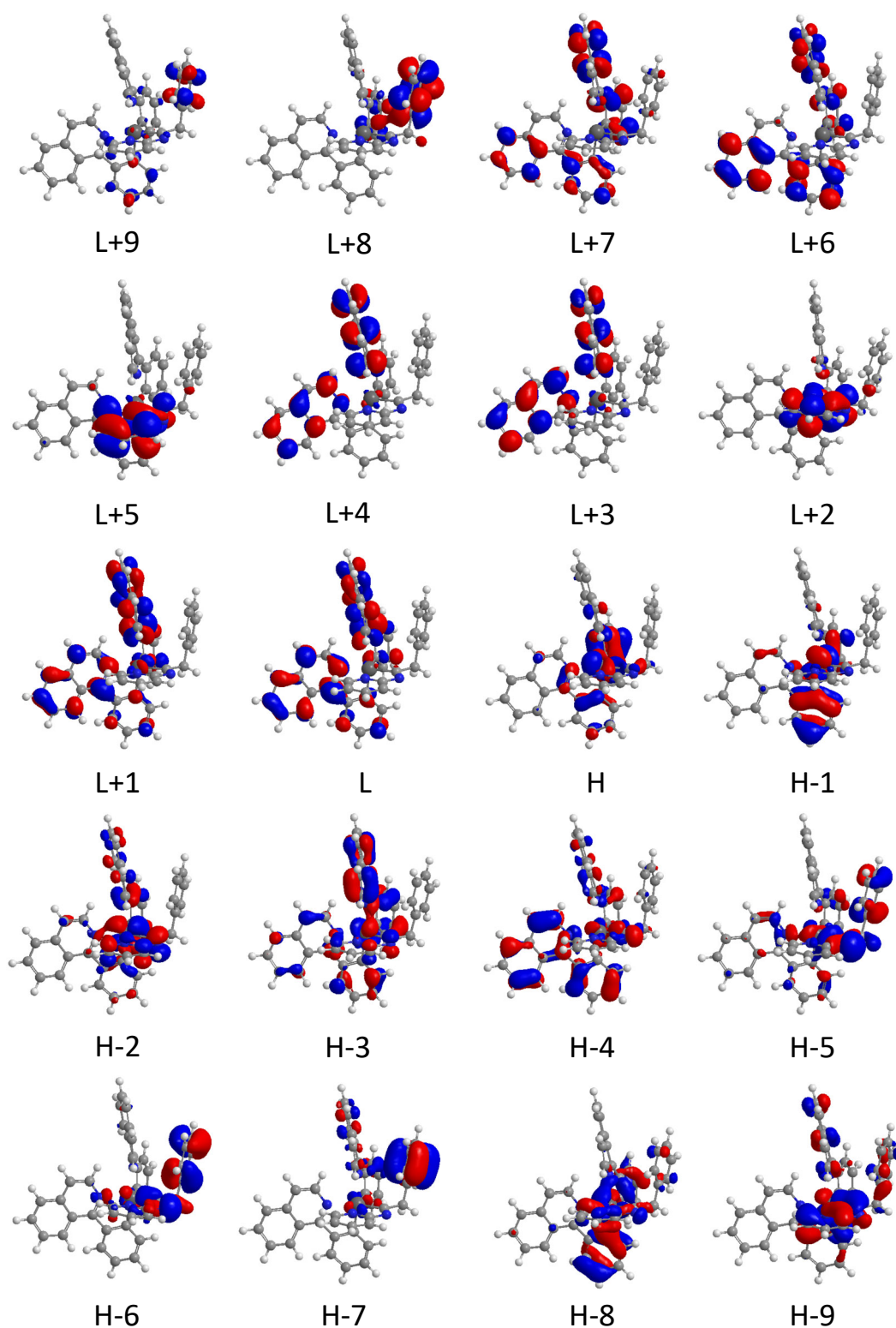


Figura AI.29. Orbitales moleculares del complejo **11** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AI.5. Composición de los orbitales moleculares del complejo **12**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	0.52	8	75	10	7
L+8	0.27	5	1	1	93
L+7	0.20	84	2	3	11
L+6	0.10	9	1	14	76
L+5	-0.46	3	9	0	88
L+4	-0.59	3	34	58	5
L+3	-0.78	4	52	35	9
L+2	-1.07	8	5	9	79
L+1	-1.14	5	44	51	1
LUMO	-1.24	2	51	40	7
HOMO	-5.13	41	10	41	8
H-1	-5.20	43	39	11	7
H-2	-5.58	43	11	11	36
H-3	-5.89	10	13	65	12
H-4	-5.97	7	73	12	8
H-5	-6.10	16	13	6	65
H-6	-6.38	6	3	2	90
H-7	-6.53	4	2	10	84
H-8	-6.65	17	20	9	53
H-9	-6.71	25	19	29	27

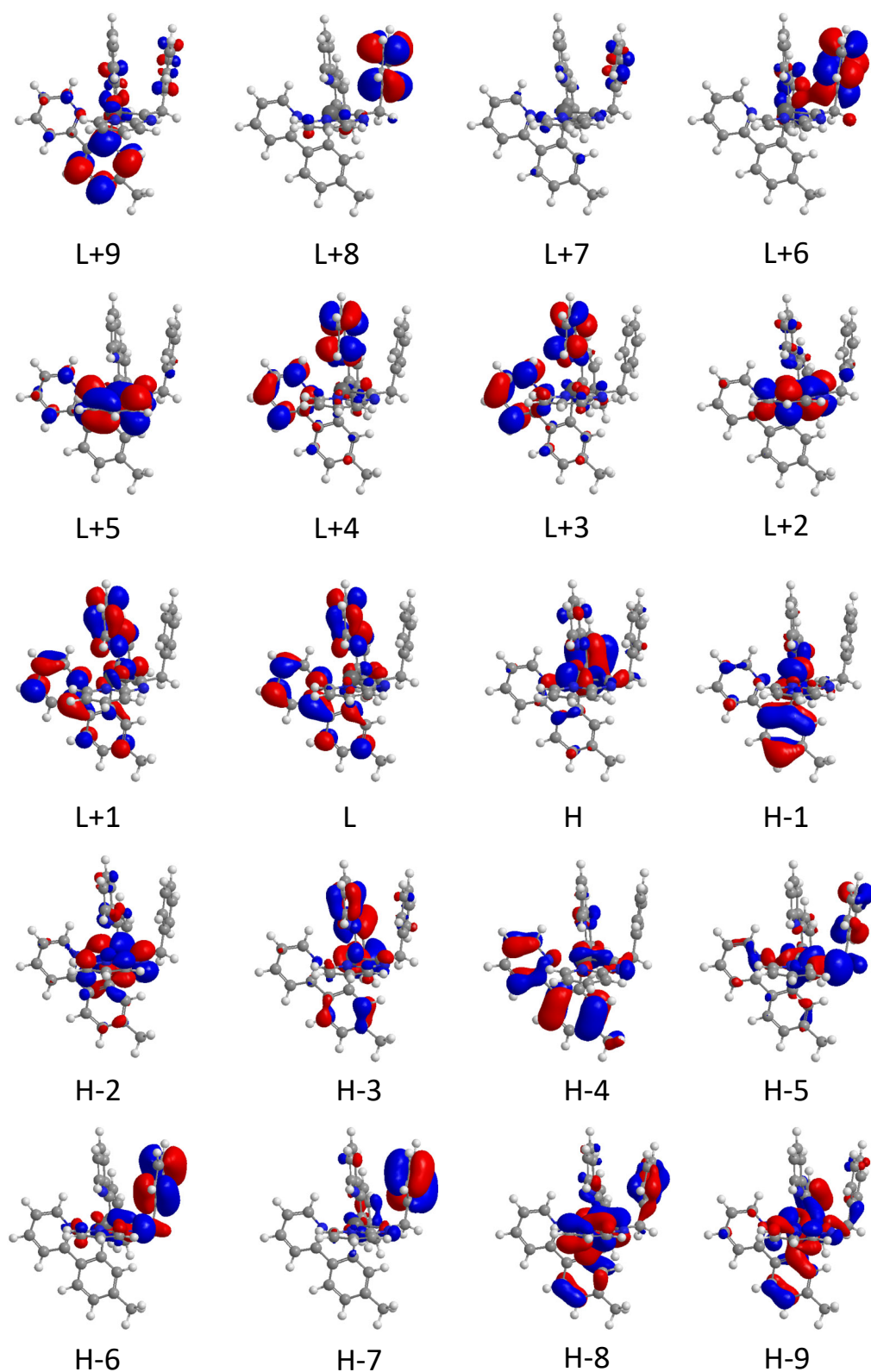


Figura AI.30. Orbitales moleculares del complejo **12** (valor de contorno 0.03 a.u.).

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

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	1.01	9	42	45	4
L+8	0.61	6	53	41	1
L+7	0.47	6	39	54	1
L+6	0.17	94	1	1	3
L+5	-0.42	4	7	0	89
L+4	-0.61	3	50	43	4
L+3	-0.81	5	38	48	10
L+2	-1.03	9	4	11	77
L+1	-1.15	5	68	27	1
LUMO	-1.27	2	27	64	7
HOMO	-5.15	47	31	16	6
H-1	-5.19	41	17	35	7
H-2	-5.52	40	11	9	40
H-3	-5.92	9	13	46	32
H-4	-5.93	10	62	3	25
H-5	-6.03	14	24	42	20
H-6	-6.53	25	8	8	58
H-7	-6.68	25	32	32	12
H-8	-6.80	25	26	34	15
H-9	-6.93	14	23	42	21

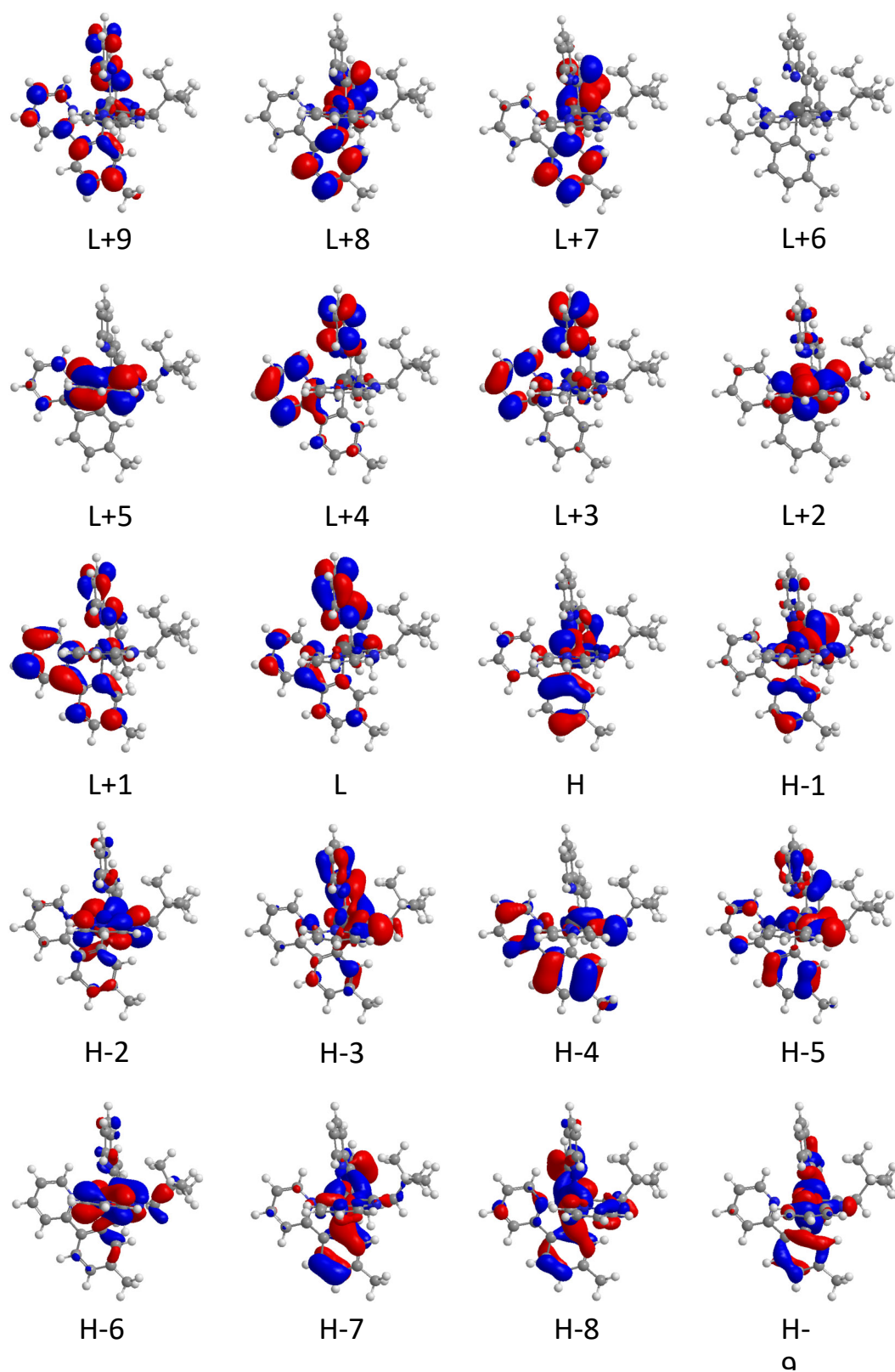


Figura AI.31. Orbitales moleculares del complejo **13** (valor de contorno 0.03 a.u.).

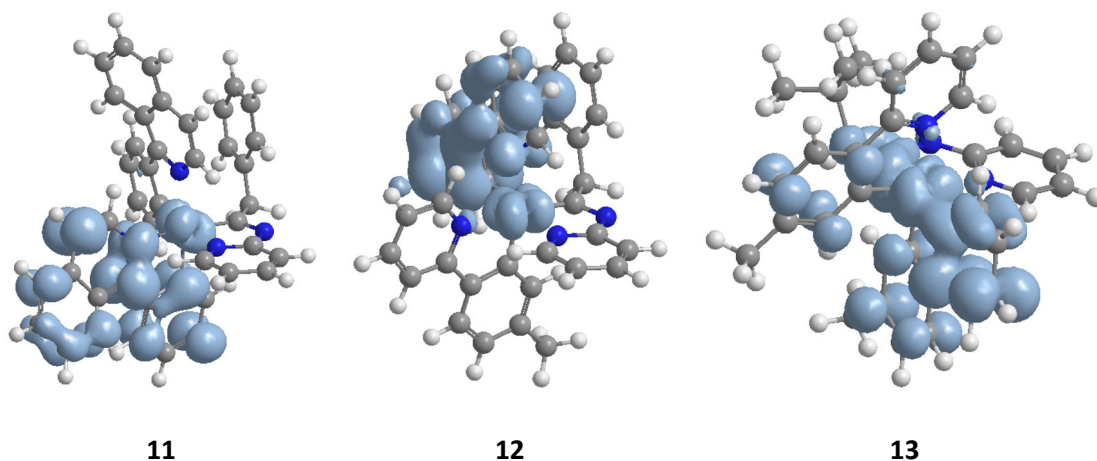
DENSIDADES DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 11-13

Figura AI.32. Distribuciones de densidades de espín del triplete T_1 optimizado de los complejos **11-13** (valor de contorno 0.002 a.u.).

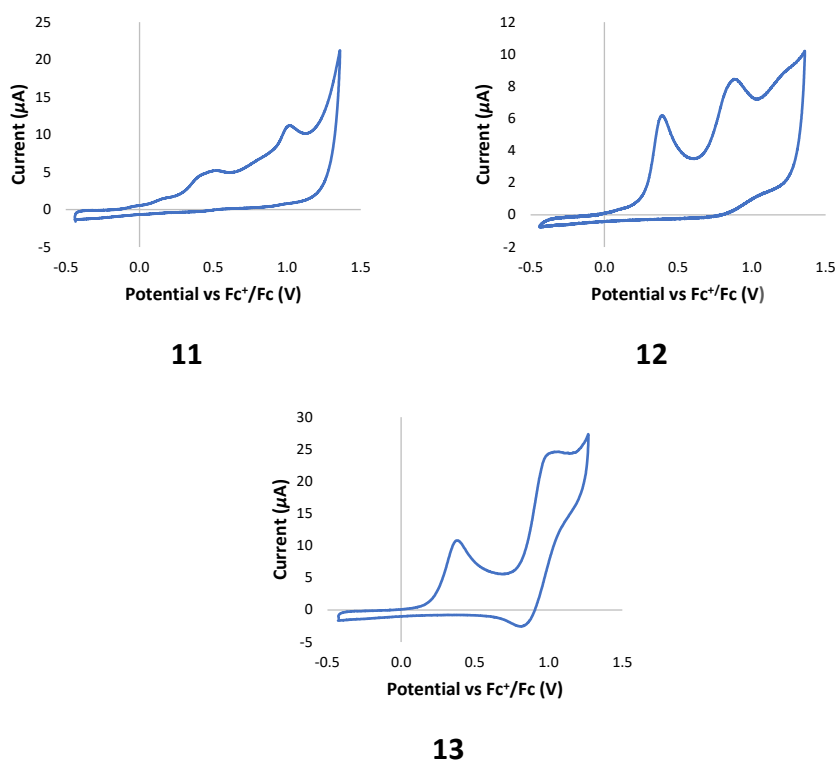
VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 11-13

Figura AI.33. Voltamogramas cíclicos de los complejos **11-13** en DCM (10^{-3} M) utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M) y usando una velocidad de barrido de 250 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

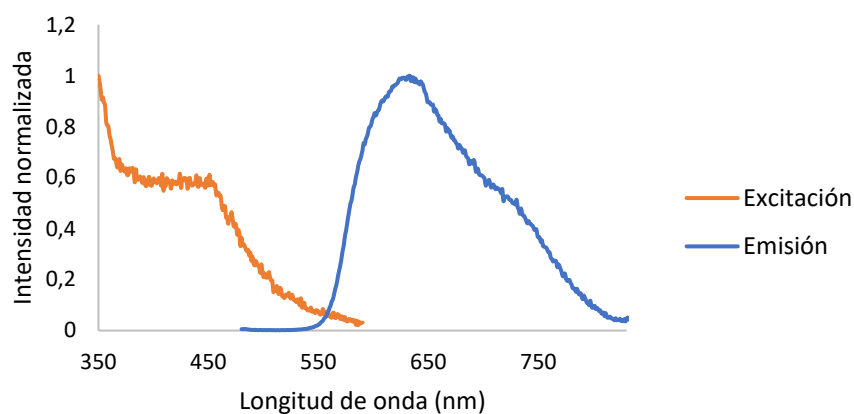
ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN DE LOS COMPLEJOS 11-13

Figura AI.34. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **11** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

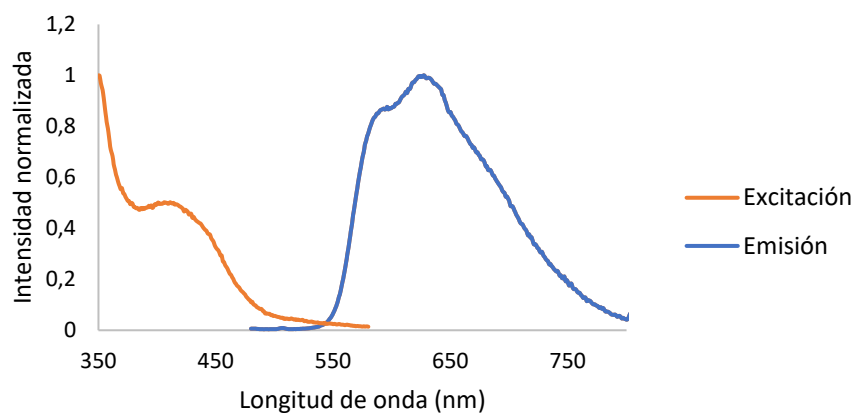


Figura AI.35. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **11** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

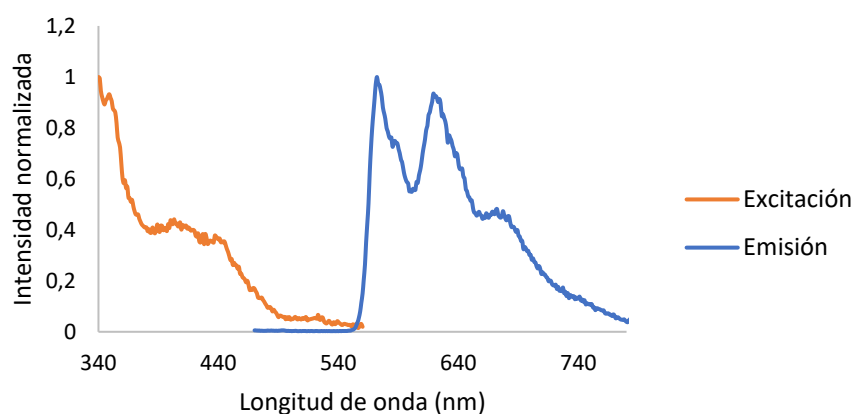


Figura AI.36. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **11** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

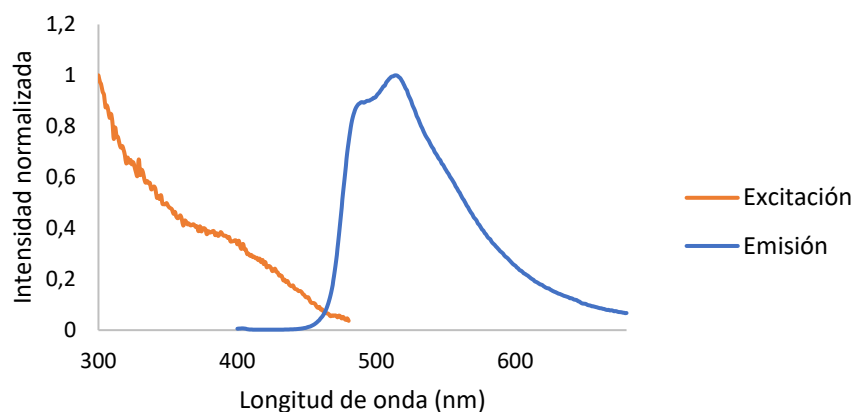


Figura AI.37. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **12** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

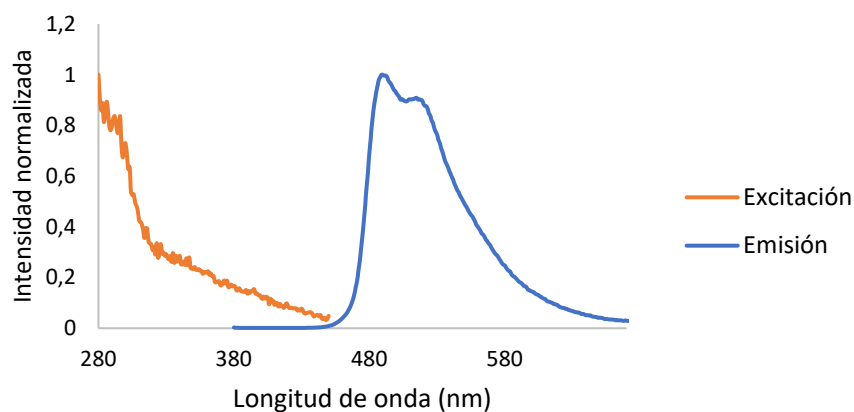


Figura AI.38. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **12** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

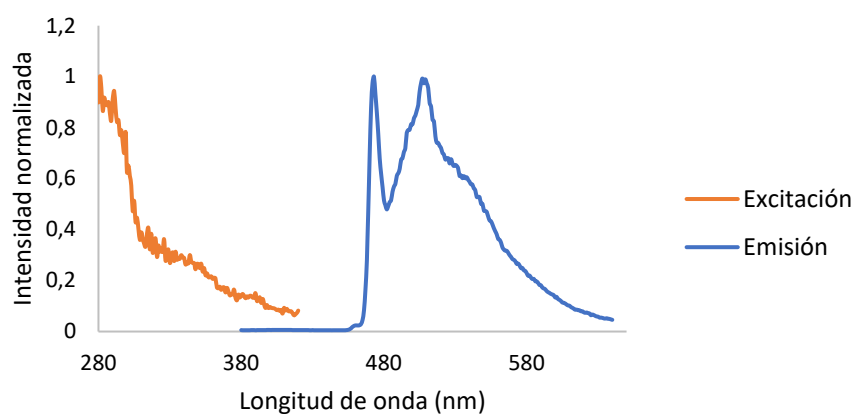


Figura AI.39. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **12** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

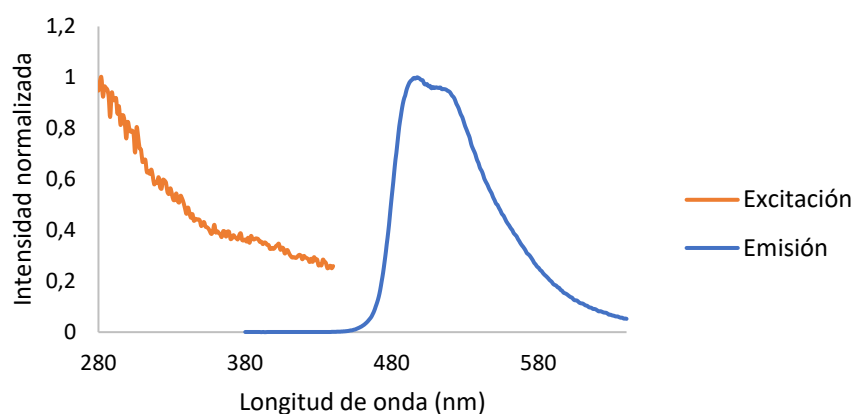


Figura AI.40. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **13** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

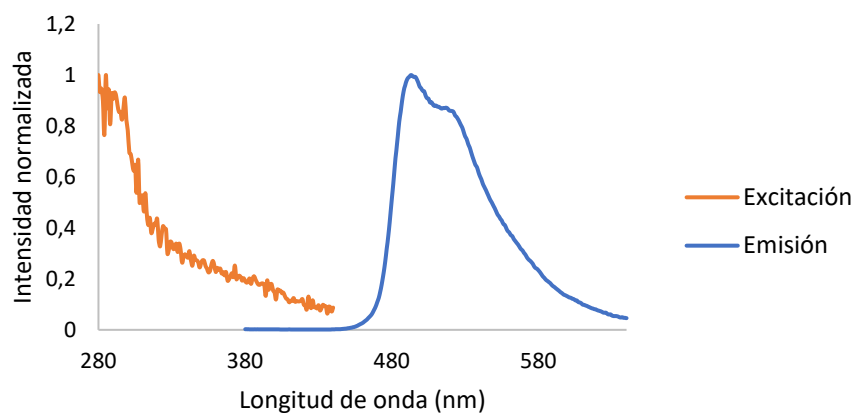


Figura AI.41. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **13** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

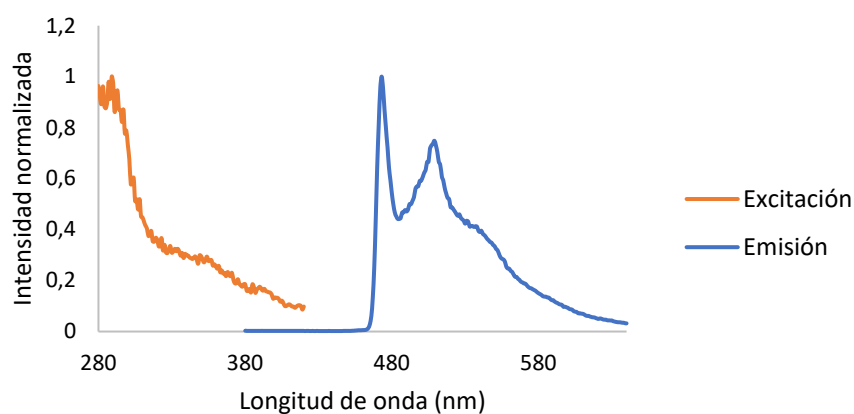


Figura AI.42. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **13** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA FOTOLUMINISCENCIA TRAS LA EXCITACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LOS COMPLEJOS 11-13

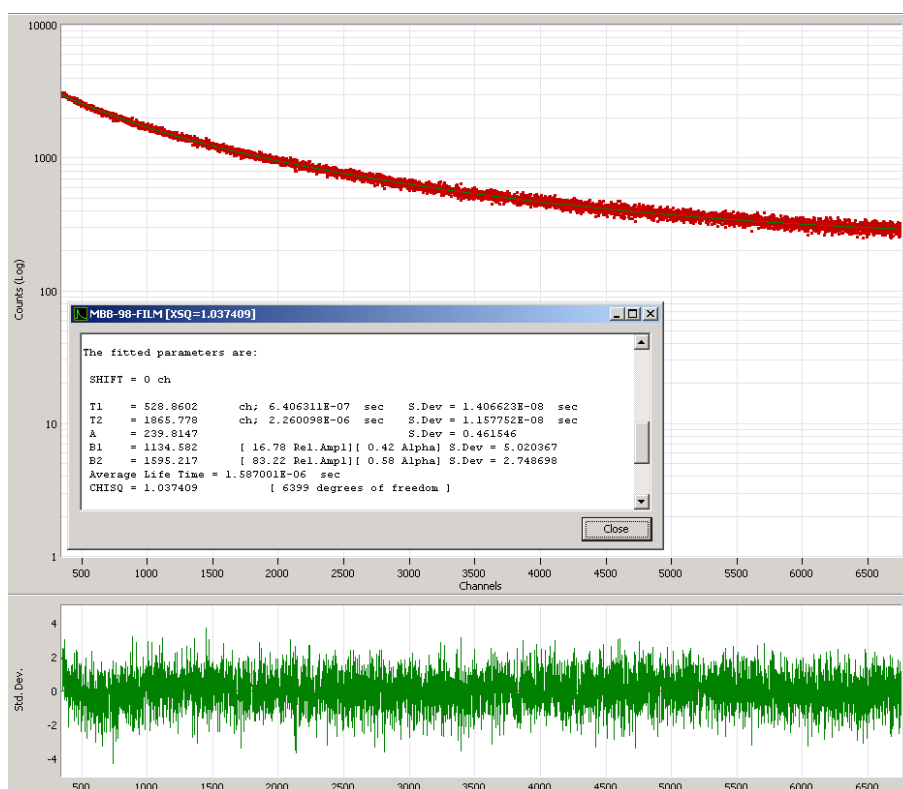


Figura AI.43. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **11** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 632$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

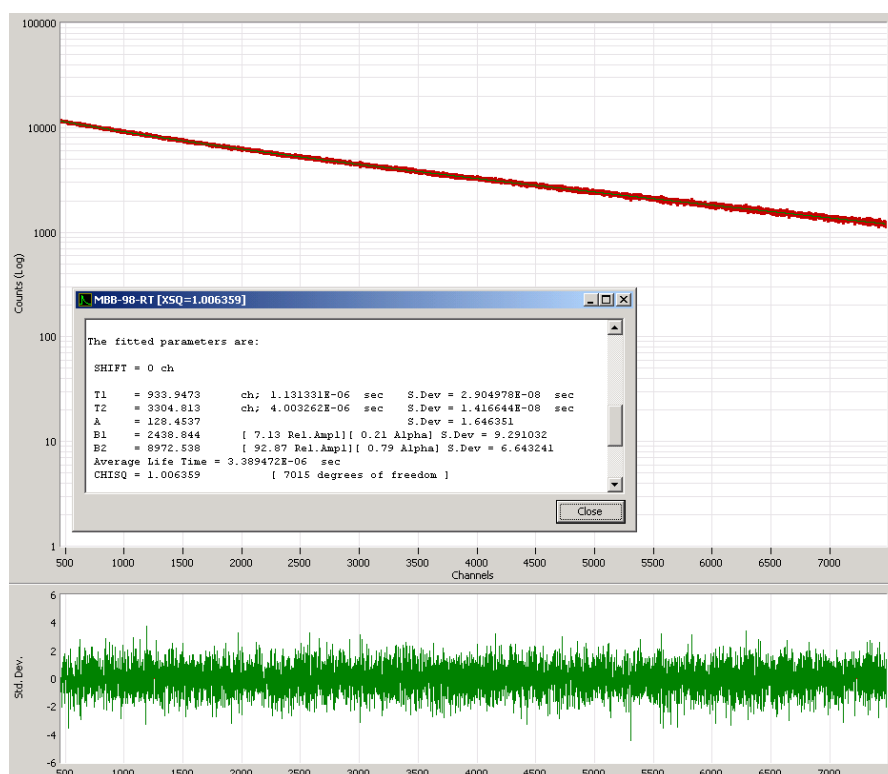


Figura AI.44. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **11** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 625$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

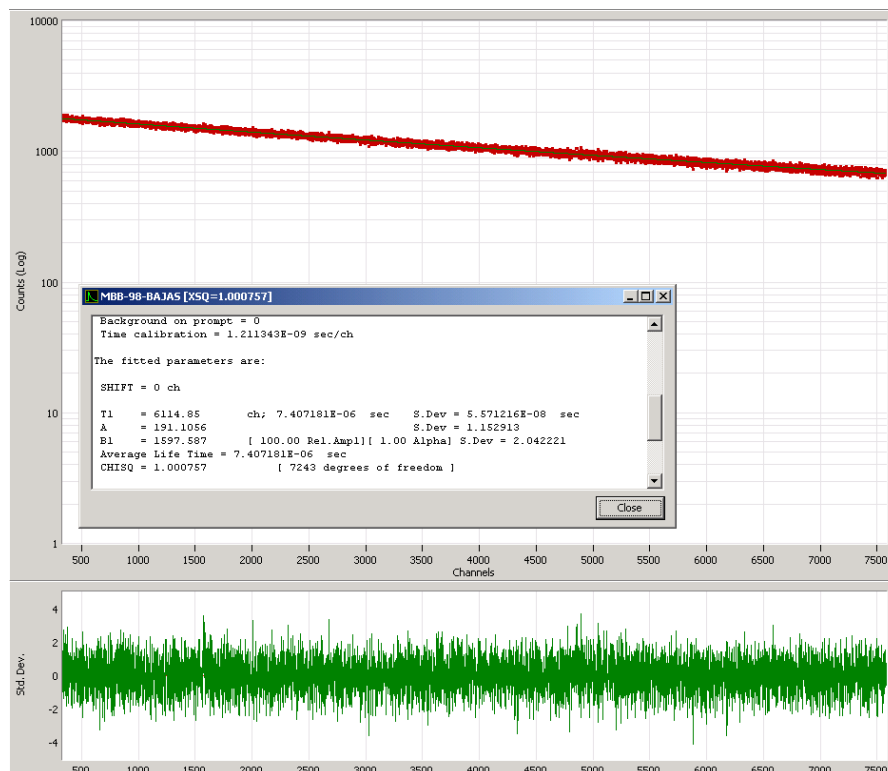


Figura AI.45. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **11** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 572$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

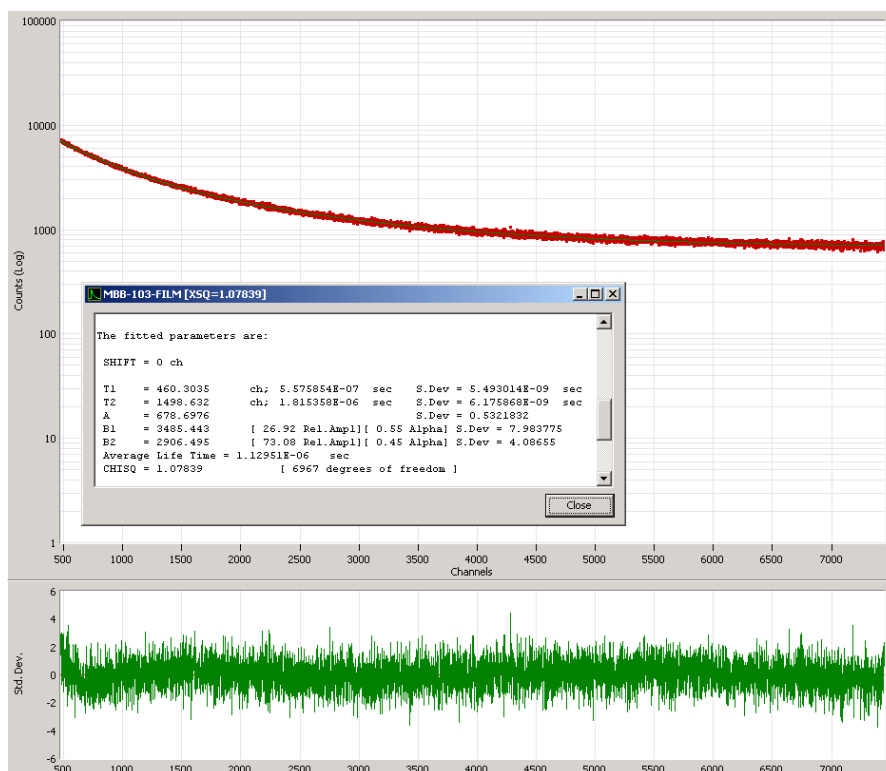


Figura AI.46. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **12** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 514$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

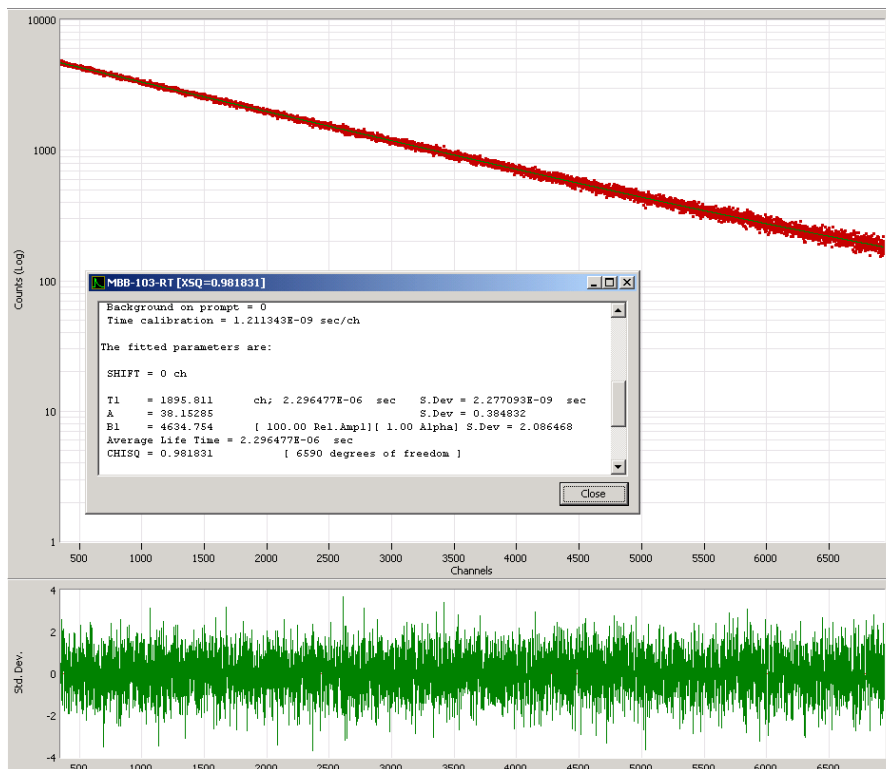


Figura AI.47. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **12** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{exc} = 295$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

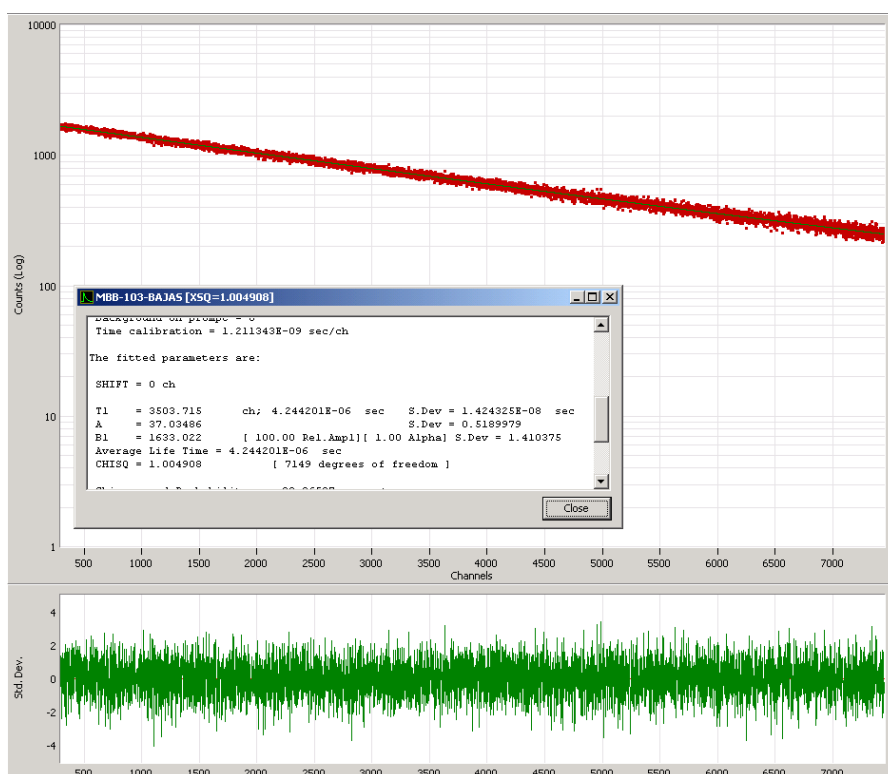


Figura AI.48. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **12** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 473$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

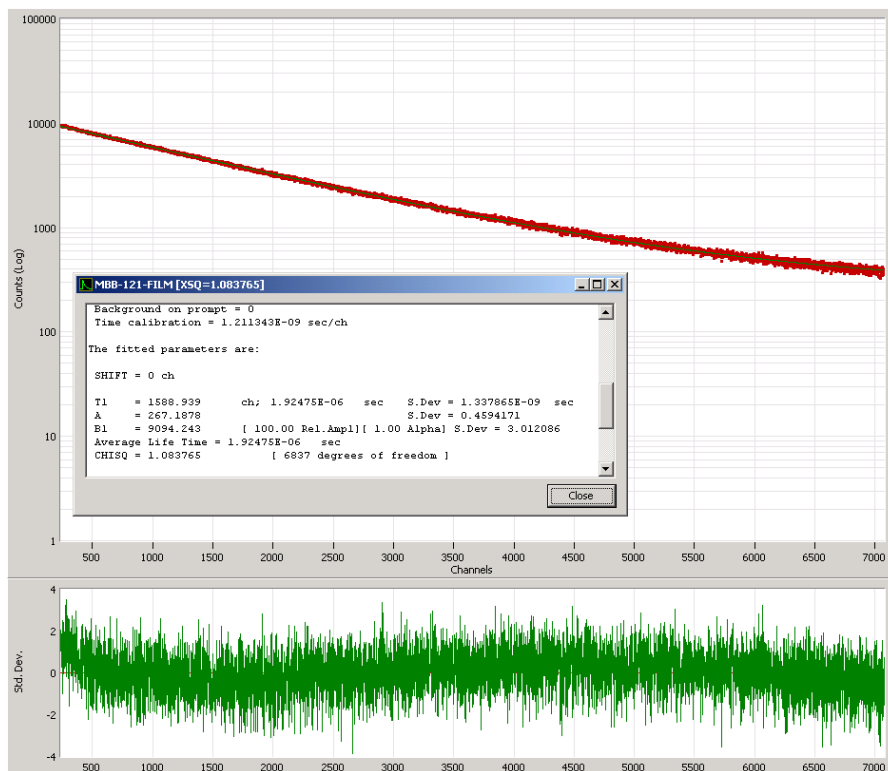


Figura AI.49. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **13** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 497$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

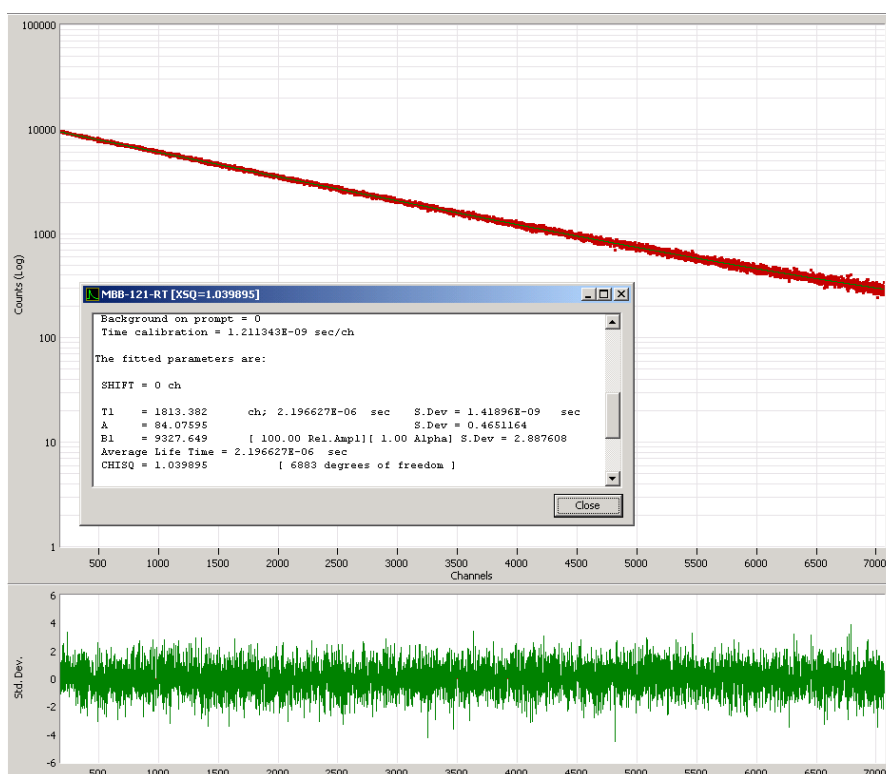


Figura AI.50. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **13** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 493$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

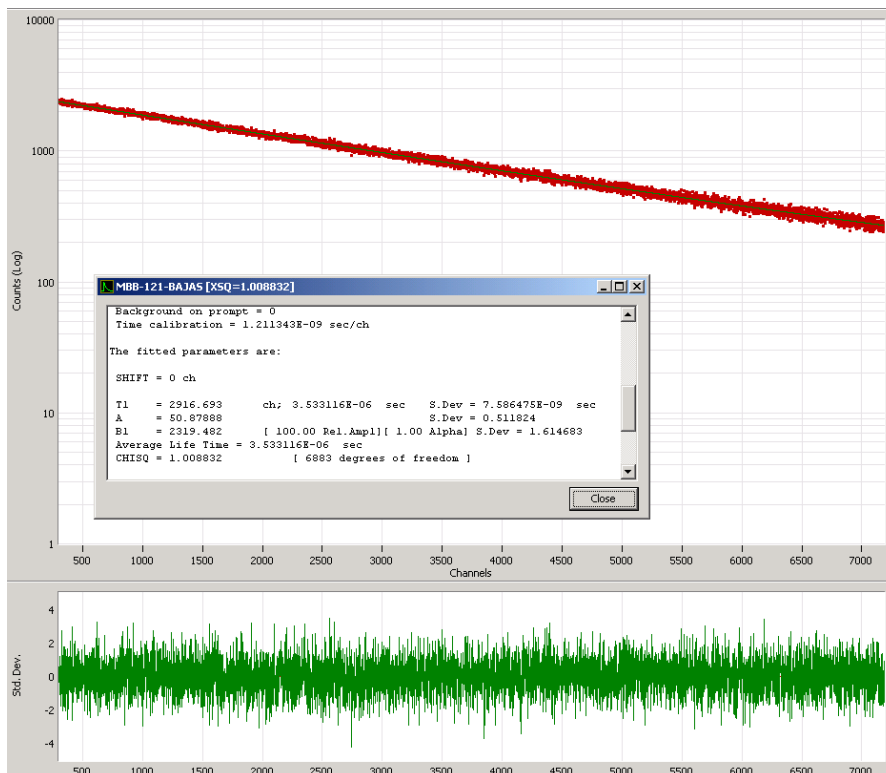
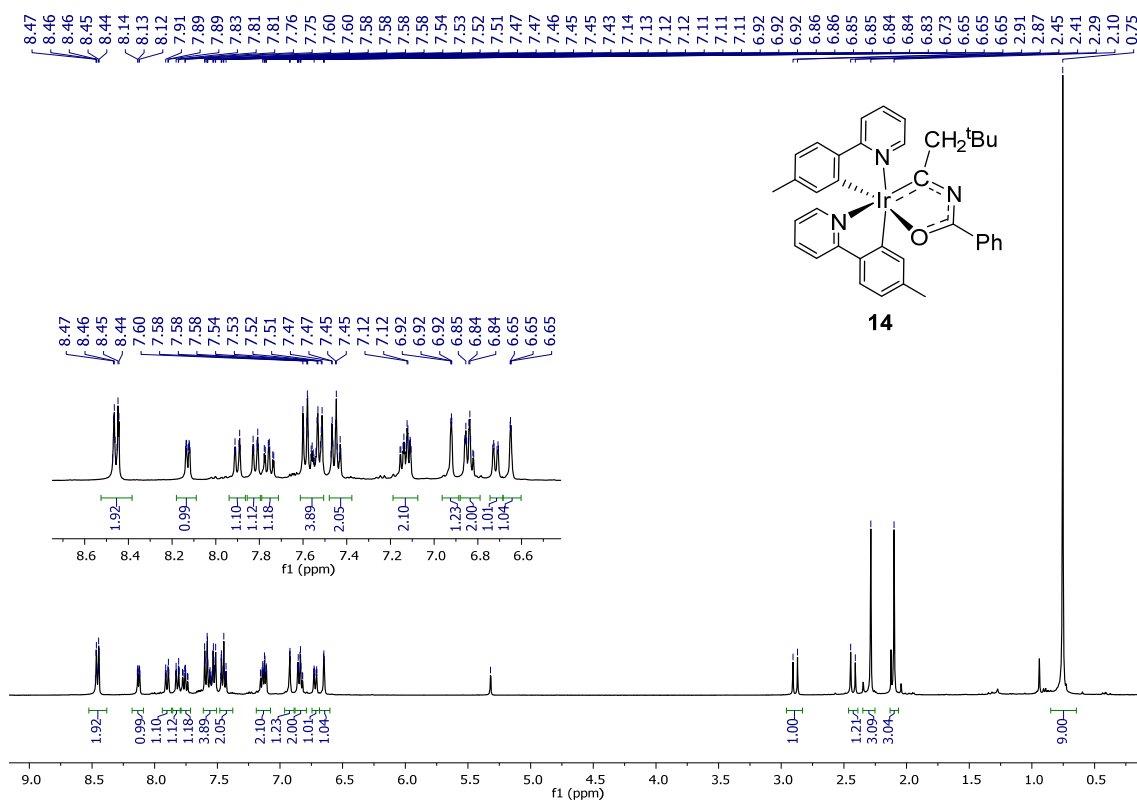
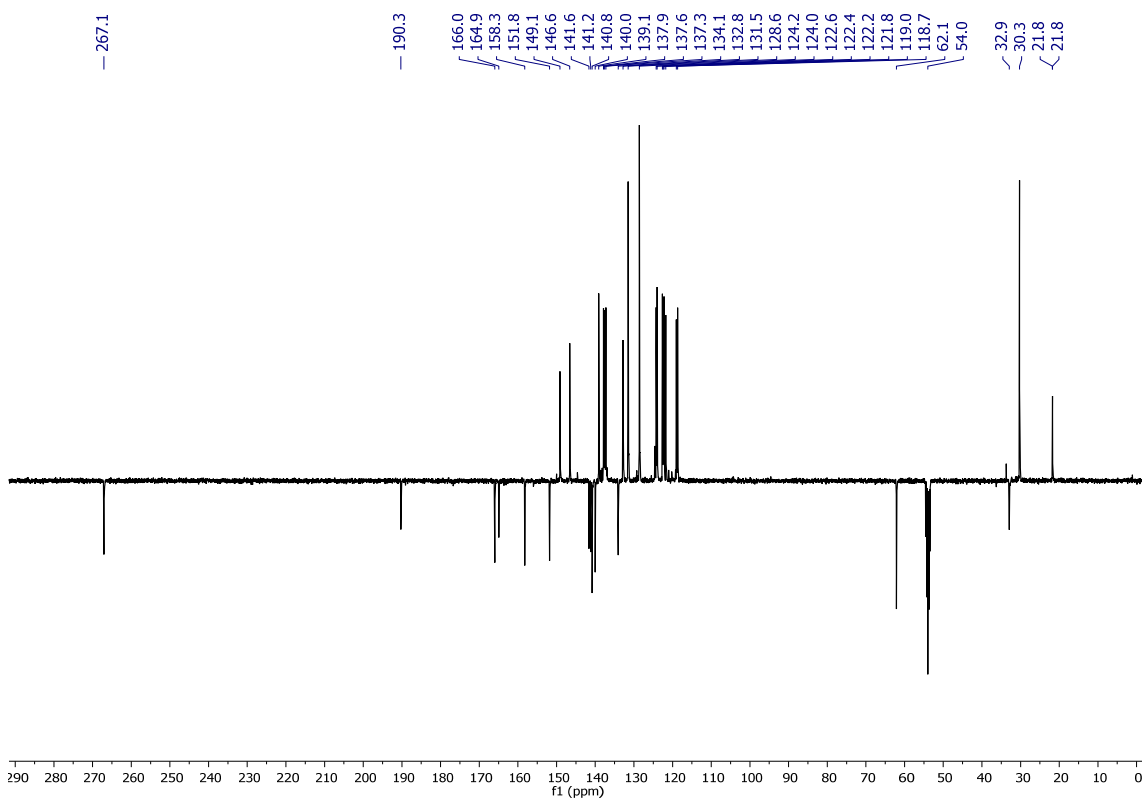


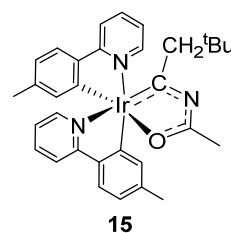
Figura AI.51. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **13** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 473$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

ANEXO II

Espectros RMN y datos fotofísicos y electroquímicos de los compuestos 14-22

ESPECTROS RMN DE LOS COMPUESTOS 14-22

Figura AII.1. Espectro RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **14**.Figura AII.2. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) del complejo **14**.



— 268.7

— 197.5

166.1
164.9
158.1
152.0
149.0
146.4
141.6
141.0
140.8
140.0
139.0
137.9
137.6
137.2
124.2
124.0
122.6
122.4
122.2
121.8
119.1
118.7

— 61.2

32.9
30.2
23.7
21.8
21.7

270 260 250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20

fi (ppm)

Figura AII.4. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) del complejo **15**.

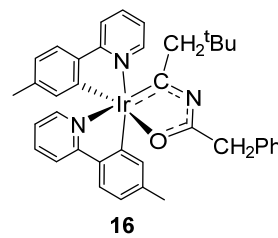


Figura AII.5. Espectro RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **16**.

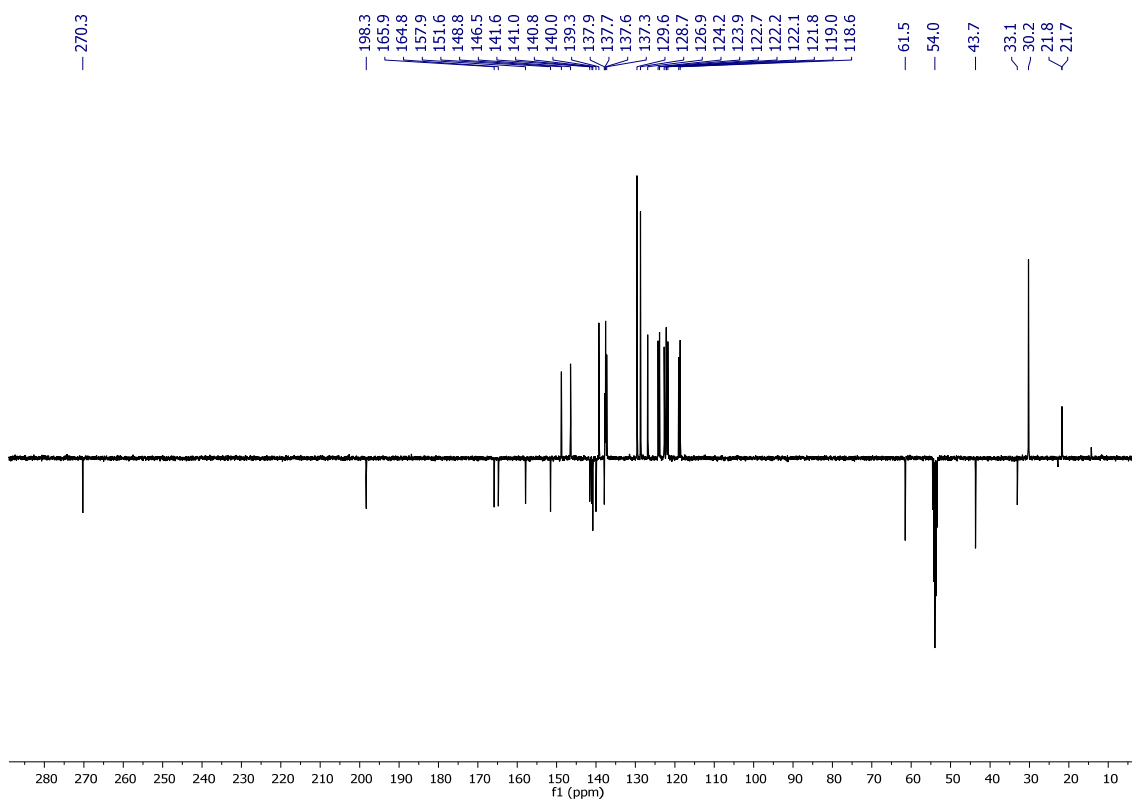
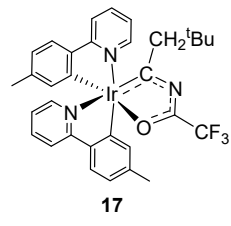


Figura AII.6. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) del complejo 16.



17

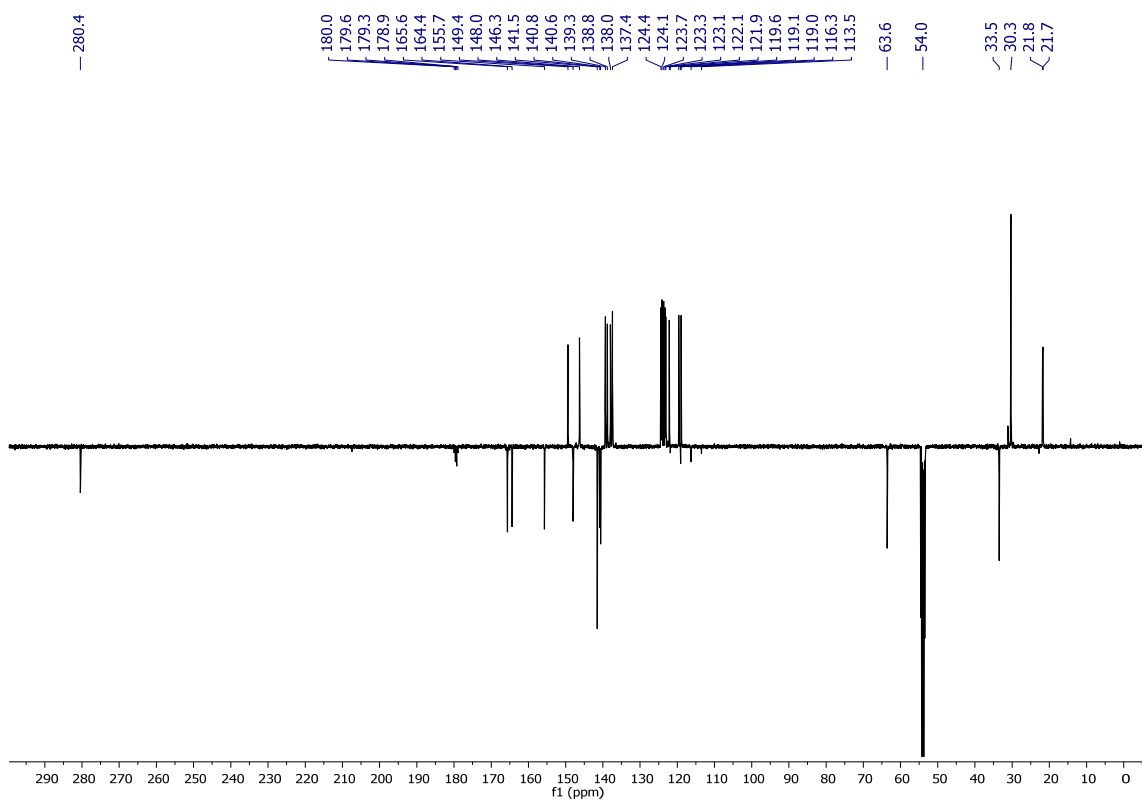


Figura AII.8. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) del complejo 17.

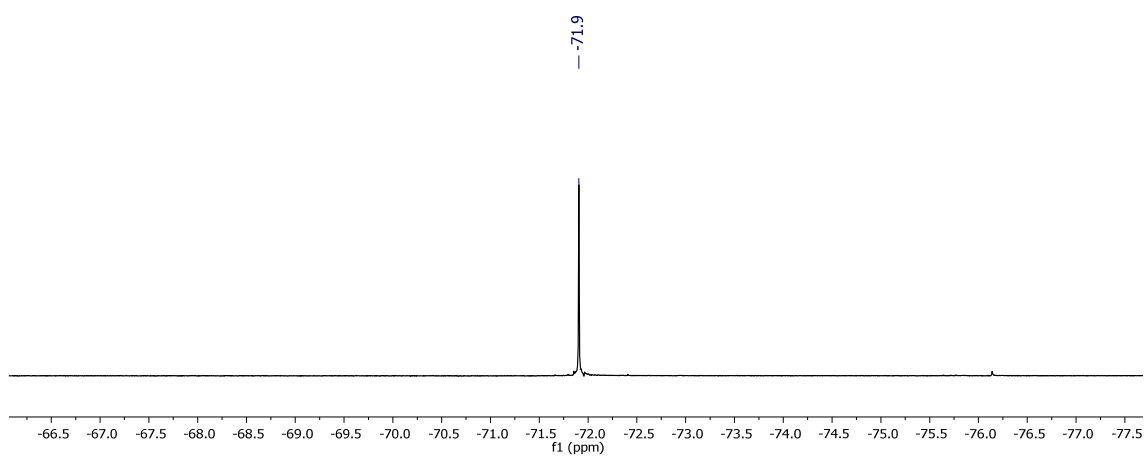


Figura AII.9. Espectro RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **17**.

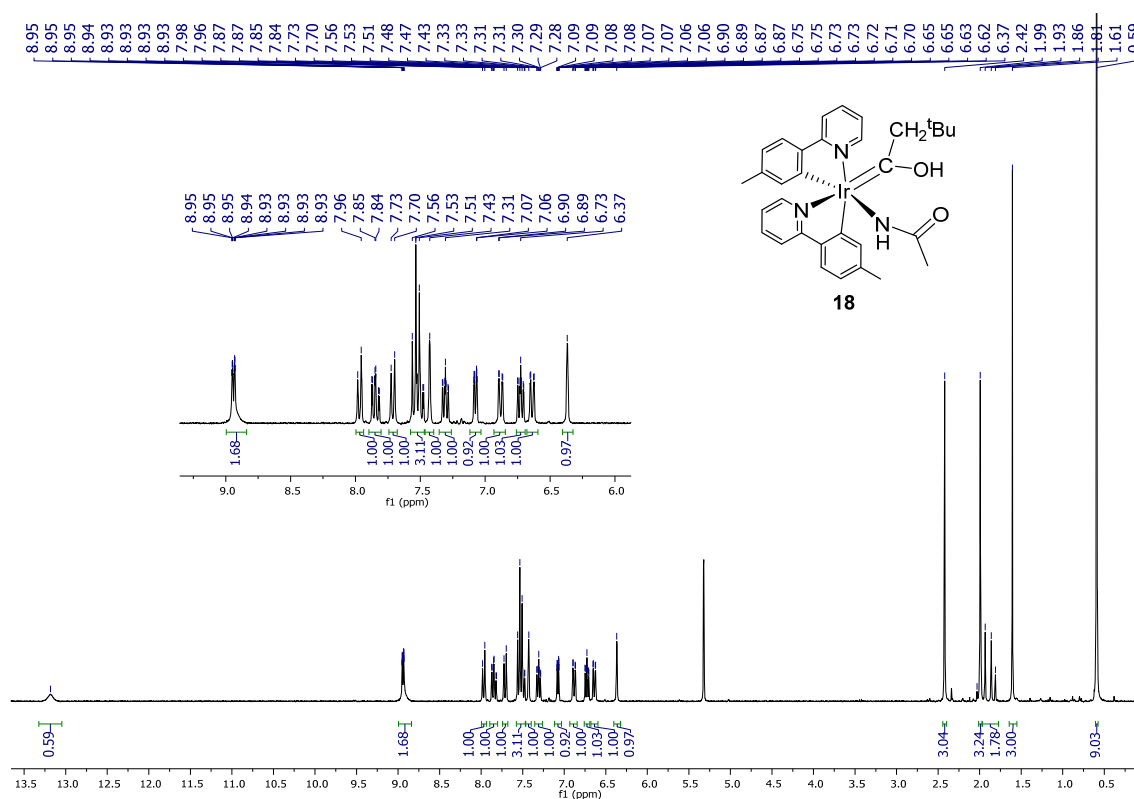


Figura AII.10. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **18**.

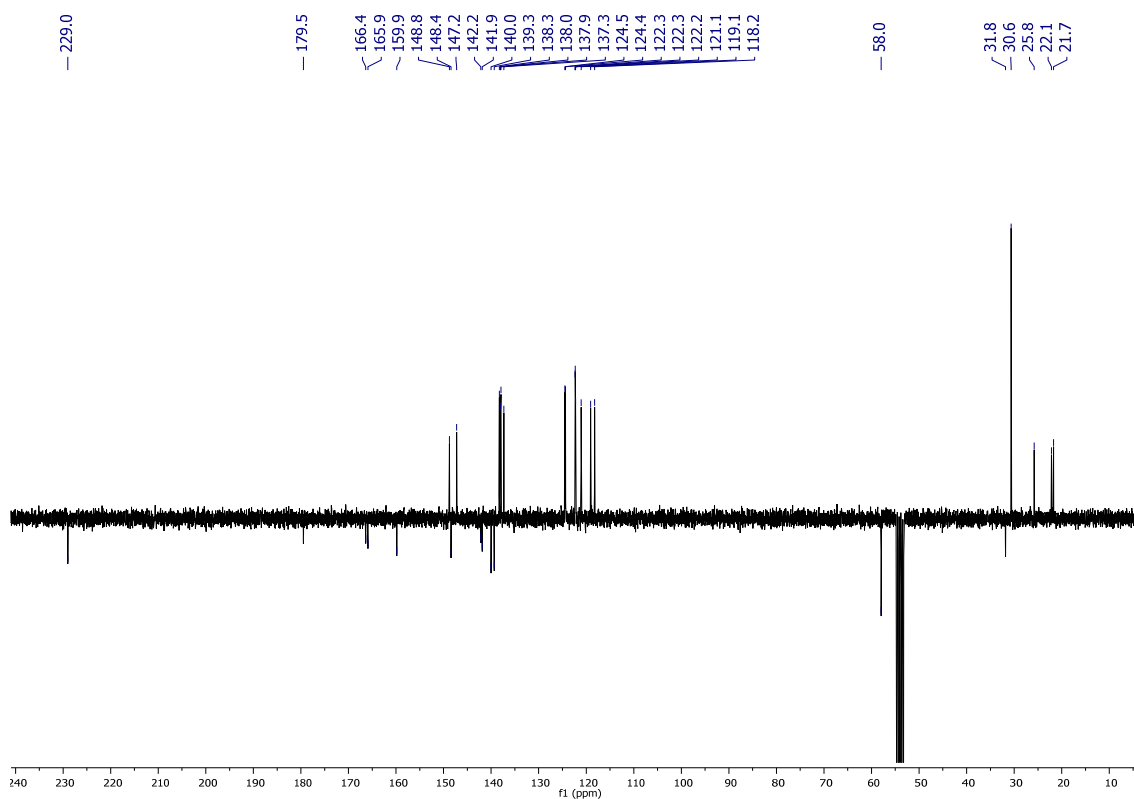


Figura AII.11. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **18**.

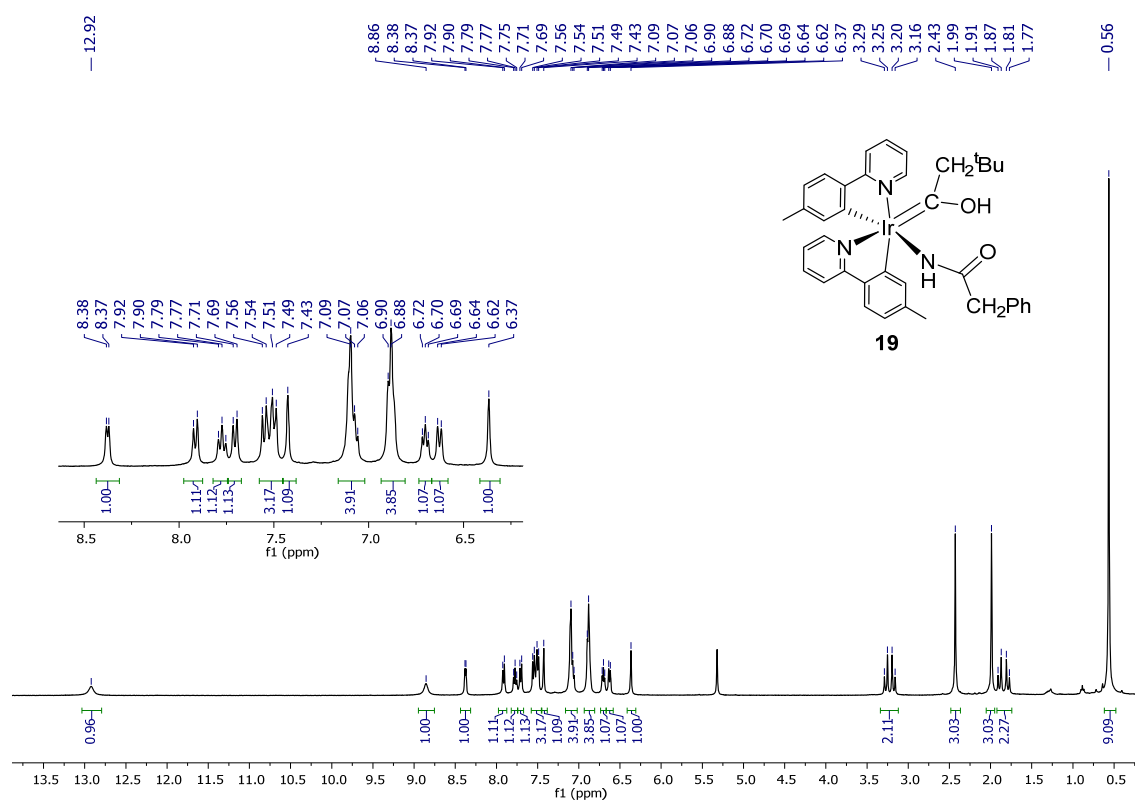


Figura AII.12. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **19**.

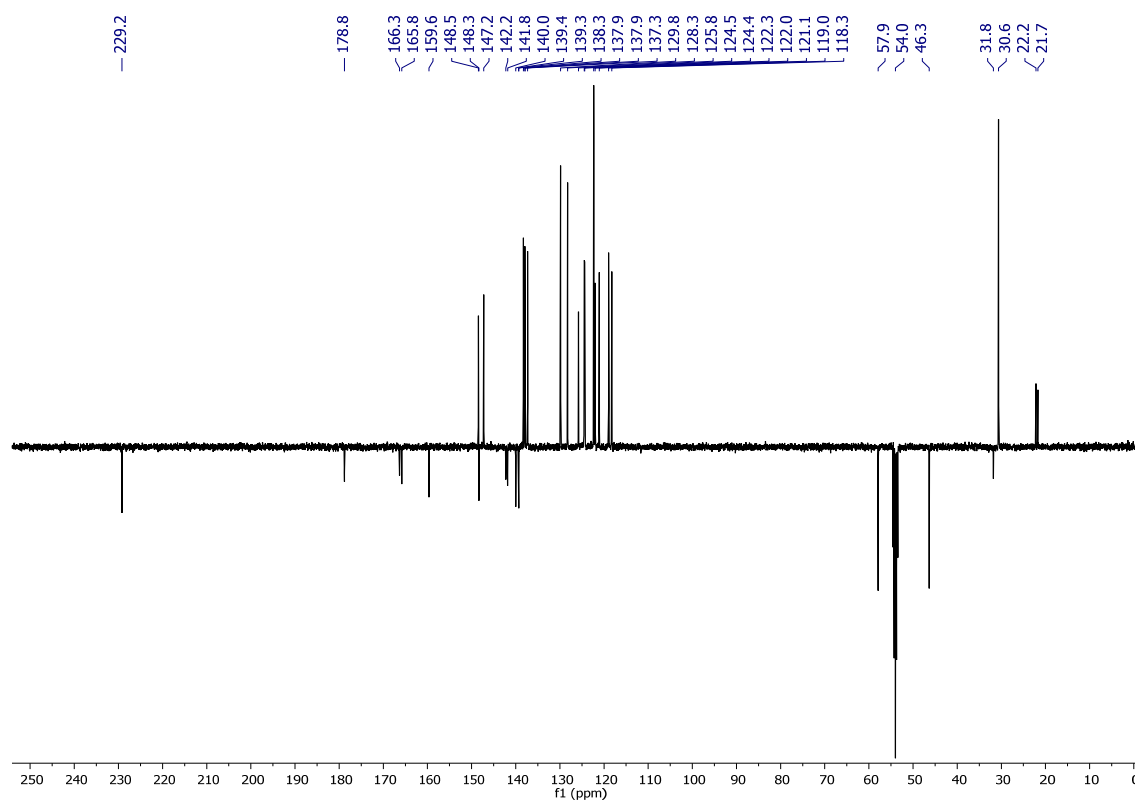
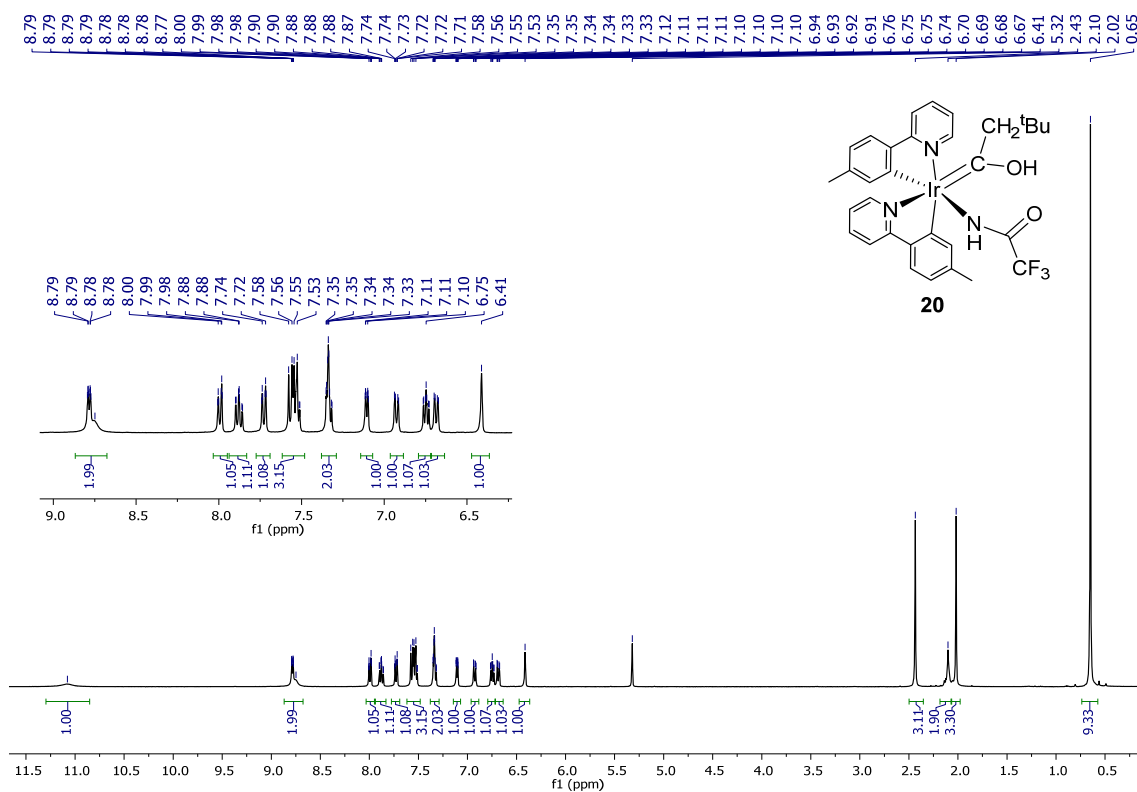


Figura AII.13. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **19**.



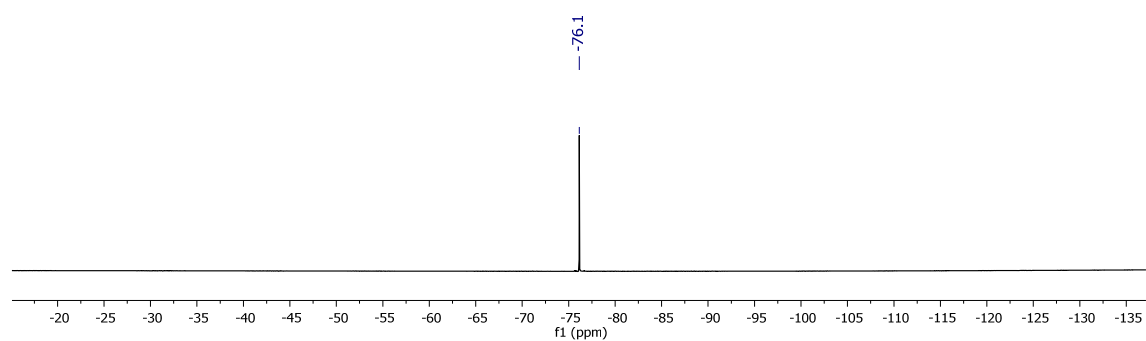


Figura AII.16. Espectro RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 20.

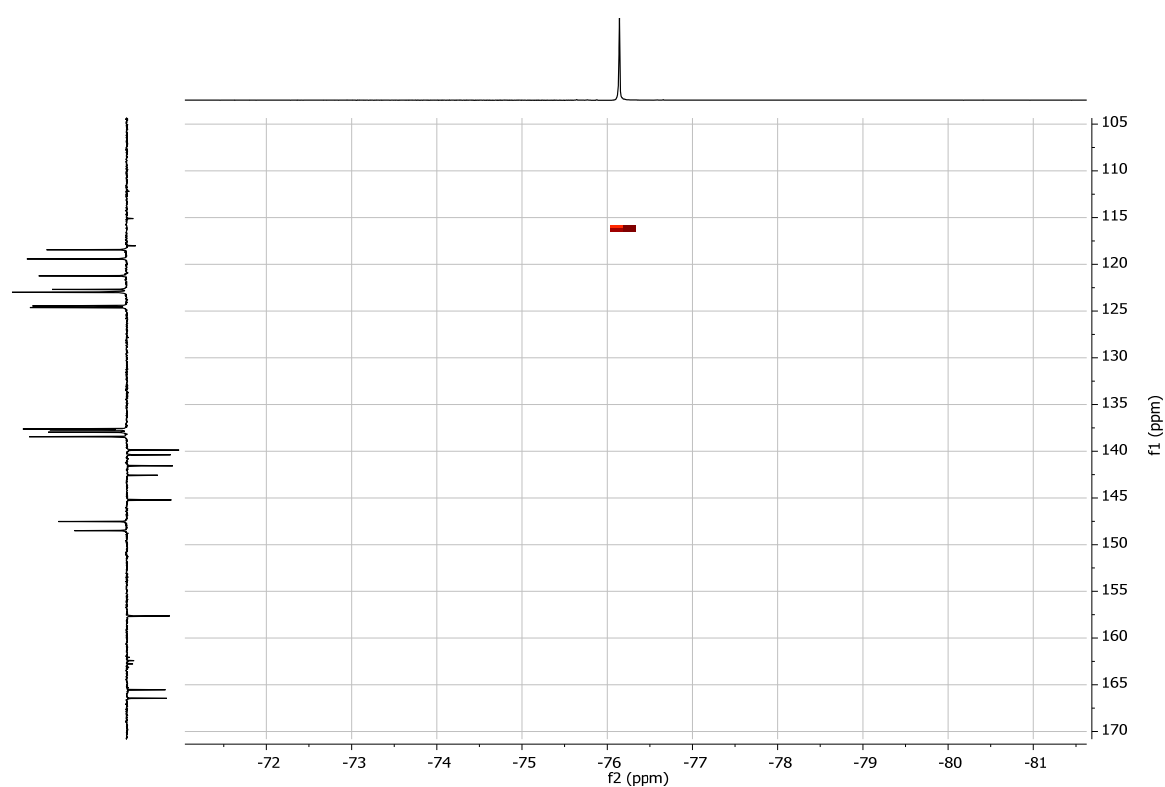


Figura AII.17. Espectro RMN de HSQC ^{19}F - ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 20.

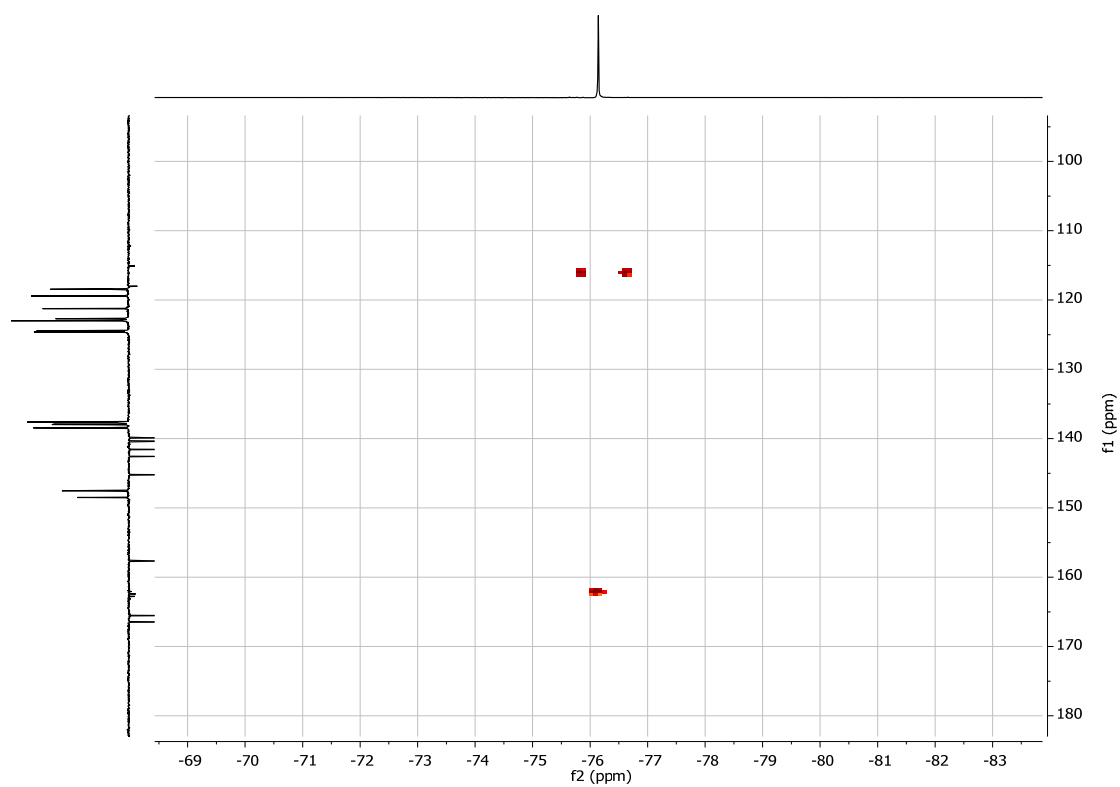


Figura AII.18. Espectro RMN de HMBC ^{19}F - ^{13}C (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **20**.

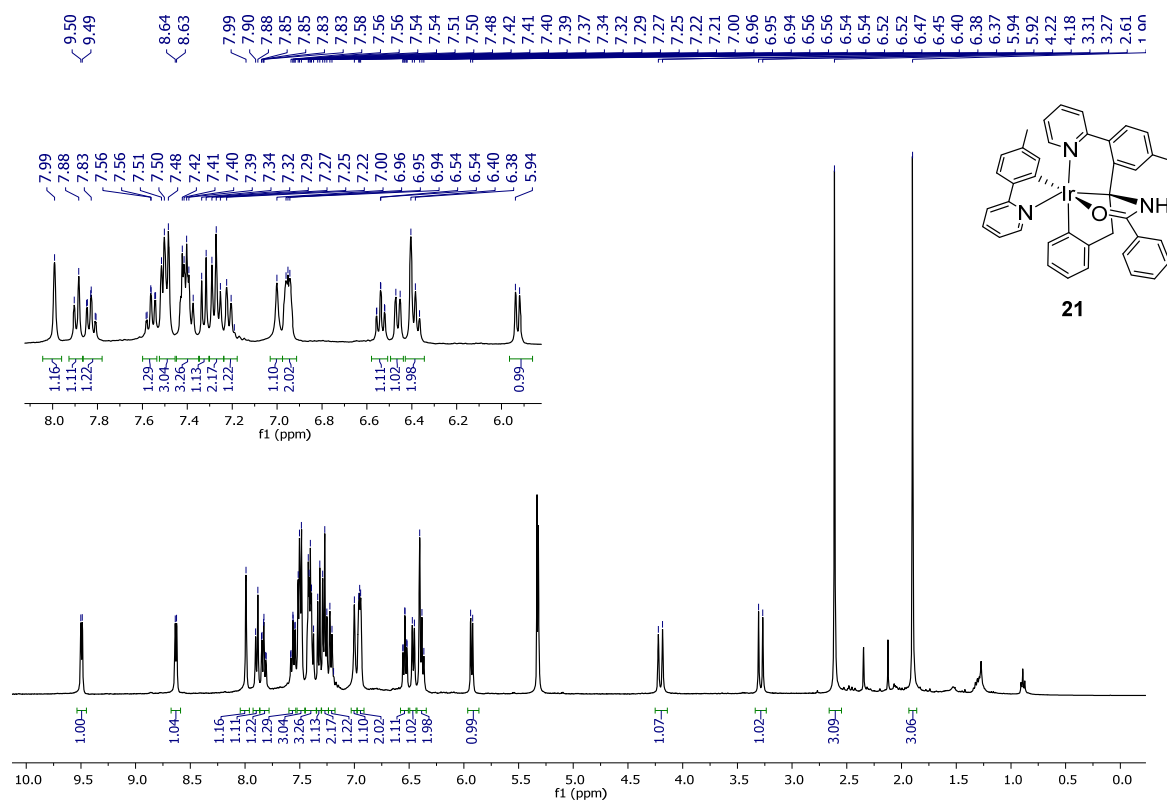


Figura AII.19. Espectro RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **21**.

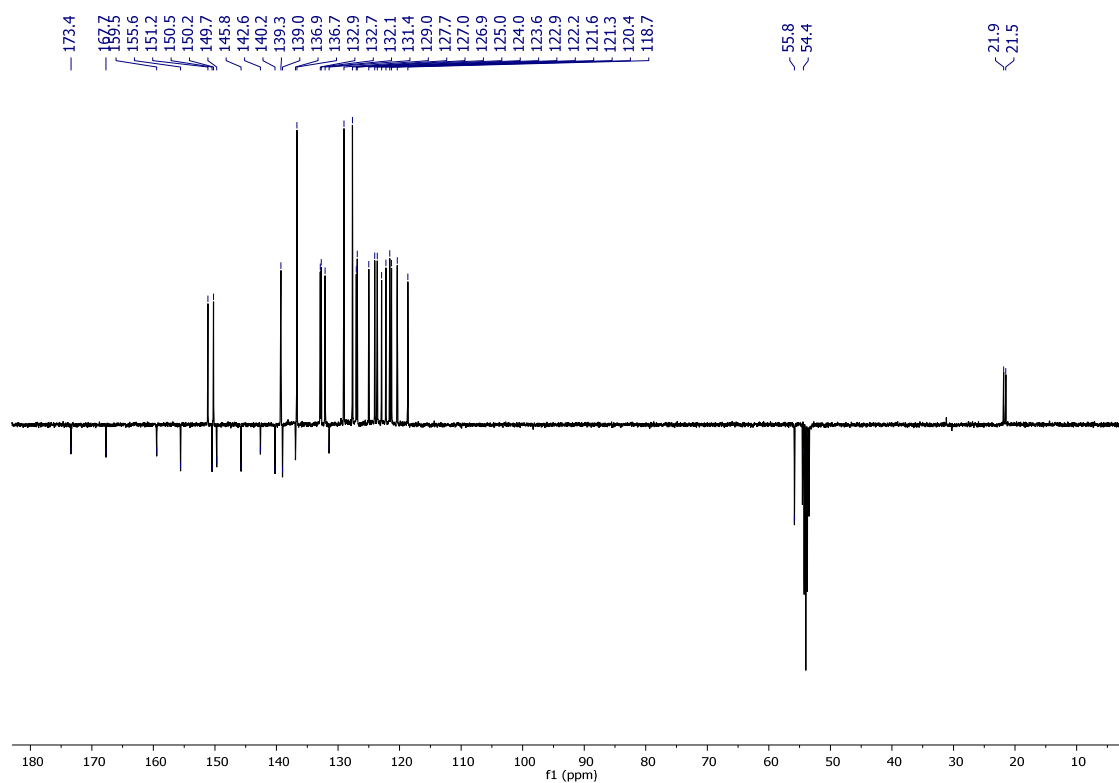


Figura AII.20. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (101 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **21**.

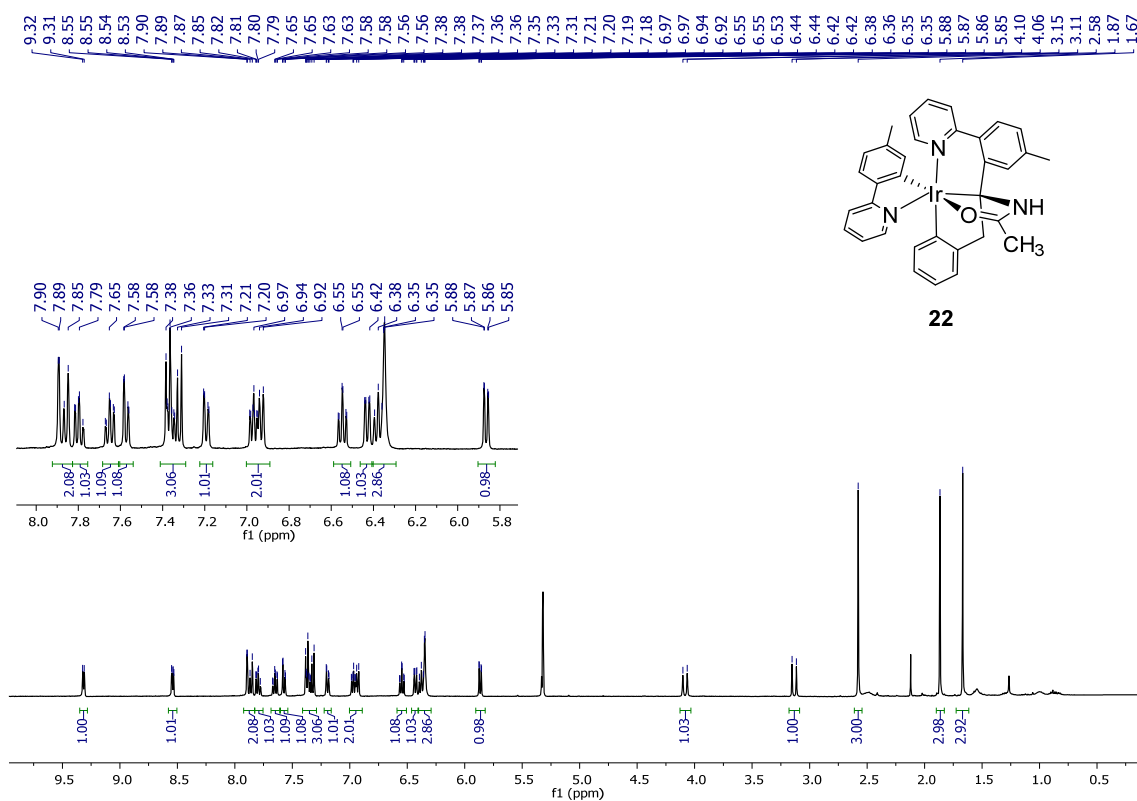


Figura AII.21. Espectro RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **22**.

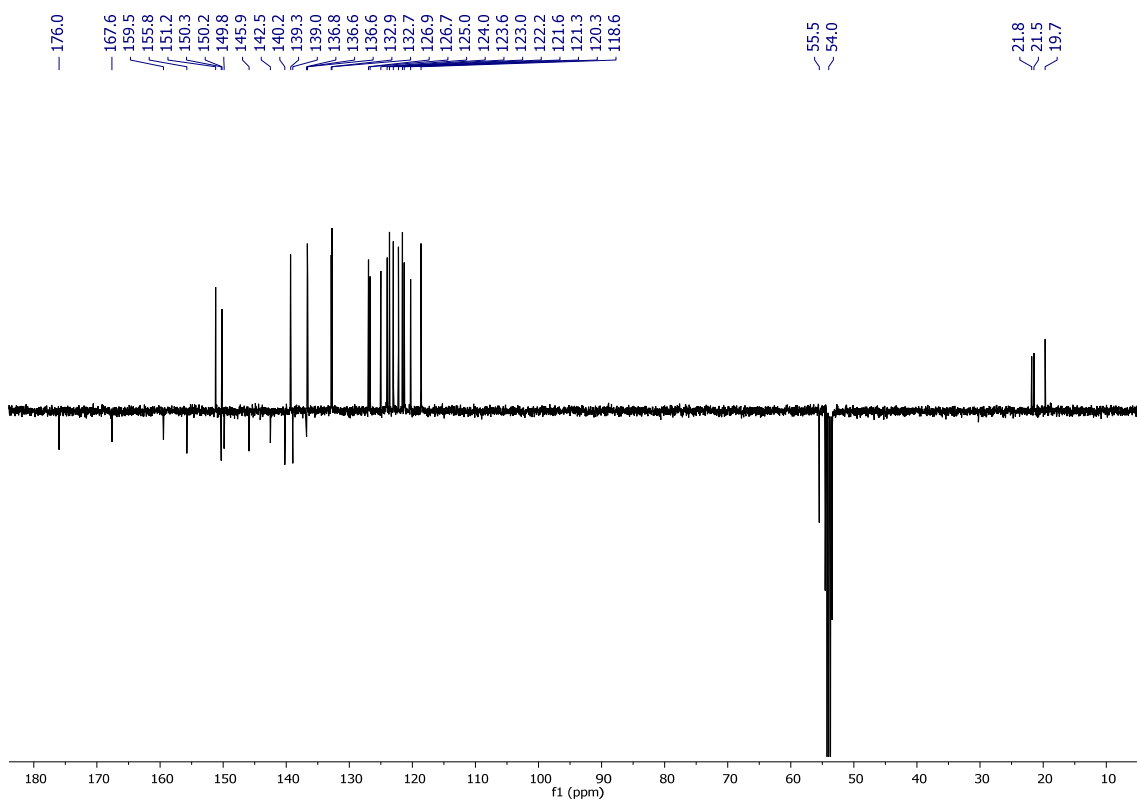


Figura AII.22. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **22**.

a)

Wiberg bond index

Nbo charges

Bond lengths
(DFT, Å)

ESTUDIO DE LA AROMATICIDAD

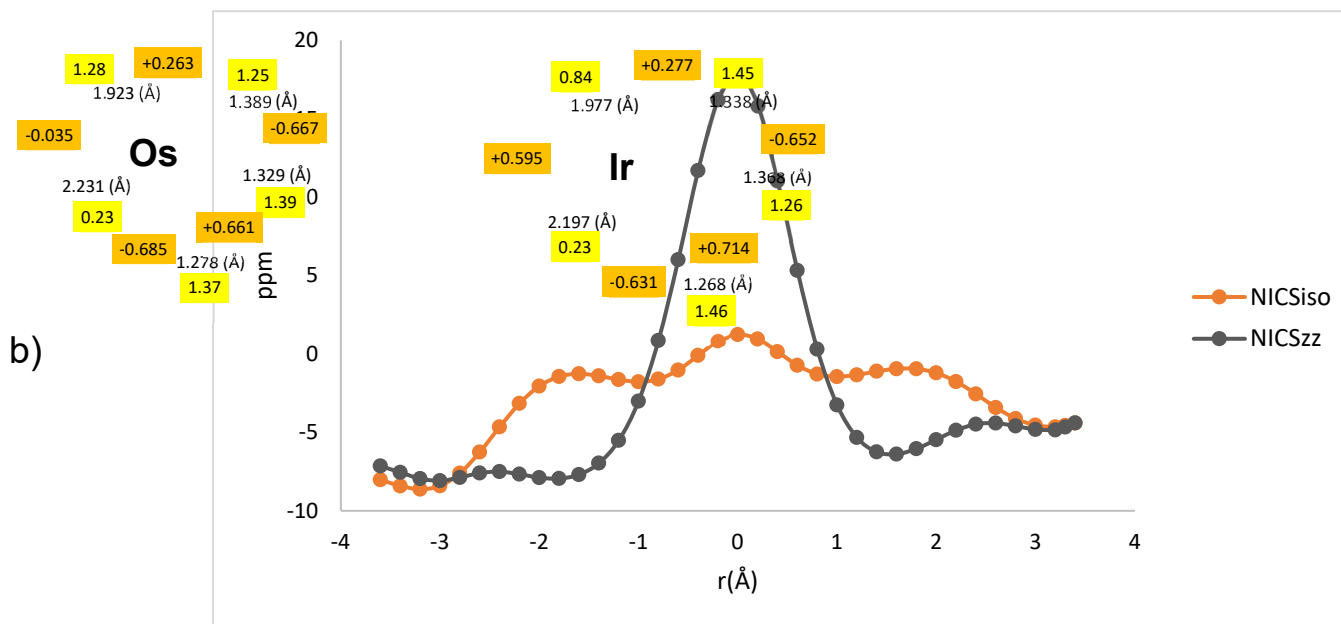


Figura AII.23. Curva de barrido NICS para el complejo 14.

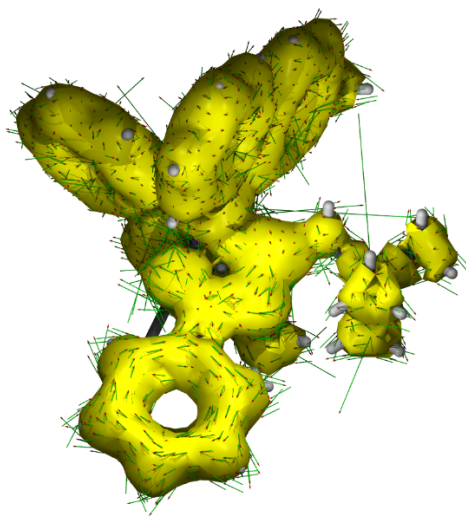


Figura AII.24. Gráfico ACID del complejo 14 con un valor de contorno de 0.03 a.u.

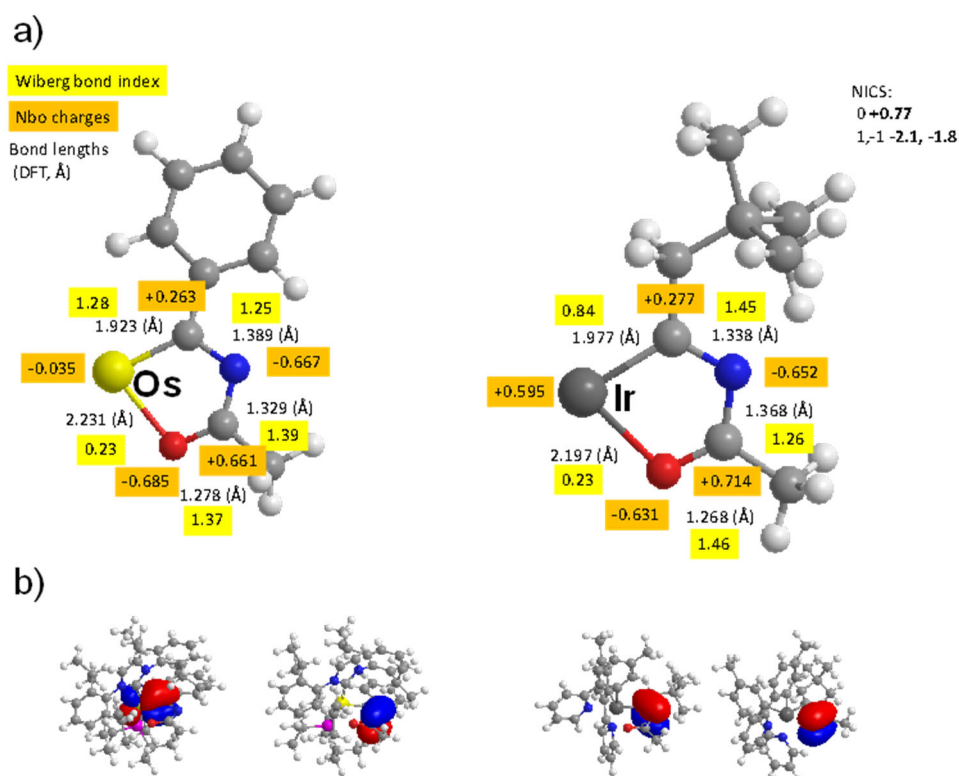


Figura AII.25. Análisis NBO 7.0 (a) y orbitales NBO (b. Valor de contorno 0.03 a.u.) para el anillo de metalazol de los complejos $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C},\text{O-}[\text{C}(\text{Ph})\text{NC}(\text{CH}_3)\text{O}]\}(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ y **15**.*

* *NBO 7.0*. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2018).

ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 14-16 Y 18-22

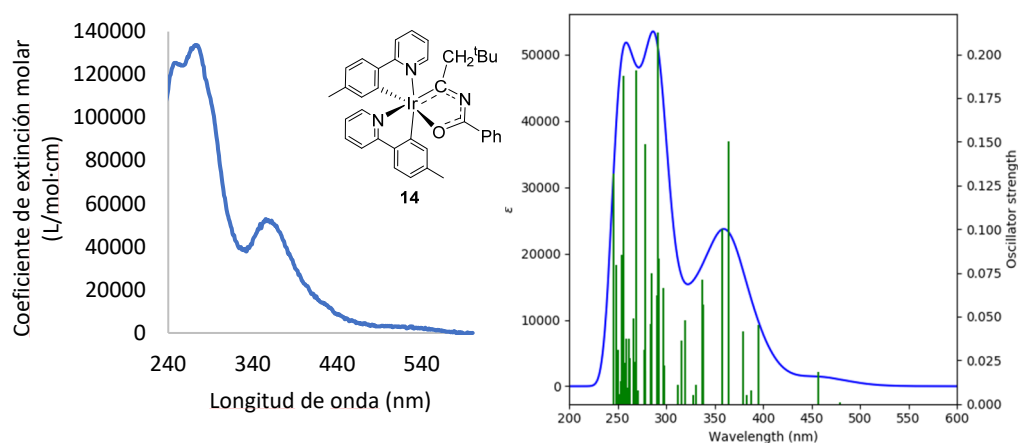


Figura AII.26. Espectro de absorción del complejo **14** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

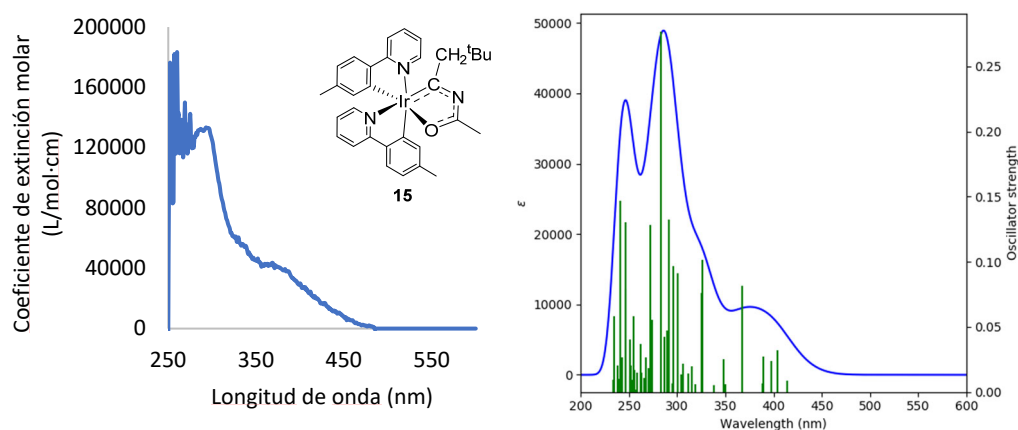


Figura AII.27. Espectro de absorción del complejo **15** observado en tolueno (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en tolueno.

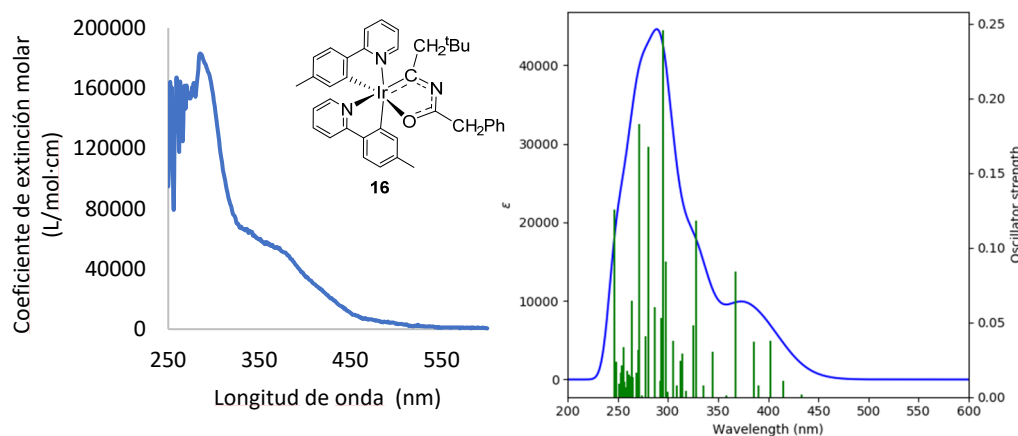


Figura AII.28. Espectro de absorción del complejo **16** observado en tolueno (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en tolueno.

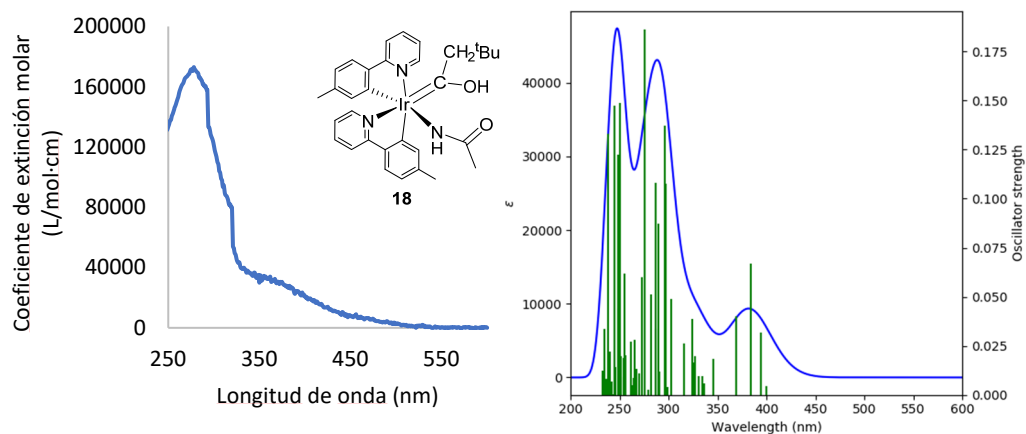


Figura AII.29. Espectro de absorción del complejo **18** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

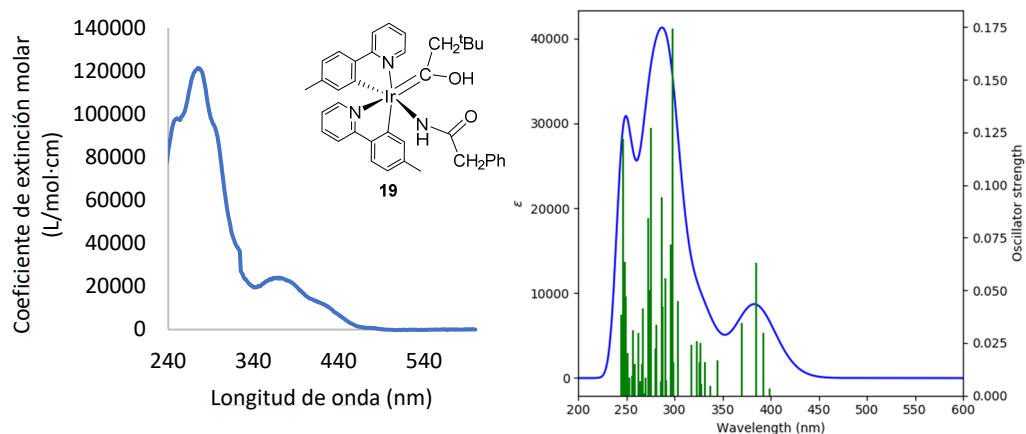


Figura AII.30. Espectro de absorción del complejo **19** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

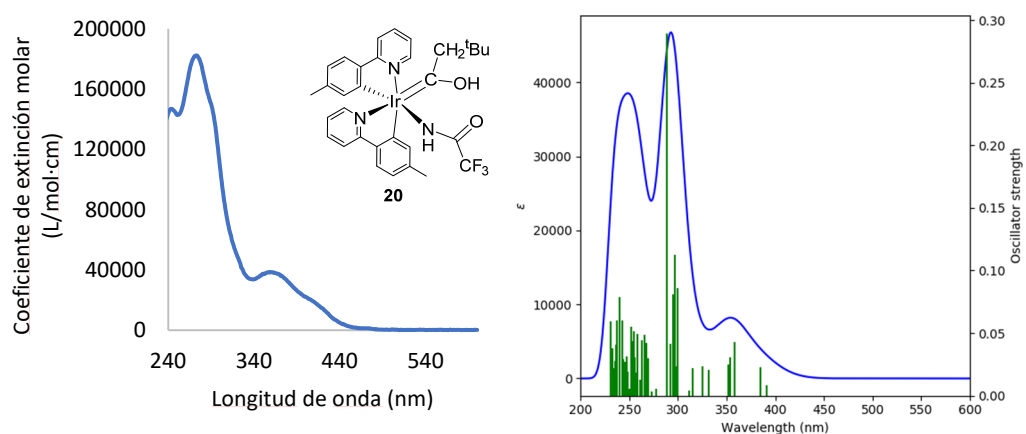


Figura AII.31. Espectro de absorción del complejo **20** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

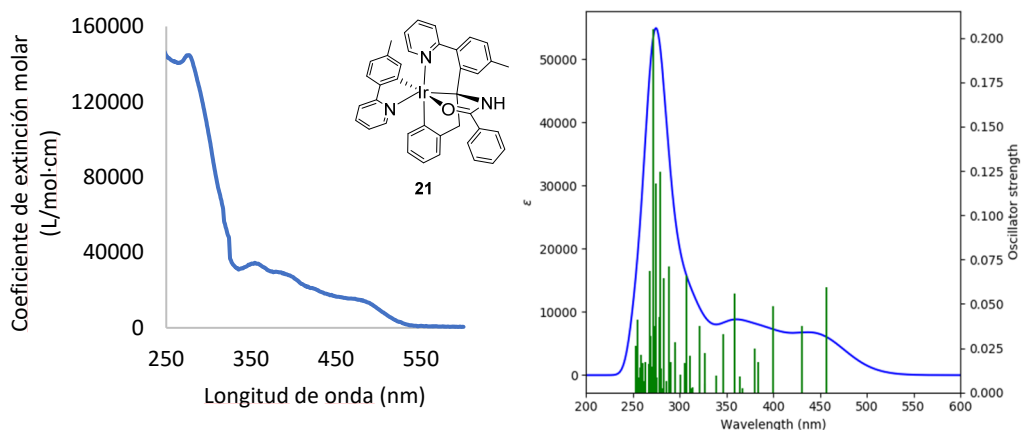


Figura AII.32. Espectro de absorción del complejo **21** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

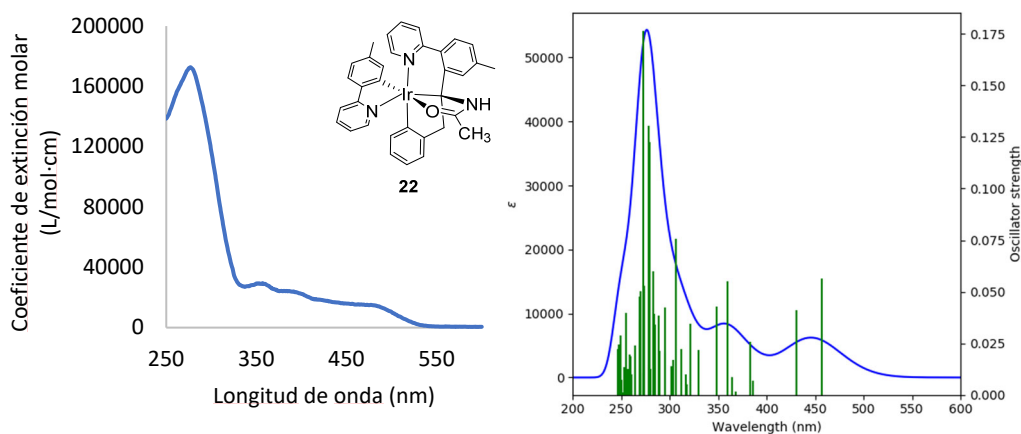


Figura AII.33. Espectro de absorción del complejo **22** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV/VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 14-16 y 18-22

En las tablas AII.1-AII.8 se muestran las principales transiciones de los espectros de UV-Vis calculados, las fuerzas del oscilador y las principales contribuciones.

Tabla AII.1. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **14** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
500	0	T-A	HOMO->LUMO (85%)	H-3->LUMO (2%), H-1->LUMO (6%)
457	0.0181	S-A	H-1->LUMO (93%)	H-2->LUMO (4%)
395	0.0454	S-A	HOMO->L+1 (95%)	-
364	0.1503	S-A	H-2->LUMO (12%), H-1->L+2 (65%)	H-5->LUMO (2%), H-4->LUMO (8%), HOMO->L+2 (8%)
358	0.0999	S-A	H-4->LUMO (11%), H-2->LUMO (57%), H-1->L+2 (17%)	H-5->LUMO (4%), H-1->LUMO (3%), HOMO->L+2 (3%)
292	0.2126	S-A	H-5->L+2 (11%), H-3->L+2 (62%)	H-5->L+1 (6%), H-4->L+1 (2%), H-3->L+1 (4%), H-2->L+2 (3%)
278	0.1484	S-A	H-8->LUMO (15%), H-2->L+3 (47%)	H-9->LUMO (3%), H-7->LUMO (4%), H-5->L+2 (3%), H-4->L+1 (5%), H-4->L+2 (3%), H-4->L+3 (5%), H-3->L+3 (2%), H-2->L+4 (3%)
269	0.1910	S-A	H-2->L+4 (70%)	H-4->L+1 (3%), H-4->L+4 (5%), H-3->L+3 (6%), H-3->L+4 (2%)
250	0.0311	S-A	H-5->L+4 (81%)	H-7->L+1 (2%), H-1->L+8 (4%), HOMO->L+8 (2%)

Tabla AII.2. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **15** en tolueno.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
464	0	T-A	HOMO->LUMO (64%)	H-5->LUMO (2%), H-2->LUMO (7%), H-1->LUMO (7%), HOMO->L+1 (6%)
405	0.0320	S-A	HOMO->LUMO (55%), HOMO->L+2 (29%)	H-1->LUMO (2%), HOMO->L+1 (8%), HOMO->L+3 (2%)
367	0.0818	S-A	H-1->L+1 (61%), H-1->L+2 (20%)	HOMO->L+1 (9%), HOMO->L+2 (3%), HOMO->L+3 (2%)
348	0.0255	S-A	HOMO->L+3 (83%)	-
326	0.1017	S-A	H-2->LUMO (57%), HOMO->L+4 (25%)	H-4->LUMO (8%), H-4->L+2 (2%)
300	0.0910	S-A	H-5->LUMO (61%)	H-4->LUMO (2%), H-3->LUMO (5%), H-3->L+1 (7%), H-3->L+2 (9%), H-2->L+3 (9%)
296	0.0970	S-A	H-3->L+1 (64%)	H-5->LUMO (4%), H-5->L+1 (3%), H-5->L+2 (2%), H-4->LUMO (4%), H-4->L+1 (2%), H-4->L+2 (7%), H-3->L+2 (5%)
262	0.0371	S-A	H-3->L+4 (55%), H-1->L+5 (17%)	H-6->LUMO (5%), H-6->L+1 (7%) H-2->L+4 (3%)

Tabla AII.3. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **16** en tolueno.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
461	0	T-A	HOMO->LUMO (52%), HOMO->L+1 (14%)	H-2->LUMO (3%), H-2->L+1 (4%), H-1->LUMO (5%), H-1->L+1 (4%), H-1->L+2 (2%)
402	0.0377	S-A	HOMO->LUMO (34%), HOMO->L+1 (62%)	-
386	0.0370	S-A	H-1->LUMO (35%), H-1->L+1 (62%)	-
368	0.0841	S-A	H-1->L+2 (85%)	HOMO->L+2 (8%), HOMO->L+3 (2%)
344	0.0305	S-A	HOMO->L+3 (92%)	-
328	0.1182	S-A	H-4->LUMO (19%), H-2->LUMO (61%)	H-5->LUMO (7%), H-5->L+1 (2%), H-2->L+1 (2%)
295	0.2458	S-A	H-3->L+2 (66%), H-2->L+2 (12%)	H-5->L+2 (5%), H-4->L+1 (3%), H-4->L+2 (3%)
287	0.0599	S-A	H-5->L+2 (75%)	H-4->L+2 (9%), H-3->L+2 (6%), H-2->L+3 (3%)
281	0.1673	S-A	H-2->L+3 (59%)	H-4->L+1 (9%), H-4->L+2 (2%), H-4->L+3 (8%), H-3->L+3 (4%), H-2->L+4 (3%)
271	0.1825	S-A	H-3->L+3 (41%), H-2->L+4 (39%)	H-4->L+1 (2%), H-4->L+4 (3%)

Tabla AII.4. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **18** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
455	0	T-A	H-4->L+1 (10%), HOMO->L+1 (71%)	HOMO->LUMO (6%)
394	0.0316	S-A	HOMO->L+1 (92%)	H-1->L+1 (2%), HOMO->LUMO (3%)
384	0.0669	S-A	H-1->LUMO (97%)	-
369	0.0403	S-A	H-1->L+1 (94%)	-
316	0.0263	S-A	H-1->L+3 (95%)	-
297	0.1077	S-A	H-5->LUMO (17%), H-4->L+1 (56%)	H-4->LUMO (3%), H-3->L+1 (5%), H-3->L+2 (7%), H-2->L+2 (4%)
290	0.0875	S-A	H-5->L+1 (72%)	H-5->LUMO (5%), H-4->L+1 (6%), HOMO->L+4 (2%), HOMO->L+5 (4%)
275	0.1864	S-A	H-3->L+3 (68%)	H-5->LUMO (8%), H-5->L+3 (2%), H-4->L+3 (5%), H-3->L+2 (2%), H-2->L+3 (3%)
273	0.0601	S-A	H-4->L+2 (76%)	H-5->L+2 (5%), H-4->L+3 (2%), H-3->L+2 (6%)
250	0.1486	S-A	H-1->L+6 (49%), H-1->L+8 (18%)	H-8->L+1 (9%), H-7->LUMO (3%), H-7->L+1 (3%)

Tabla AII.5. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **19** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
453	0	T-A	H-4->L+1 (11%), HOMO->L+1 (72%)	HOMO->LUMO (3%)
392	0.0298	S-A	HOMO->L+1 (91%)	H-1->L+1 (2%), HOMO->LUMO (4%)
385	0.0631	S-A	H-1->LUMO (96%)	-
370	0.0345	S-A	H-1->L+1 (94%)	HOMO->L+1 (2%)
317	0.0241	S-A	H-1->L+3 (95%)	-
298	0.1745	S-A	H-4->L+1 (72%)	H-5->LUMO (3%), H-5->L+1 (2%), H-3->L+1 (7%), H-2->L+2 (3%)
274	0.0500	S-A	H-4->L+2 (74%)	H-5->L+2 (2%), H-4->L+1 (2%), H-4->L+3 (5%), H-3->L+2 (7%)
263	0.0296	S-A	H-4->L+3 (75%)	H-5->L+2 (3%), H-4->L+2 (5%), H-3->L+3 (6%)
249	0.0472	S-A	H-8->L+1 (42%)	H-8->LUMO (3%), H-3->L+5 (4%), H-3->L+6 (6%), H-3->L+7 (5%), H-1->L+8 (8%), H-1->L+9 (3%), H-1->L+10 (6%), HOMO->L+9 (4%)

Tabla AII.6. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **20** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
447	0	T-A	H-2->L+1 (13%), HOMO->L+1 (62%)	H-1->L+1 (9%)
385	0.0231	S-A	HOMO->LUMO (72%), HOMO->L+1 (25%)	-
359	0.0430	S-A	H-1->LUMO (89%)	H-1->L+1 (3%)
297	0.1124	S-A	H-3->LUMO (35%), H-2->L+1 (19%), H-1->L+4 (23%)	H-4->L+1 (4%), H-3->L+1 (4%), H-2->LUMO (4%), H-1->L+3 (4%)
289	0.2895	S-A	H-4->LUMO (45%), H-3->LUMO (18%)	H-4->L+1 (8%), H-3->L+1 (7%), H-3->L+2 (2%), H-1->L+3 (2%), H-1->L+4 (7%)
270	0.0302	S-A	H-2->L+3 (58%)	H-4->L+3 (5%), H-3->L+2 (3%), H-3->L+3 (8%), H-2->L+2 (5%), H-2->L+4 (6%), H-1->L+3 (4%)
258	0.0493	S-A	H-7->LUMO (49%), HOMO->L+6 (27%)	H-6->LUMO (4%), H-4->L+2 (3%), H-4->L+3 (2%), HOMO->L+7 (4%)
247	0.0252	S-A	H-5->L+2 (44%), H-1->L+6 (24%)	H-8->LUMO (4%), H-7->L+1 (2%), H-6->L+3 (3%), H-4->L+4 (4%), HOMO->L+8 (7%)

Tabla AII.7. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **21** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
494	0	T-A	HOMO->LUMO (59%), HOMO->L+1 (27%)	H-3->L+1 (4%), HOMO->L+2 (2%)
457	0.0596	S-A	HOMO->LUMO (87%), HOMO->L+1 (10%)	-
430	0.0374	S-A	HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+1 (85%)	-
400	0.0488	S-A	HOMO->L+2 (92%)	HOMO->L+1 (2%), HOMO->L+3 (3%)
359	0.0559	S-A	H-2->LUMO (25%), H-2->L+1 (10%), H-1->L+1 (52%)	HOMO->L+4 (7%)
347	0.0330	S-A	H-2->L+1 (71%), H-1->L+1 (16%)	H-2->L+2 (4%)
279	0.1247	S-A	H-4->L+1 (12%), H-3->L+3 (10%), HOMO->L+8 (49%)	H-5->L+1 (5%), H-5->L+2 (3%), HOMO->L+9 (3%)
273	0.0373	S-A	H-3->L+4 (66%)	H-6->L+1 (3%), H-6->L+2 (2%), H-1->L+6 (9%), HOMO->L+10 (5%)
272	0.2051	S-A	H-7->LUMO (34%), H-1->L+5 (12%), H-1->L+6 (28%)	H-3->L+4 (7%), HOMO->L+11 (2%)

Tabla AII.8. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **22** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
494	0	T-A	HOMO->LUMO (56%), HOMO->L+1 (33%)	H-3->L+1 (4%)
457	0.0564	S-A	HOMO->LUMO (86%), HOMO->L+1 (12%)	-
431	0.0410	S-A	HOMO->LUMO (13%), HOMO->L+1 (84%)	-
383	0.0258	S-A	H-1->LUMO (77%), HOMO->L+2 (19%)	-
360	0.0550	S-A	H-2->LUMO (24%), H-2->L+1 (14%), H-1->L+1 (51%)	HOMO->L+3 (7%)
348	0.0427	S-A	H-2->L+1 (73%), H-1->L+1 (19%)	-
307	0.0757	S-A	H-4->LUMO (15%), H-3->L+1 (40%), H-2->L+3 (16%), H-1->L+3 (17%)	H-5->LUMO (6%)
272	0.1766	S-A	H-7->LUMO (19%), H-3->L+3 (57%)	H-6->L+1 (3%), H-1->L+4 (4%), HOMO->L+8 (3%)

ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 14-22

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad (%) de los complejos **14-22** se muestran en las tablas AII.9-AII.17, mientras que en las figuras AII.12-AII.20 se recopilan los orbitales moleculares de los mismos.

Tabla AII.9. Composición de los orbitales moleculares del complejo **14**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	0.53	7	54	38	1
L+8	0.44	9	35	53	3
L+7	0.22	14	1	2	83
L+6	0.12	84	3	2	11
L+5	-0.09	1	0	0	98
L+4	-0.61	2	72	26	0
L+3	-0.82	3	25	71	1
L+2	-1.17	5	80	14	1
L+1	-1.28	3	15	80	1
LUMO	-1.75	7	1	2	90
HOMO	-5.18	43	12	38	6
H-1	-5.26	41	43	11	5
H-2	-5.86	29	25	34	12
H-3	-6	12	65	9	13
H-4	-6.09	34	5	39	22
H-5	-6.16	15	10	22	52
H-6	-6.7	14	40	6	40
H-7	-6.83	20	16	52	11
H-8	-6.89	1	1	1	96
H-9	-7.04	15	28	36	21

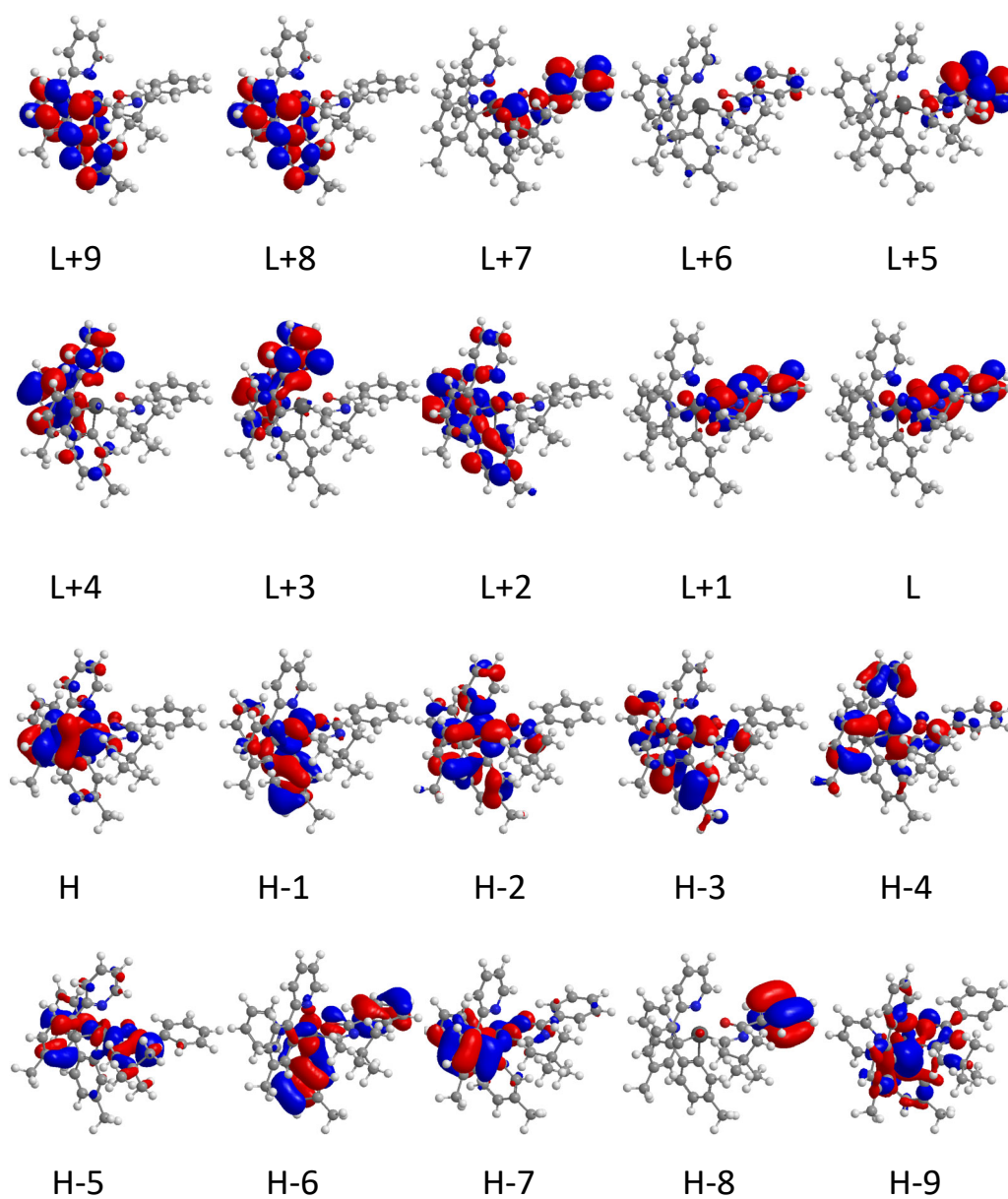


Figura AII.34. Orbitales moleculares del complejo **14** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.10. Composición de los orbitales moleculares del complejo **15**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	1.2	22	51	25	2
L+8	1.04	8	23	69	1
L+7	0.64	7	62	29	1
L+6	0.52	8	28	63	1
L+5	0.12	94	2	2	3
L+4	-0.6	2	80	17	1
L+3	-0.83	4	17	73	6
L+2	-1.07	9	15	10	66
L+1	-1.14	5	74	11	10
LUMO	-1.3	2	8	83	6
HOMO	-5.09	44	13	37	6
H-1	-5.17	40	44	12	4
H-2	-5.79	28	28	32	12
H-3	-5.91	10	58	10	21
H-4	-6.04	37	15	13	35
H-5	-6.05	16	7	52	26
H-6	-6.73	22	13	54	11
H-7	-6.78	31	56	6	7
H-8	-6.94	15	26	36	23
H-9	-7.23	19	32	29	21

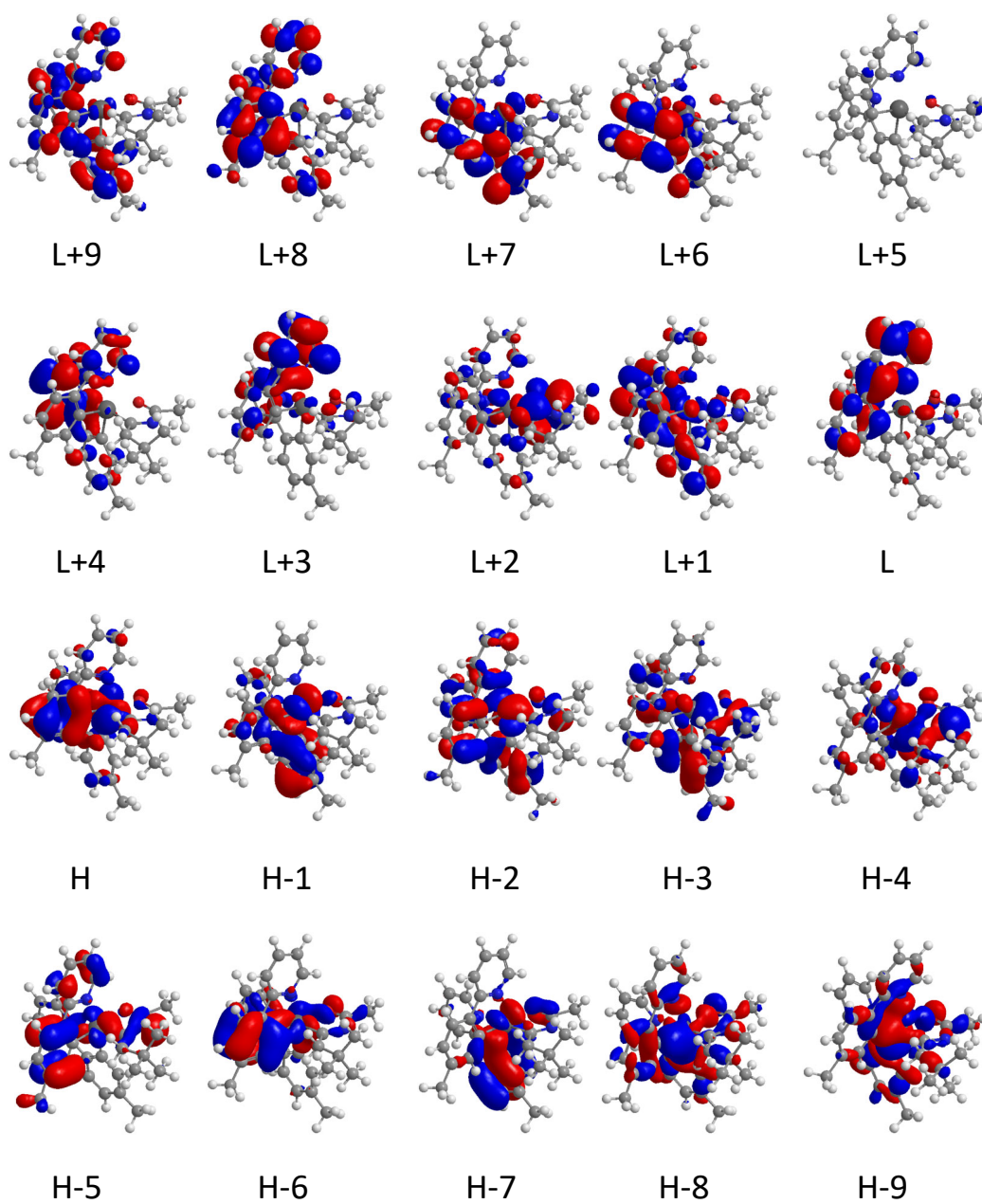


Figura AII.35. Orbitales moleculares del complejo **15** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.11. Composición de los orbitales moleculares del complejo **16**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	0.65	8	61	30	1
L+8	0.55	9	28	62	1
L+7	0.21	93	3	1	3
L+6	0.03	3	0	2	96
L+5	-0.07	1	0	0	98
L+4	-0.58	2	73	25	1
L+3	-0.79	3	25	71	1
L+2	-1.12	5	86	8	1
L+1	-1.18	9	3	47	42
LUMO	-1.3	4	8	43	45
HOMO	-5.07	44	16	35	5
H-1	-5.15	40	41	15	5
H-2	-5.79	23	34	34	10
H-3	-5.91	11	57	18	15
H-4	-6.02	40	7	38	15
H-5	-6.07	16	11	16	57
H-6	-6.55	3	8	7	82
H-7	-6.73	22	17	41	19
H-8	-6.78	9	8	14	69
H-9	-6.81	25	40	5	30

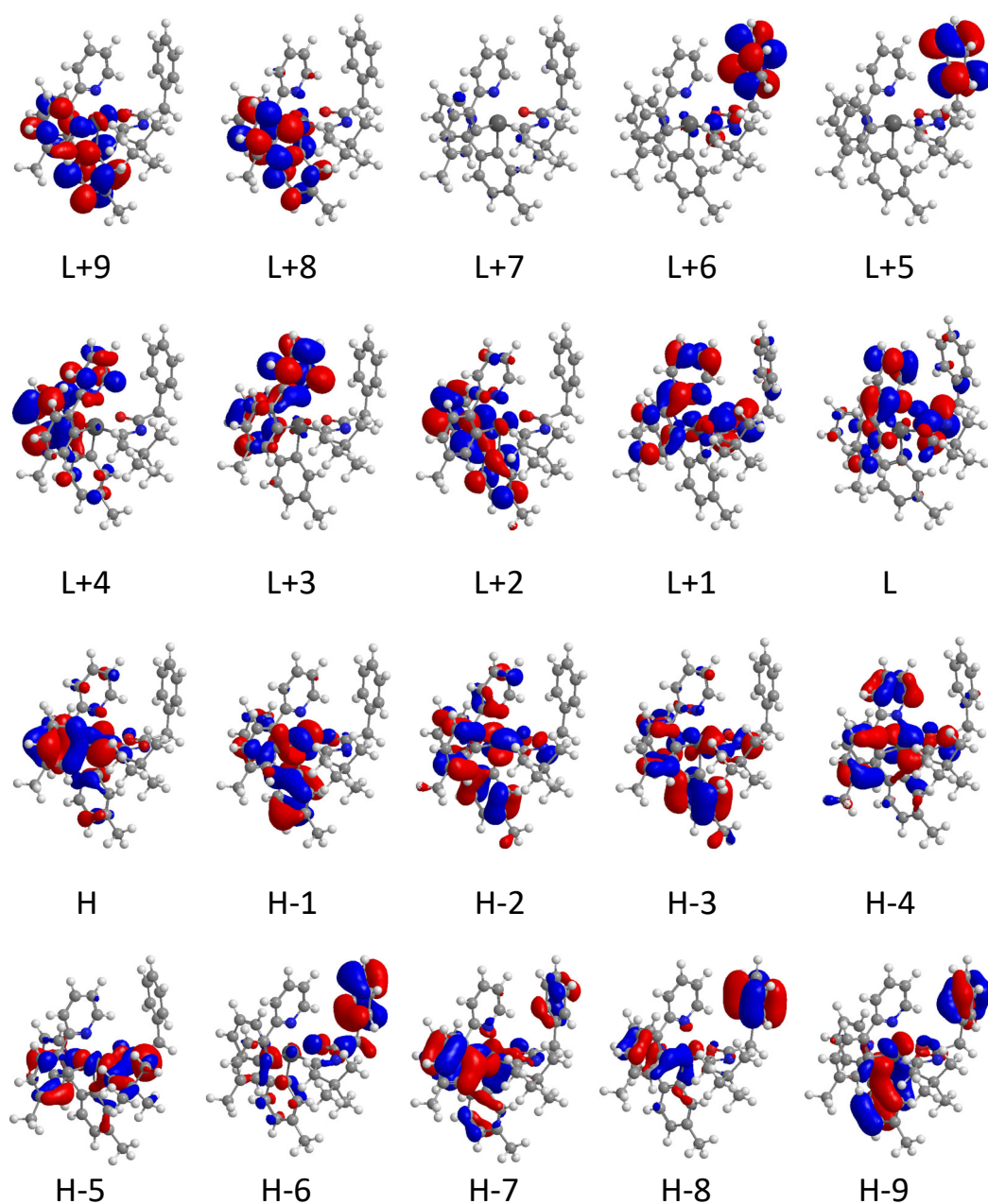


Figura AII.36. Orbitales moleculares del complejo **16** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.12. Composición de los orbitales moleculares del complejo **17**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Metalaciclo
L+9	1.05	17	43	37	3
L+8	0.89	12	26	61	1
L+7	0.43	9	54	36	1
L+6	0.32	13	31	56	1
L+5	0.09	90	5	3	2
L+4	-0.68	2	75	23	0
L+3	-0.9	3	22	74	1
L+2	-1.27	5	87	7	1
L+1	-1.38	4	8	87	1
LUMO	-1.82	11	2	4	84
HOMO	-5.39	39	17	40	4
H-1	-5.46	35	46	16	3
H-2	-6.01	15	51	31	3
H-3	-6.14	10	36	50	4
H-4	-6.37	50	11	21	18
H-5	-6.51	14	14	4	68
H-6	-6.99	27	16	50	7
H-7	-7.08	36	50	8	6
H-8	-7.23	15	39	31	14
H-9	-7.56	17	16	38	29

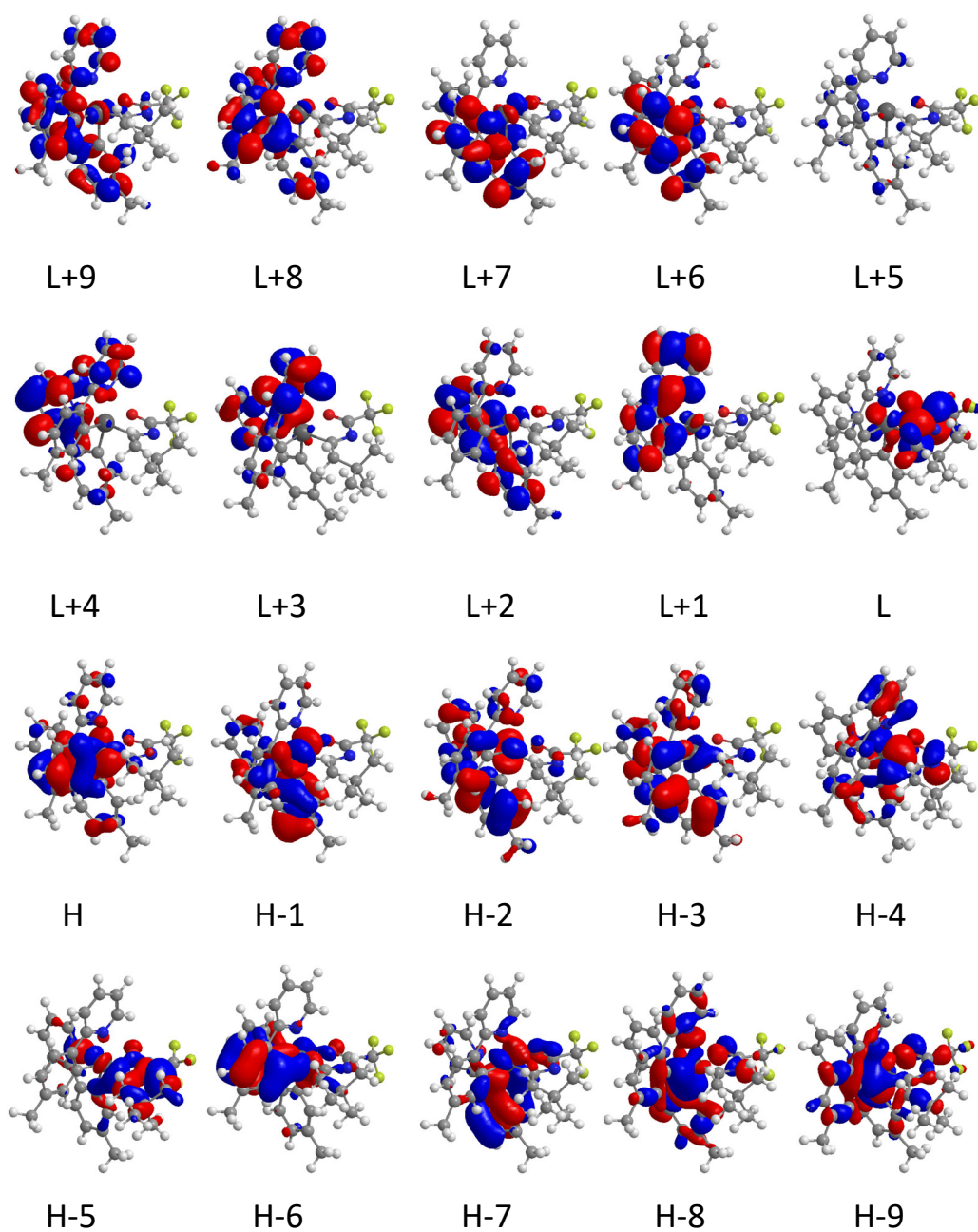


Figura AII.37. Orbitales moleculares del complejo 17 (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.13. Composición de los orbitales moleculares del complejo **18**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Carbeno	Amida
L+9	1.04	7	67	24	1	2
L+8	0.66	12	33	24	1	30
L+7	0.57	6	15	67	0	12
L+6	0.44	7	53	1	0	39
L+5	0.27	29	1	3	65	2
L+4	0.03	80	1	2	15	3
L+3	-0.6	2	35	62	0	0
L+2	-0.81	4	61	34	1	1
L+1	-1.16	4	7	87	1	1
LUMO	-1.24	4	88	8	0	0
HOMO	-5.08	46	6	45	1	3
H-1	-5.2	41	45	5	4	4
H-2	-5.61	13	3	11	66	6
H-3	-5.76	52	28	12	8	1
H-4	-5.9	16	4	76	2	1
H-5	-6.03	20	66	10	4	1
H-6	-6.62	16	29	34	1	20
H-7	-6.77	27	37	29	5	2
H-8	-6.96	17	35	39	2	7
H-9	-7.21	18	41	27	1	13

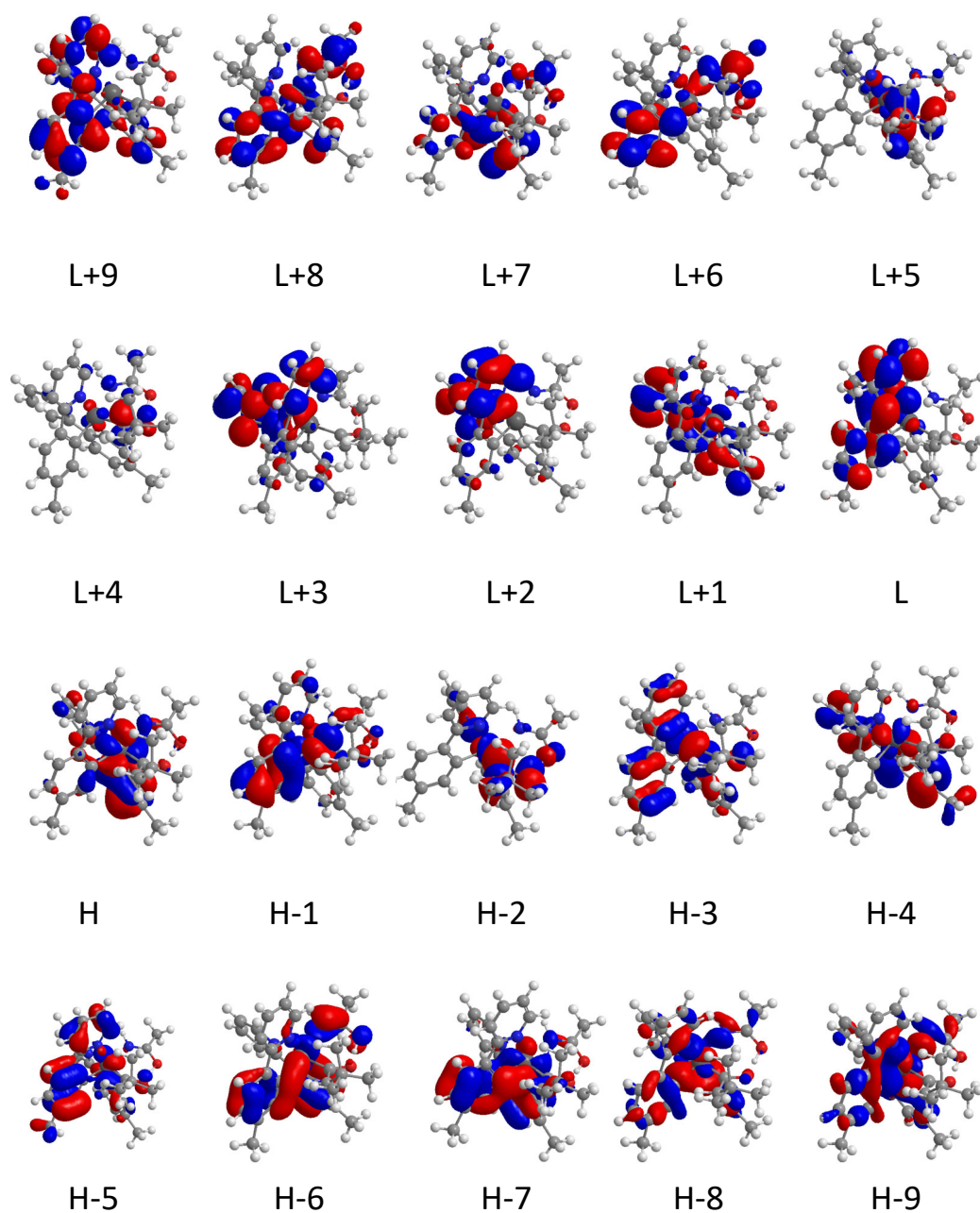


Figura AII.38. Orbitales moleculares del complejo **18** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.14. Composición de los orbitales moleculares del complejo **19**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Carbeno	Amida
L+9	0.59	11	7	69	1	12
L+8	0.48	10	60	3	1	26
L+7	0.29	36	1	4	49	11
L+6	0.1	64	2	3	28	3
L+5	-0.09	2	1	7	1	89
L+4	-0.11	1	0	2	1	96
L+3	-0.61	2	40	51	0	6
L+2	-0.81	3	56	36	1	3
L+1	-1.15	3	5	88	1	2
LUMO	-1.23	4	90	6	0	0
HOMO	-5.08	46	6	44	1	3
H-1	-5.18	42	44	4	5	5
H-2	-5.64	13	3	11	65	7
H-3	-5.76	51	27	12	8	1
H-4	-5.87	16	4	77	2	2
H-5	-6.02	20	66	8	4	2
H-6	-6.51	8	24	22	1	45
H-7	-6.68	11	7	27	2	53
H-8	-6.78	11	22	5	2	60
H-9	-6.81	12	14	19	2	52

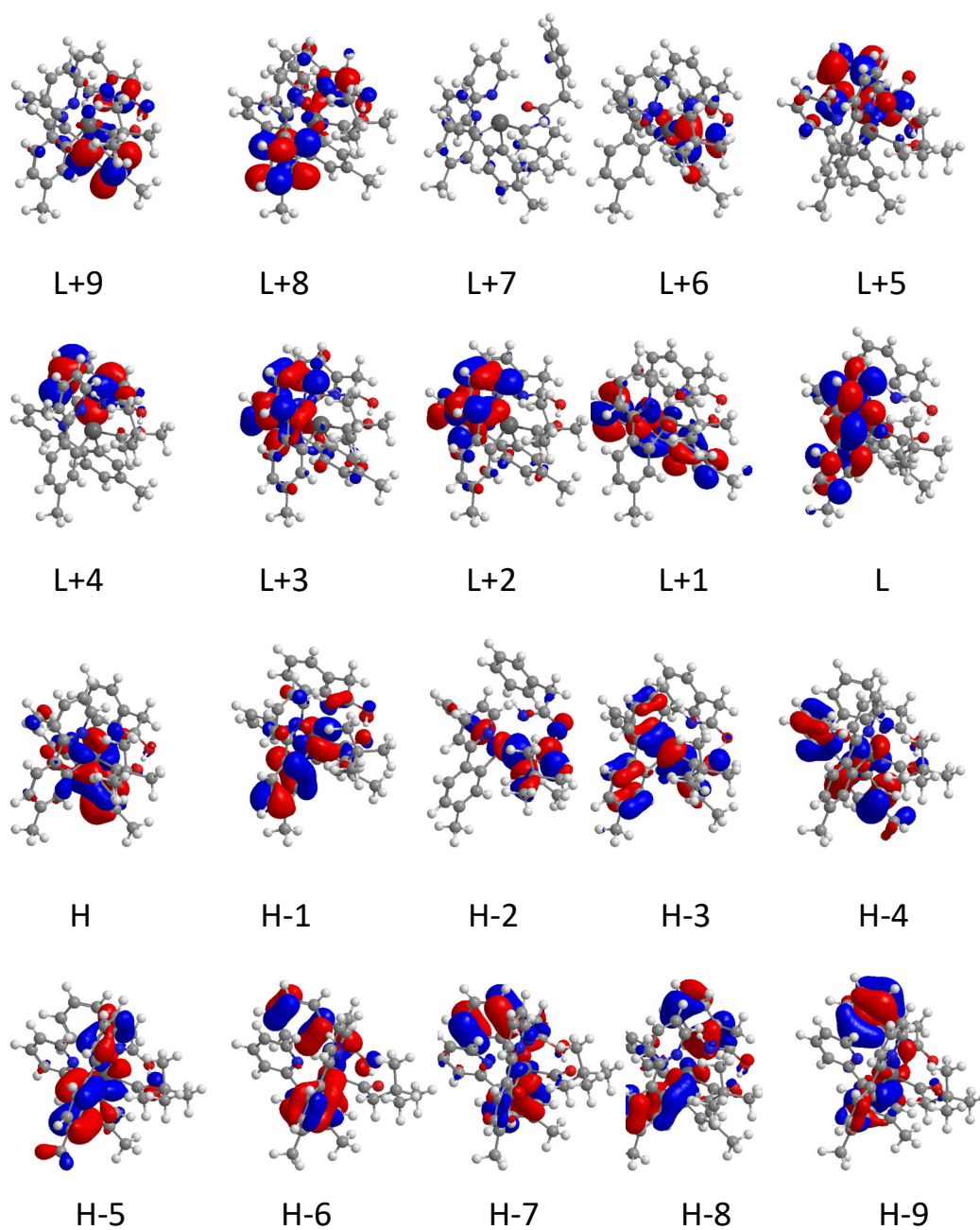


Figura AII.39. Orbitales moleculares del complejo **19** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.15. Composición de los orbitales moleculares del complejo **20**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py (1)	Ph-py (2)	Carbeno	Amida
L+9	0.95	7	52	40	1	0
L+8	0.47	6	39	47	0	7
L+7	0.37	5	42	47	0	5
L+6	0.22	7	14	1	1	79
L+5	0.14	93	1	1	2	3
L+4	-0.62	8	33	37	22	0
L+3	-0.78	12	16	20	52	0
L+2	-0.88	3	53	43	0	0
L+1	-1.31	3	0	92	4	1
LUMO	-1.34	2	92	2	3	0
HOMO	-5.29	44	16	32	1	7
H-1	-5.51	32	46	20	1	0
H-2	-6.04	11	14	72	0	3
H-3	-6.11	10	71	14	2	3
H-4	-6.34	62	18	9	10	1
H-5	-6.51	7	14	39	6	35
H-6	-6.87	11	1	18	40	29
H-7	-6.96	25	47	13	8	7
H-8	-7.17	23	31	32	2	11
H-9	-7.45	20	34	34	3	9

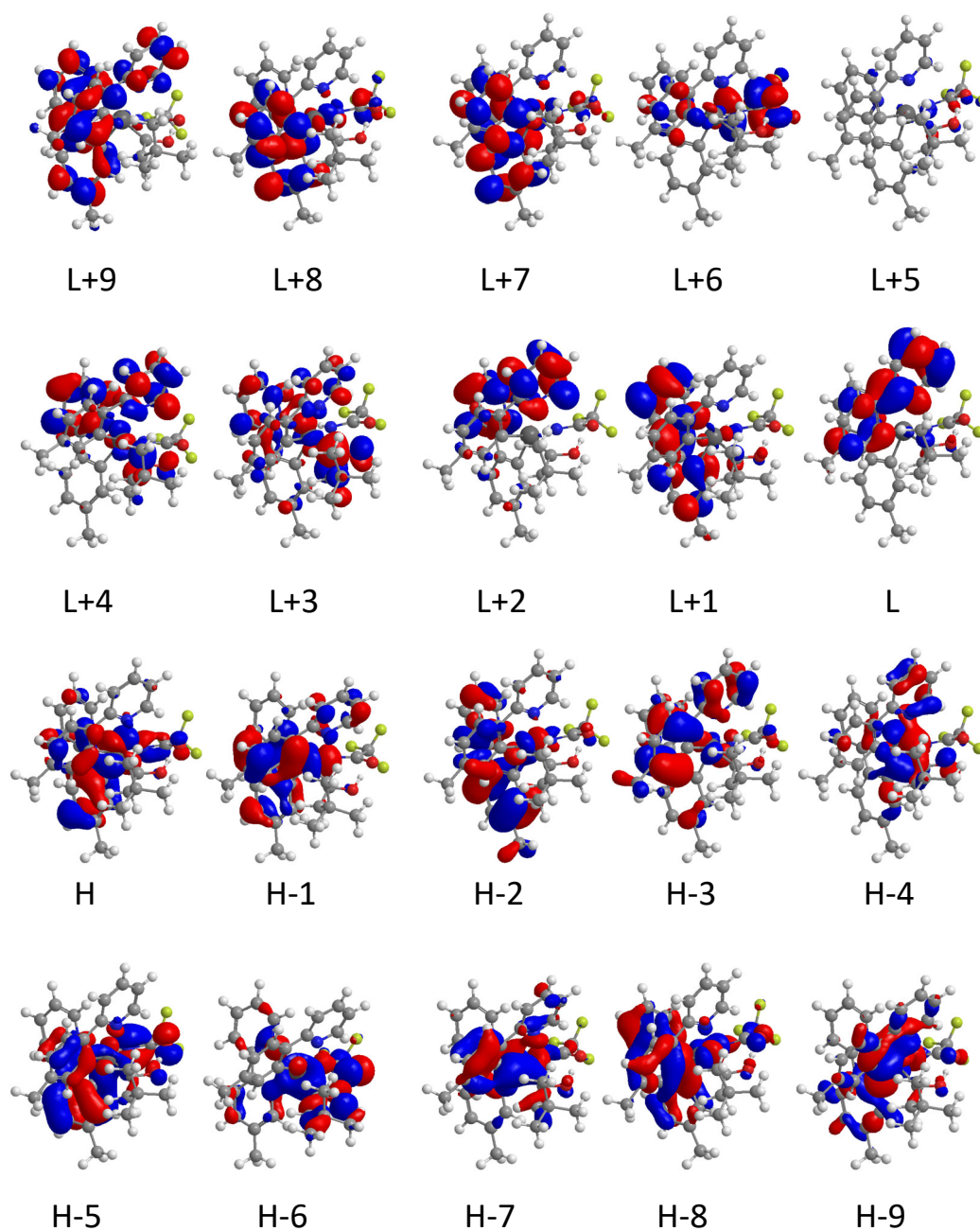


Figura AII.40. Orbitales moleculares del complejo **20** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.16. Composición de los orbitales moleculares del complejo **21**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py	Ph-py (6tt')	CH ₂ -Ph (6tt')	Amiduro (6tt')	C _q (6tt')
L+9	0.59	7	68	2	20	2	0
L+8	0.46	4	2	72	20	1	1
L+7	0.21	88	1	9	1	1	0
L+6	-0.04	12	2	80	2	4	1
L+5	-0.22	1	0	0	0	99	0
L+4	-0.56	3	67	29	1	0	0
L+3	-0.75	2	29	64	0	4	0
L+2	-0.96	2	12	5	1	81	0
L+1	-1.07	4	65	20	1	10	0
LUMO	-1.26	2	19	76	1	2	0
HOMO	-4.65	47	25	3	23	2	0
H-1	-5.29	70	12	11	5	0	2
H-2	-5.46	78	8	3	6	2	2
H-3	-5.66	2	57	1	37	1	1
H-4	-5.95	9	43	11	34	1	2
H-5	-6.01	11	6	21	51	6	5
H-6	-6.07	6	32	23	29	6	4
H-7	-6.37	3	4	81	5	4	4
H-8	-6.82	12	4	34	33	17	1
H-9	-6.86	4	11	5	6	74	1

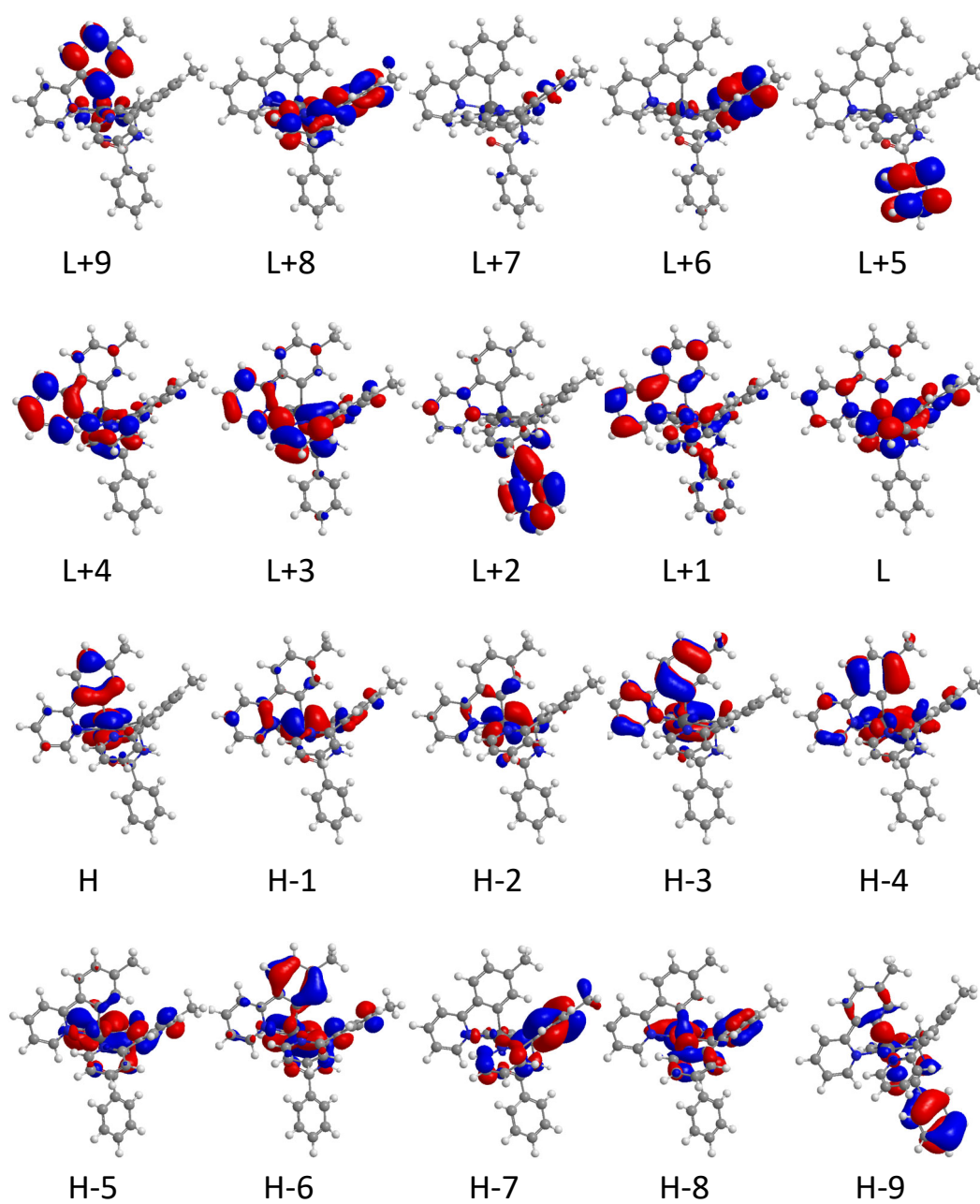


Figura AII.41. Orbitales moleculares del complejo **21** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AII.17. Composición de los orbitales moleculares del complejo **22**.

OM	E (eV)	Iridio	Ph-py	Ph-py (6tt')	CH ₂ -Ph (6tt')	Amiduro (6tt')	C _q (6tt')
L+9	0.72	9	18	2	35	36	0
L+8	0.63	5	11	24	58	2	0
L+7	0.51	7	25	32	12	23	0
L+6	0.45	4	13	44	19	18	1
L+5	0.15	84	1	9	1	5	0
L+4	-0.09	14	2	73	2	8	0
L+3	-0.55	3	66	29	1	0	0
L+2	-0.76	3	30	66	0	1	0
L+1	-1.05	5	77	17	1	0	0
LUMO	-1.25	2	17	80	1	0	0
HOMO	-4.64	48	25	3	23	1	0
H-1	-5.28	71	12	10	5	0	2
H-2	-5.44	80	8	3	5	2	2
H-3	-5.65	2	57	1	38	1	0
H-4	-5.95	9	44	11	33	1	2
H-5	-6.02	9	8	18	58	4	4
H-6	-6.07	7	29	30	22	7	5
H-7	-6.37	3	4	80	5	4	4
H-8	-6.78	13	8	28	29	21	2
H-9	-6.9	12	28	18	23	10	9

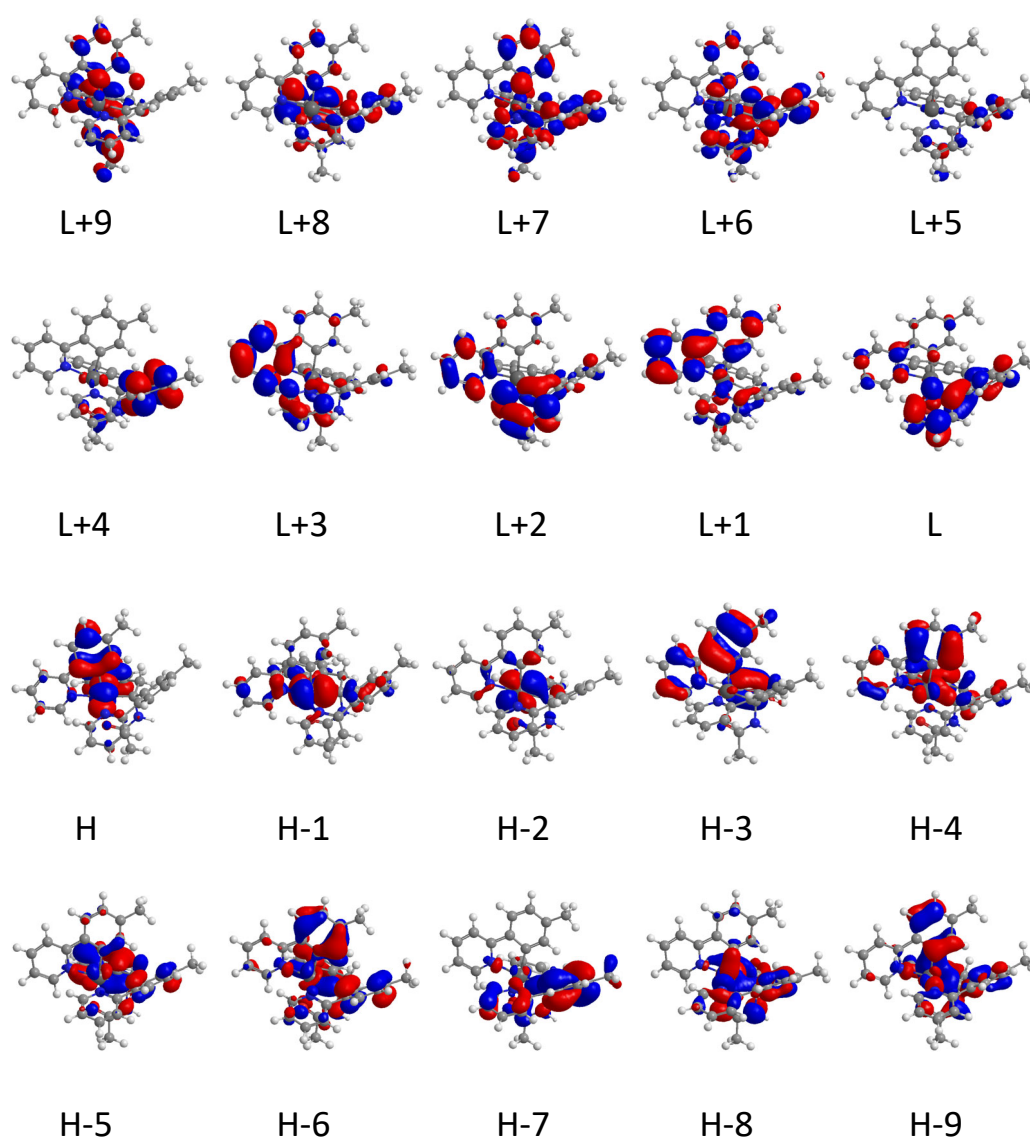


Figura AII.42. Orbitales moleculares del complejo **22** (valor de contorno 0.03 a.u.).

DENSIDADES DE ESPÍN DE LOS COMPLEJOS 14-22

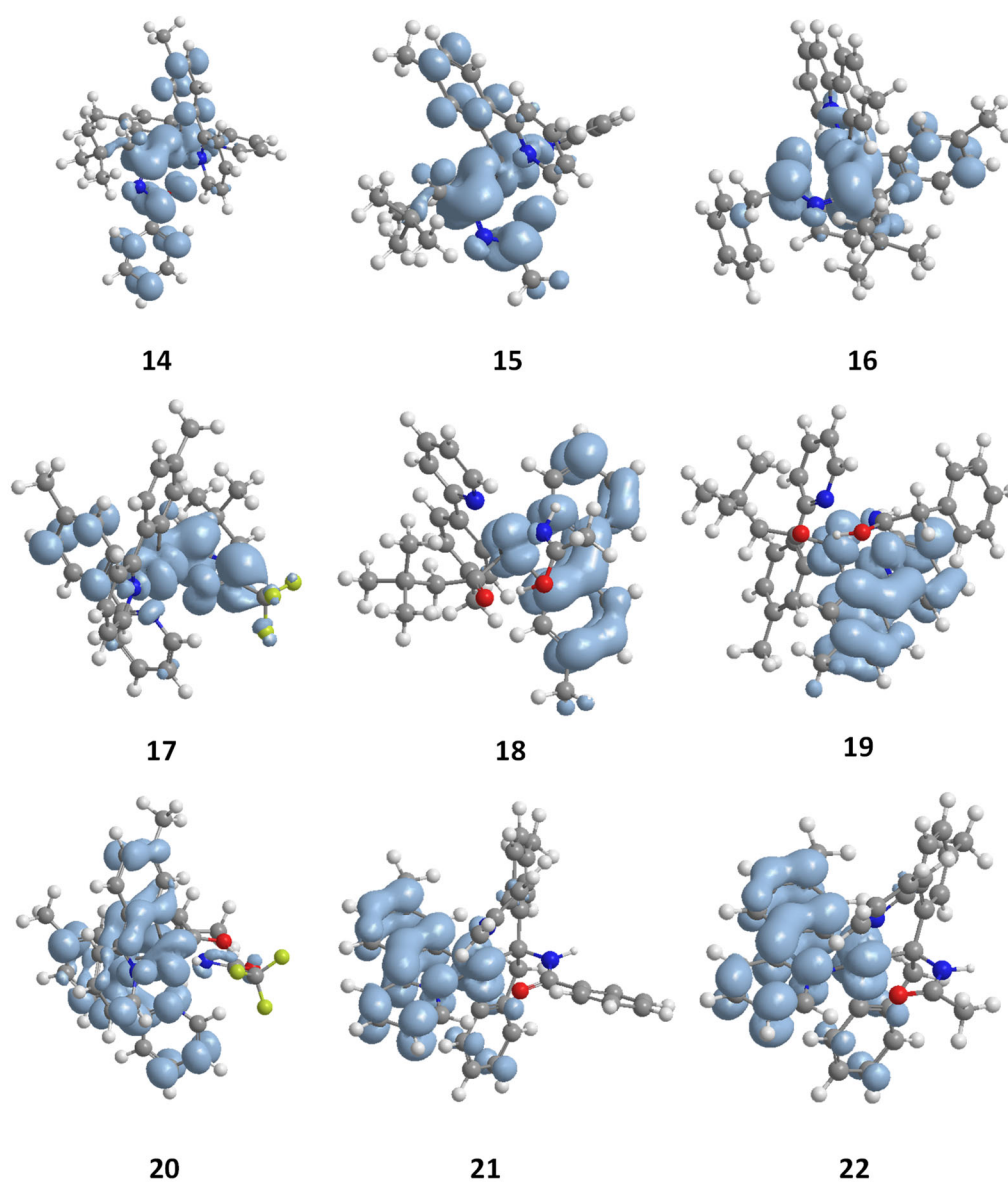


Figura AII.43. Distribuciones de densidades de espín del triplete T_1 optimizado de los complejos 14-22 (valor de contorno 0.002 a.u.).

VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 14 Y 18-22

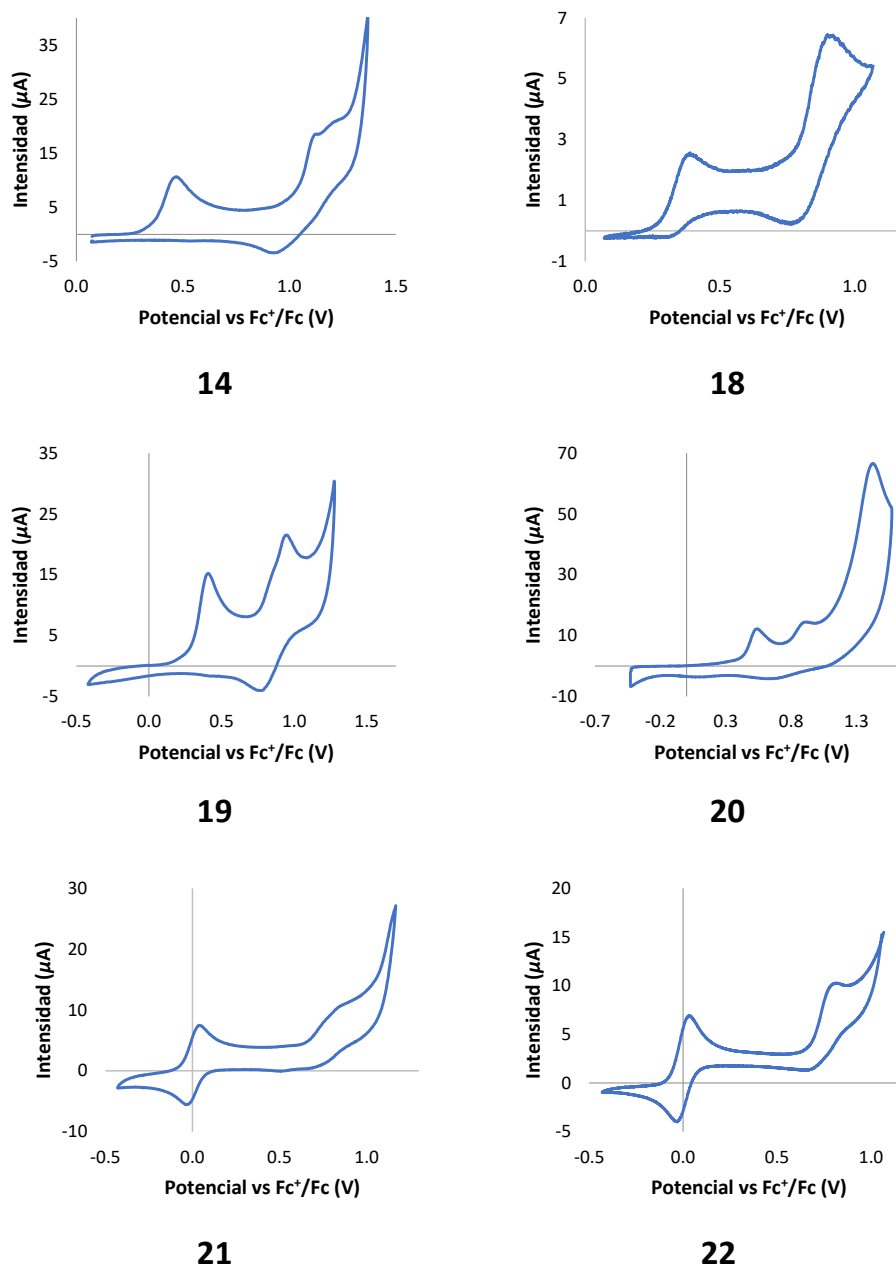


Figura AII.44. Voltamogramas cíclicos de los complejos **14**, **18-22** en DCM (10^{-3} M) utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M) y usando una velocidad de barrido de 250 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN DE LOS COMPLEJOS 14-16 Y 18-22

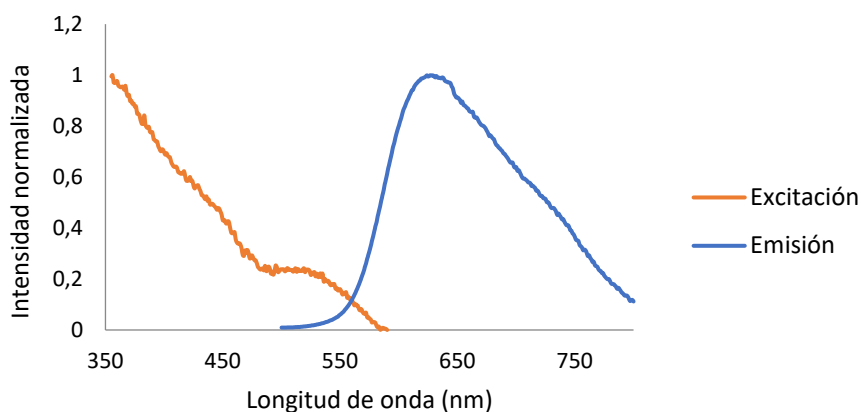


Figura AII.45. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **14** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

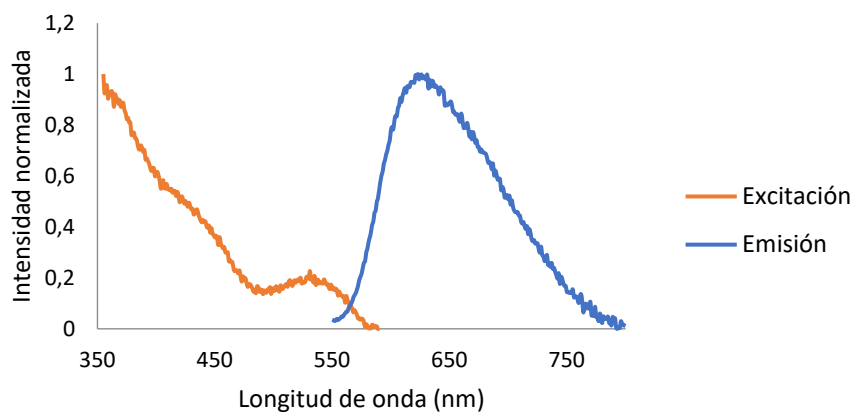


Figura AII.46. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **14** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

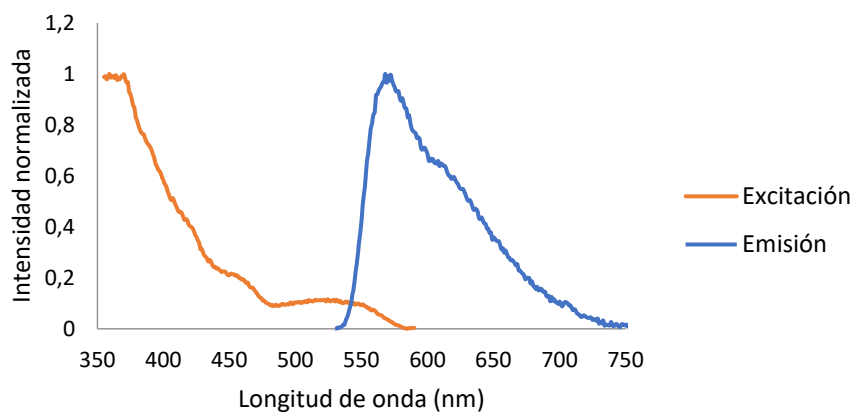


Figura AII.47. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **14** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

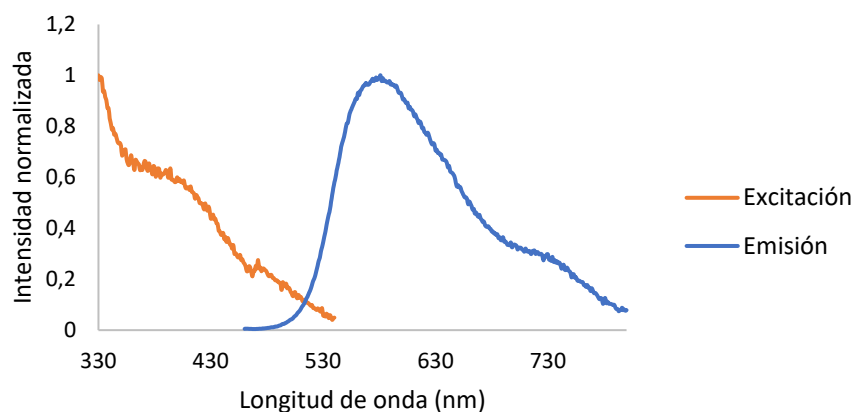


Figura AII.48. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **15** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

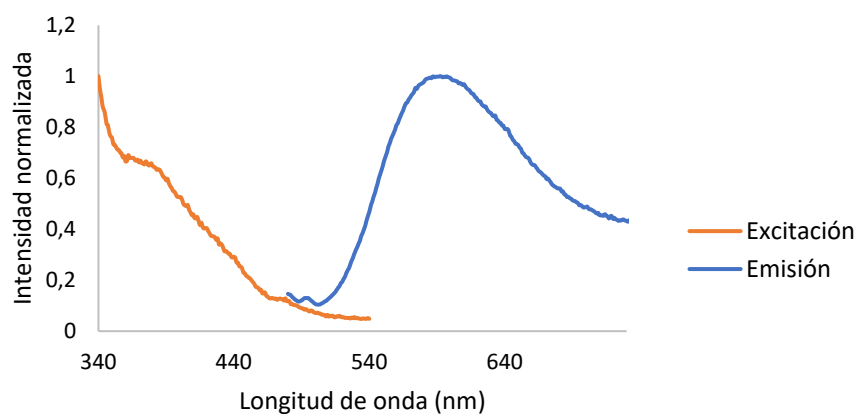


Figura AII.49. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **15** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 298 K.

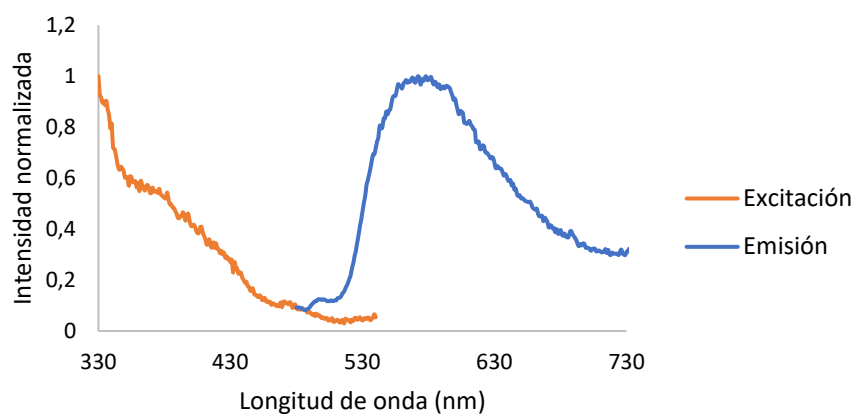


Figura AII.50. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **15** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 77 K.

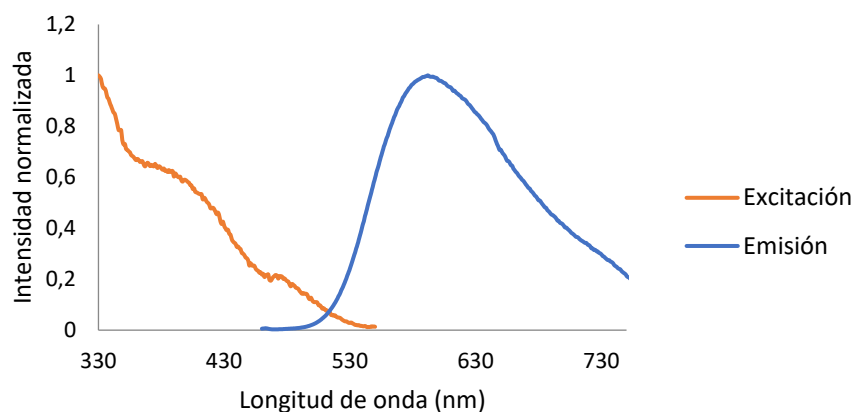


Figura AII.51. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **16** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

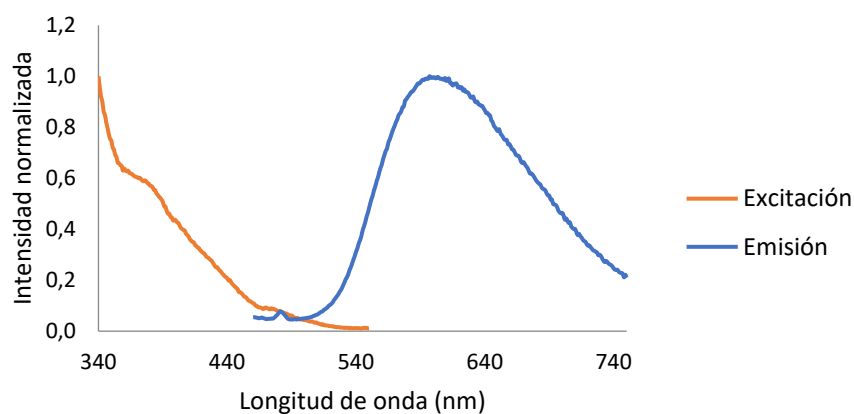


Figura AII.52. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **16** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 298 K.

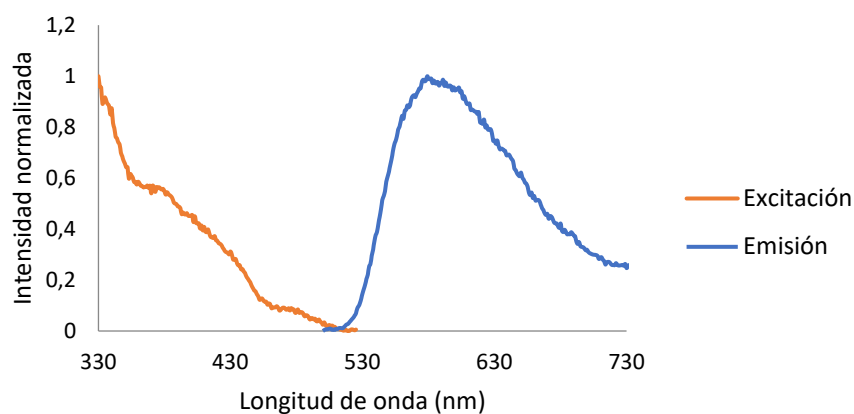


Figura AII.53. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **16** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 77 K.

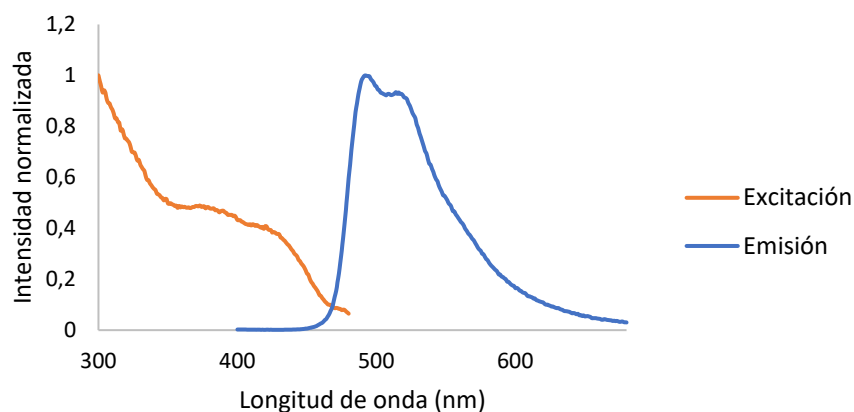


Figura AII.54. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **18** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

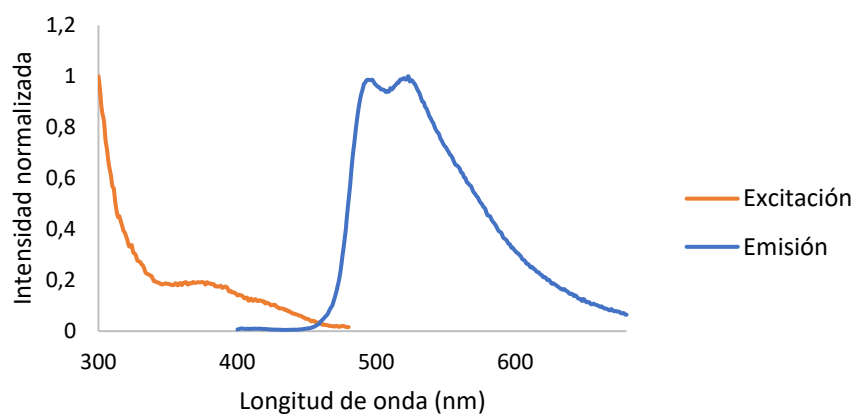


Figura AII.55. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **18** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

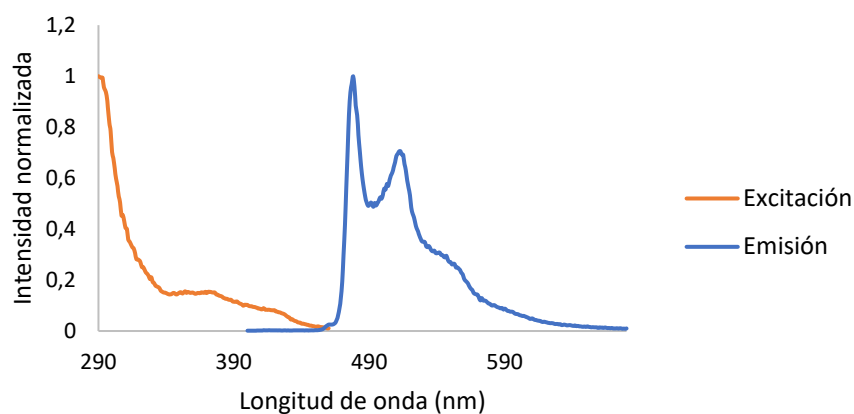


Figura AII.56. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **18** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

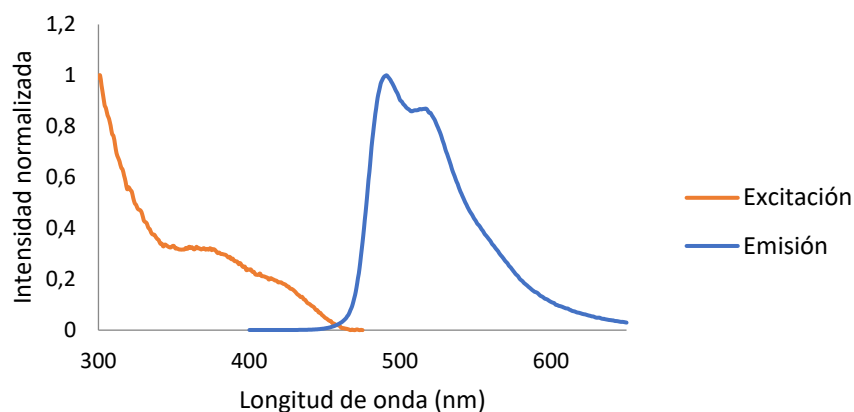


Figura AII.57. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **19** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

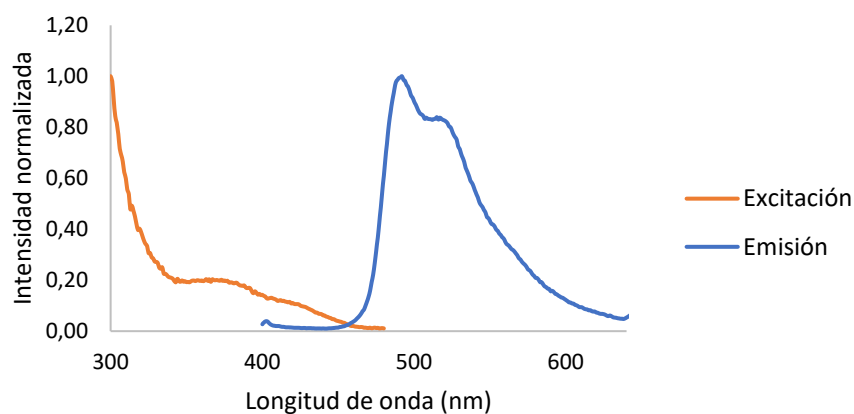


Figura AII.58. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **19** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

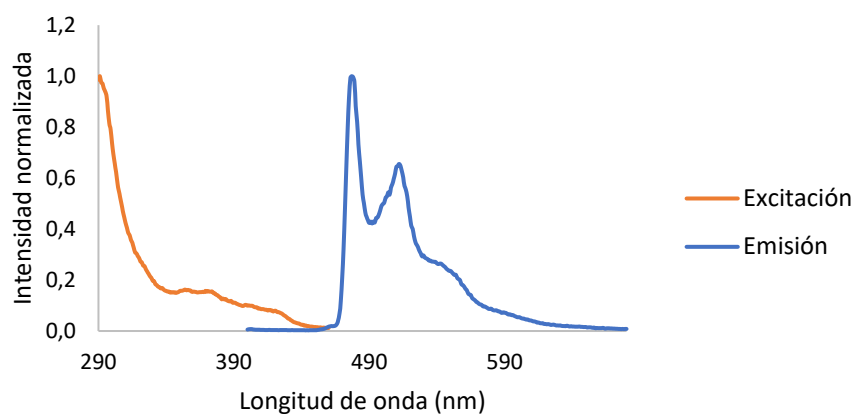


Figura AII.59. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **19** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

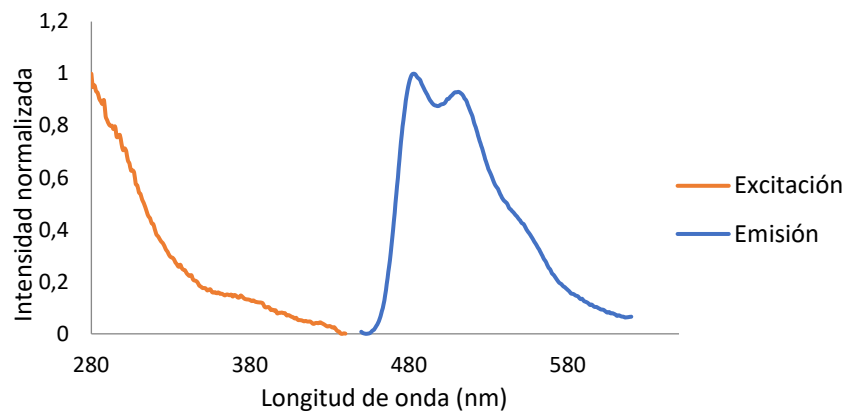


Figura AII.60. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **20** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

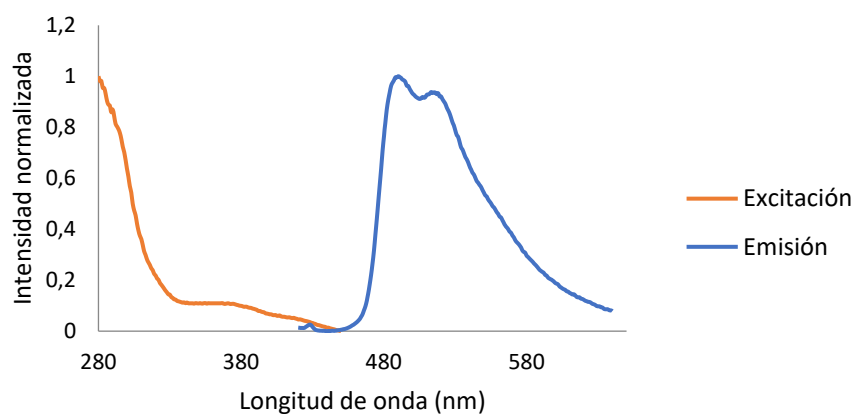


Figura AII.61. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **20** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

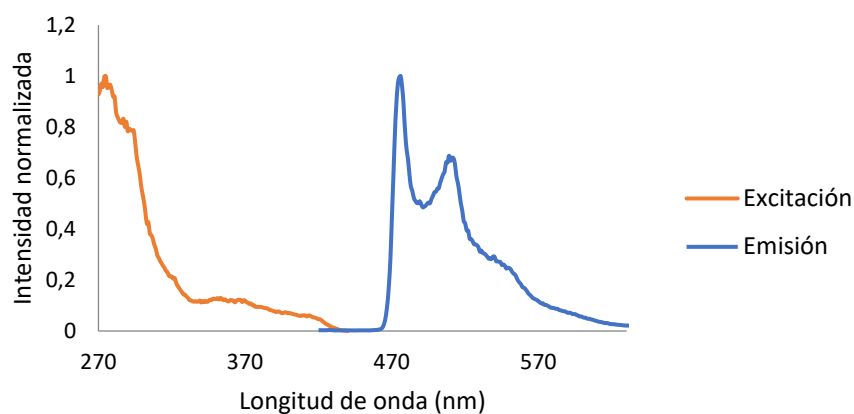


Figura AII.62. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **20** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

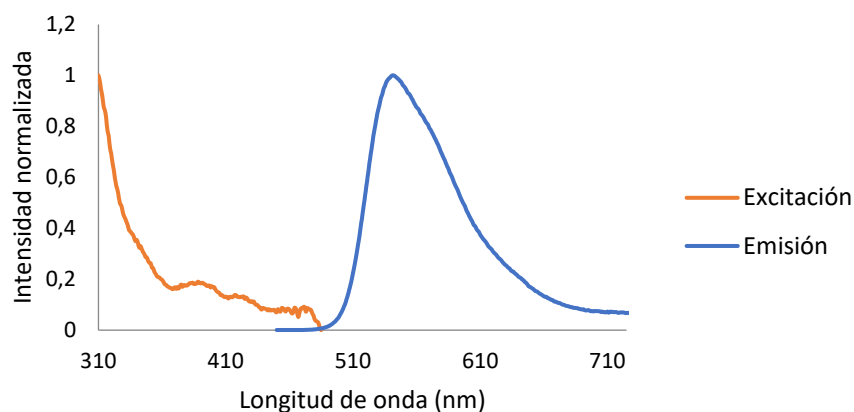


Figura AII.63. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **21** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

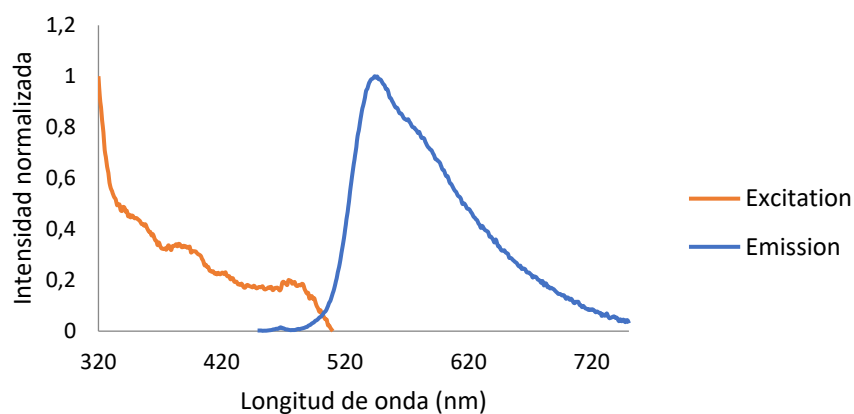


Figura AII.64. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **21** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

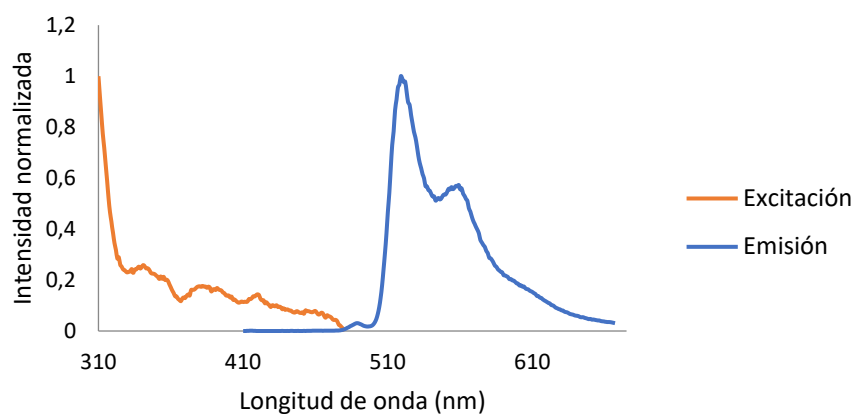


Figura AII.65. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **21** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

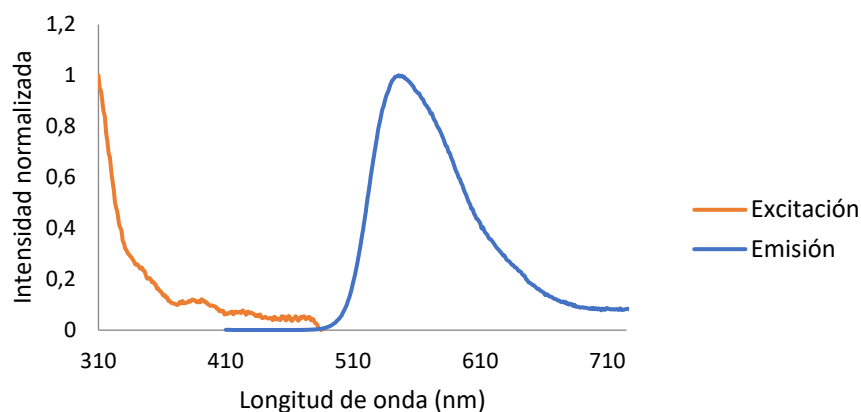


Figura AII.66. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **22** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

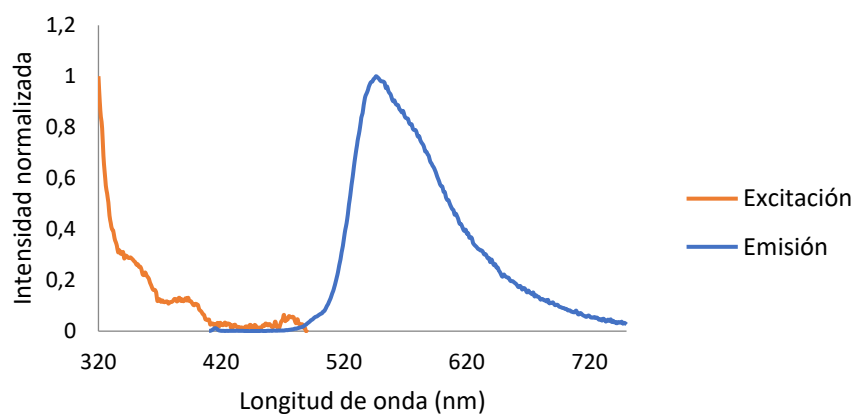


Figura AII.67. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **22** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

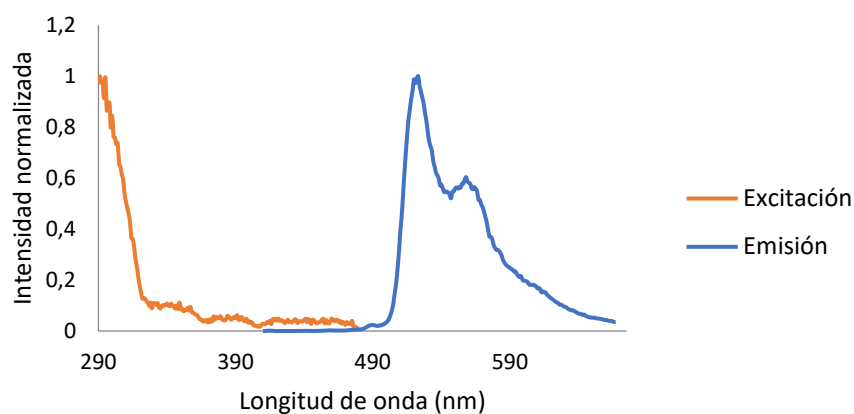


Figura AII.68. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **22** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA FOTOLUMINISCENCIA TRAS LA EXCITACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LOS COMPLEJOS 14-16 y 18-22

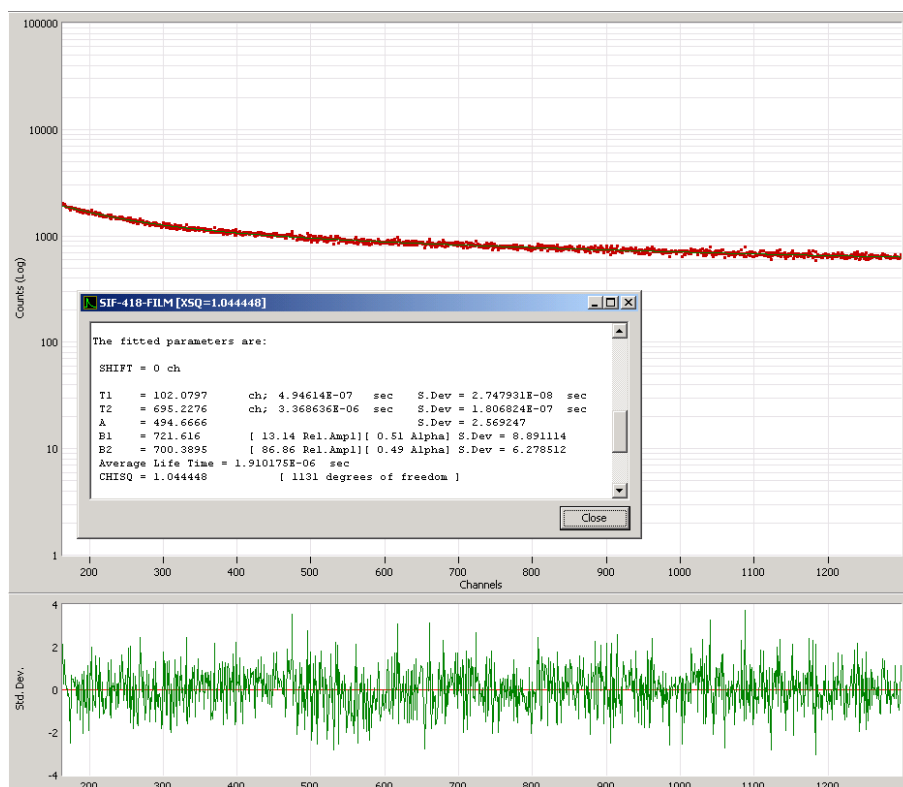


Figura AII.69. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **14** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 627$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

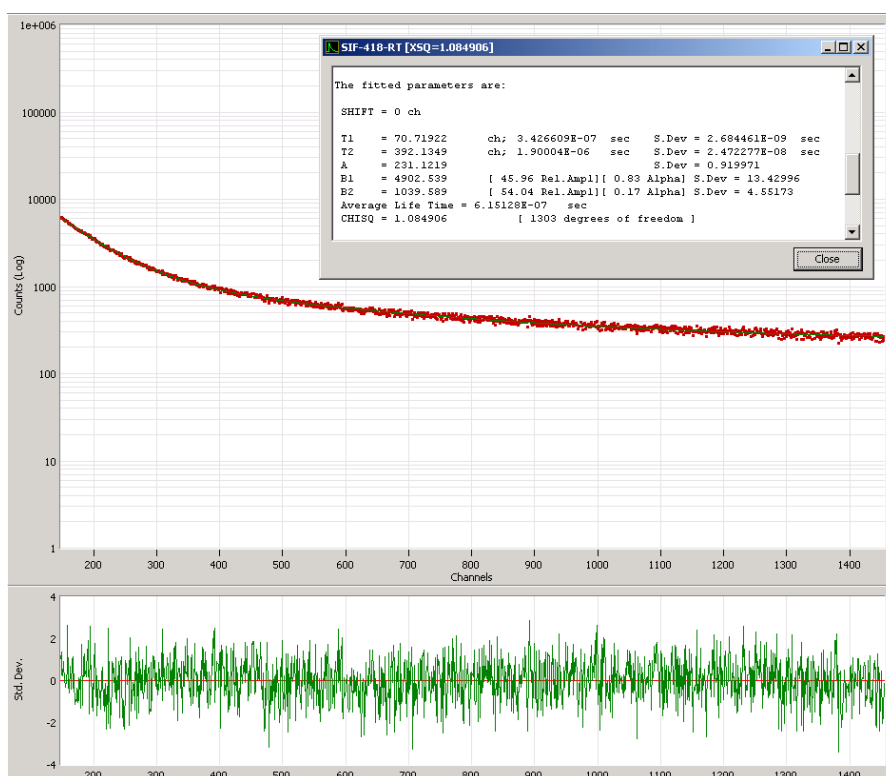


Figura AII.70. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **14** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 628$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

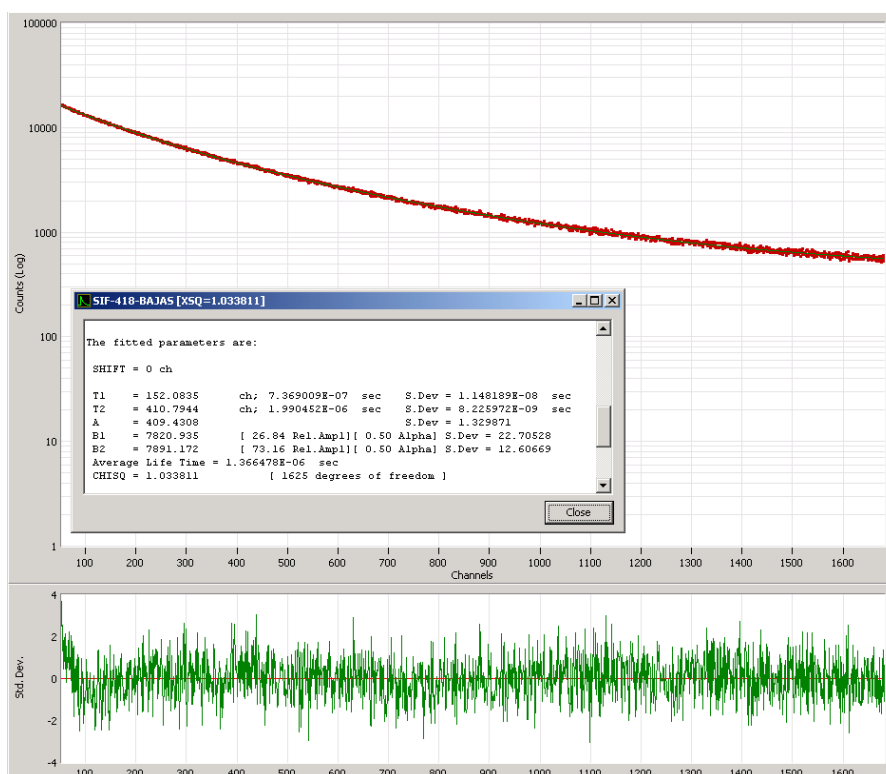


Figura AII.71. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **14** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

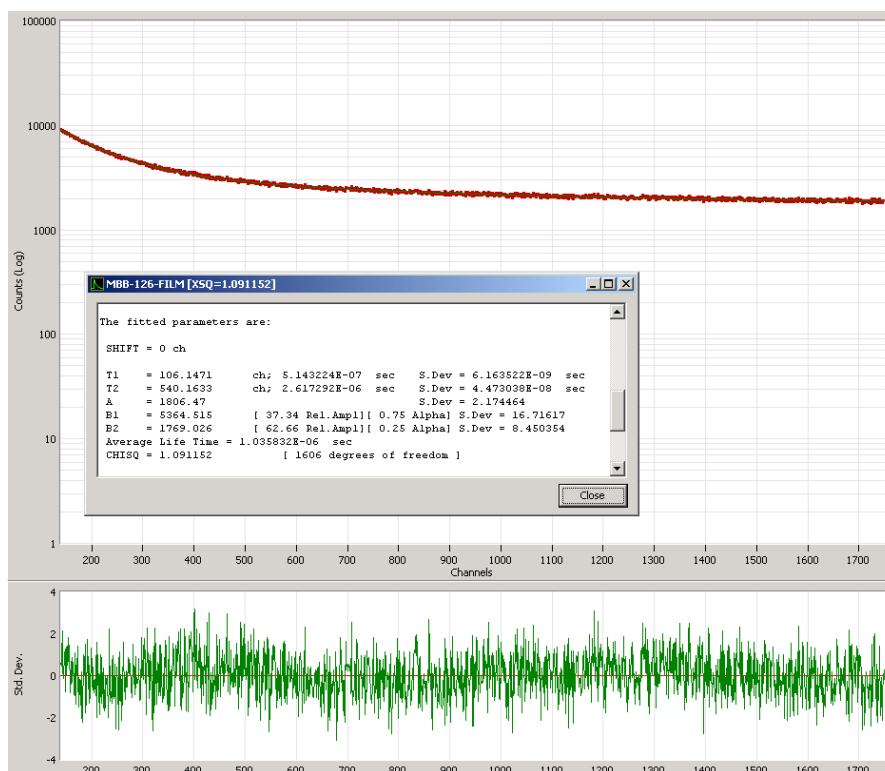


Figura AII.72. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **15** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 581$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

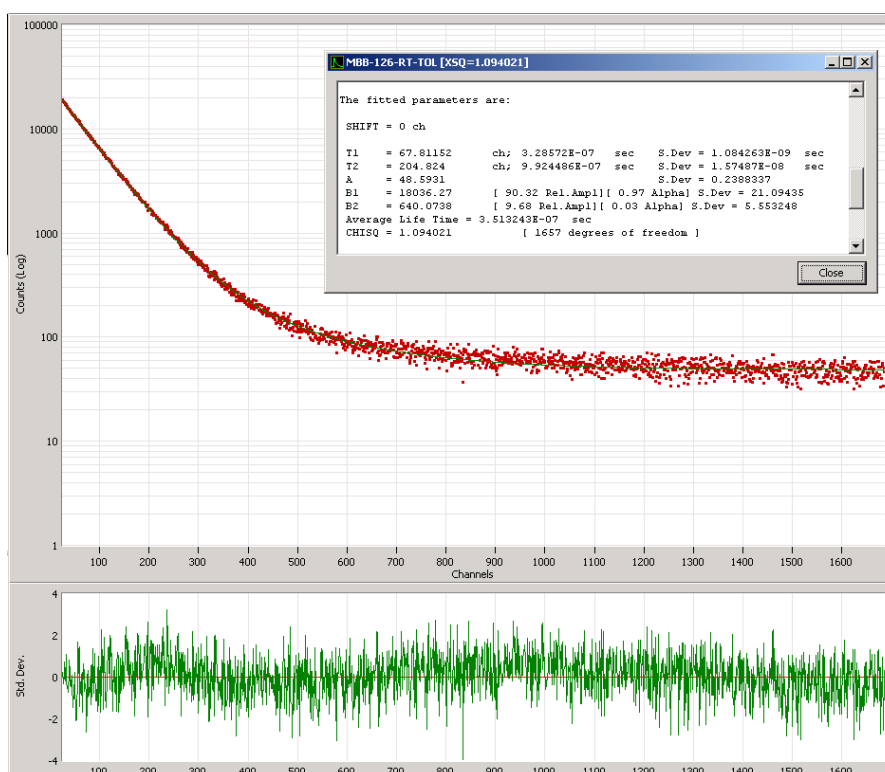


Figura AII.73. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **15** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 298 K ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 590$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

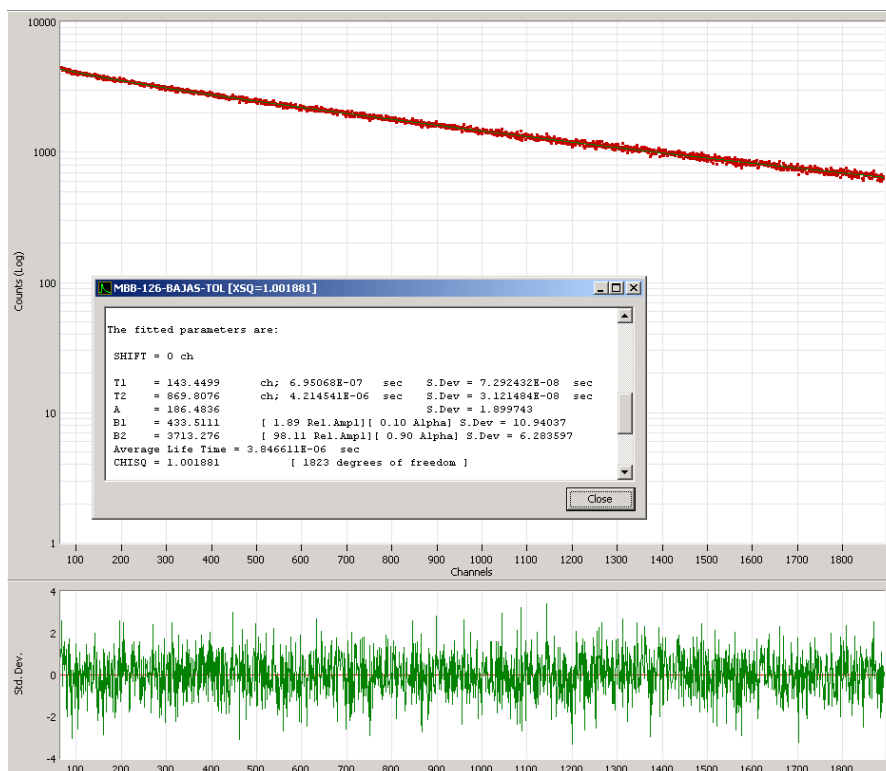


Figura AII.74. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **15** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 578$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

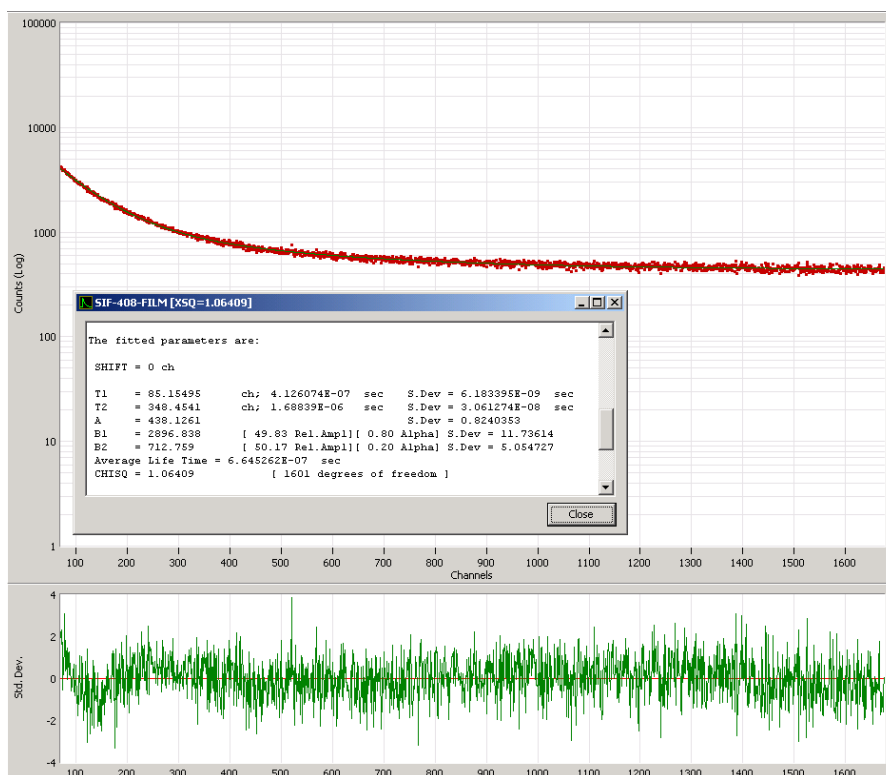


Figura AII.75. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **16** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 592$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

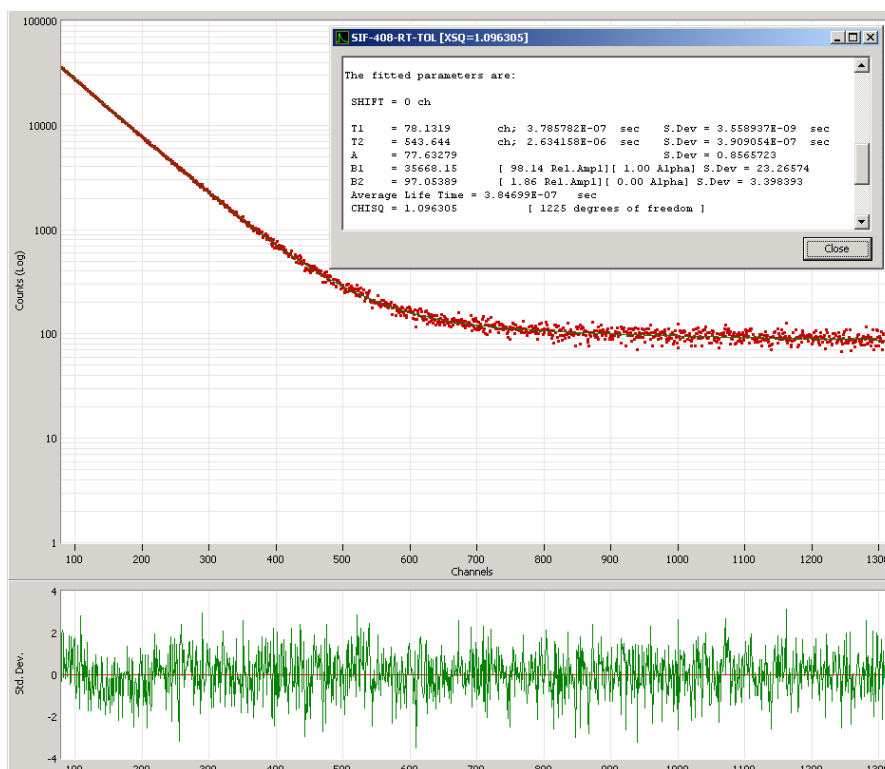


Figura AII.76. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **16** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

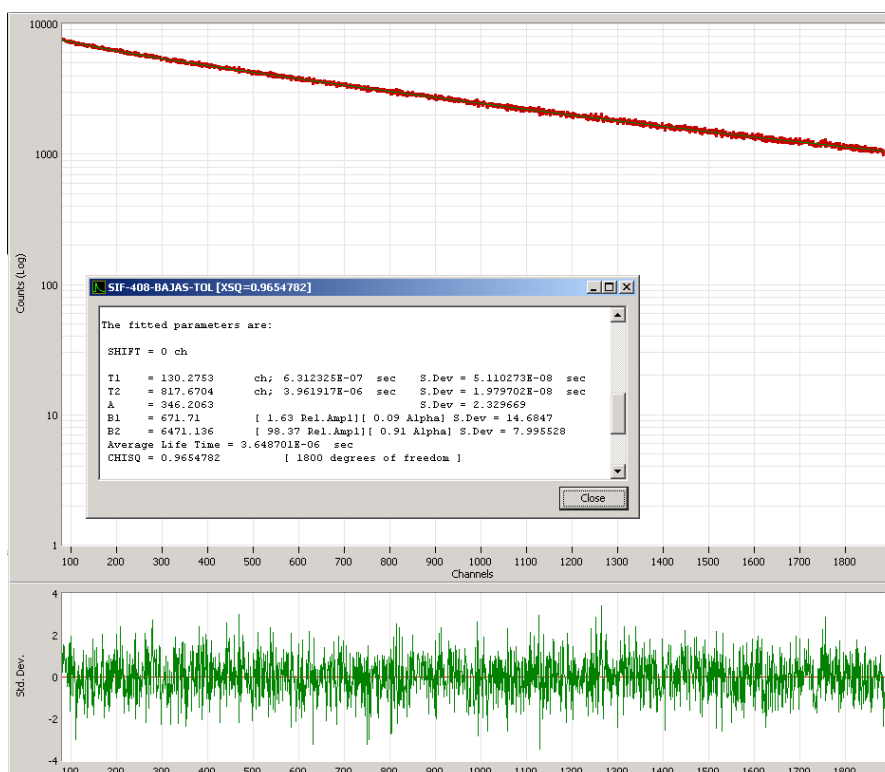


Figura AII.77. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **16** en una disolución 10^{-5} M de tolueno a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 584$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

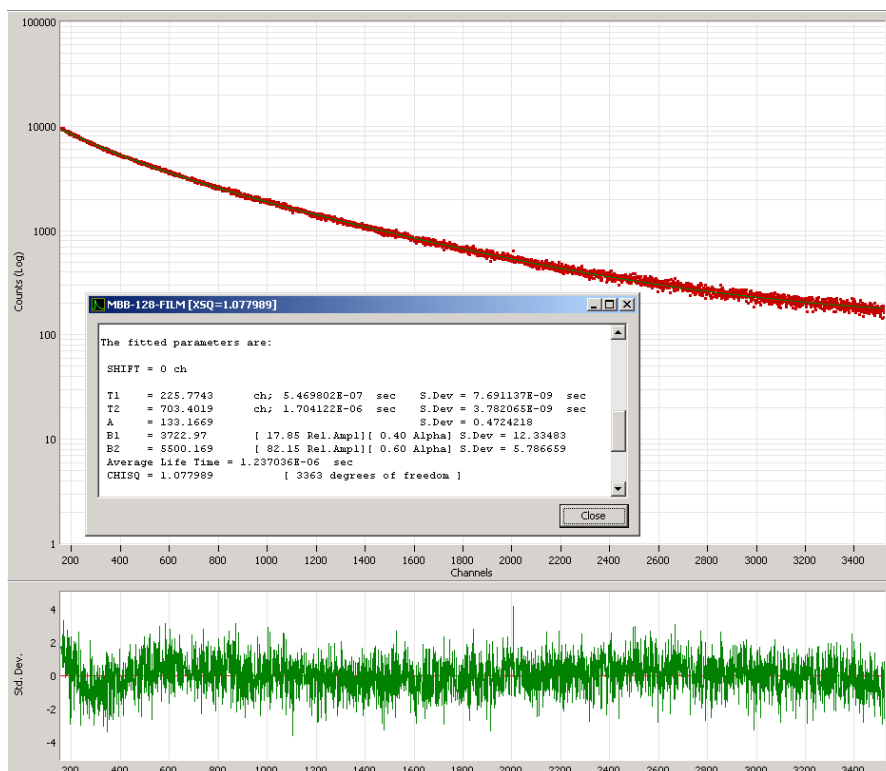


Figura AII.78. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **18** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 492$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

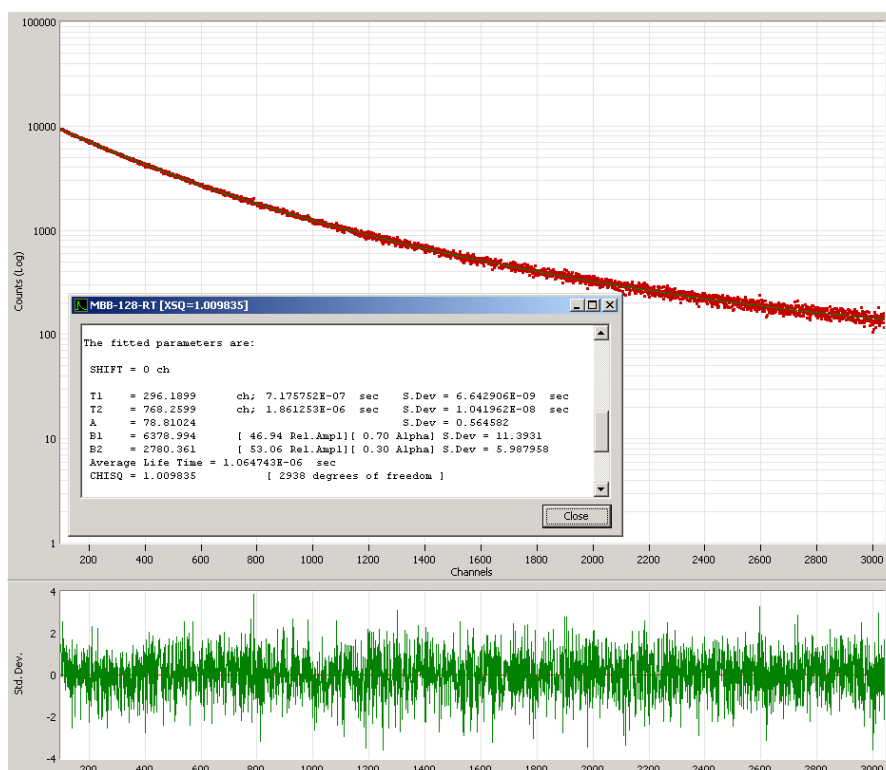


Figura AII.79. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **18** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 497$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

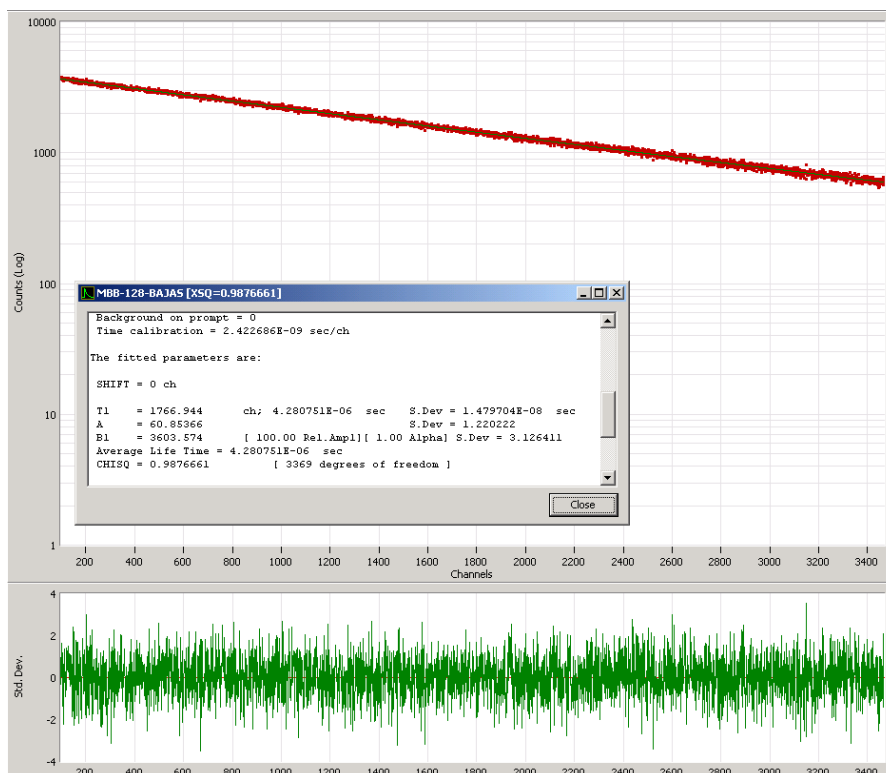


Figura AII.80. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **18** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 478$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

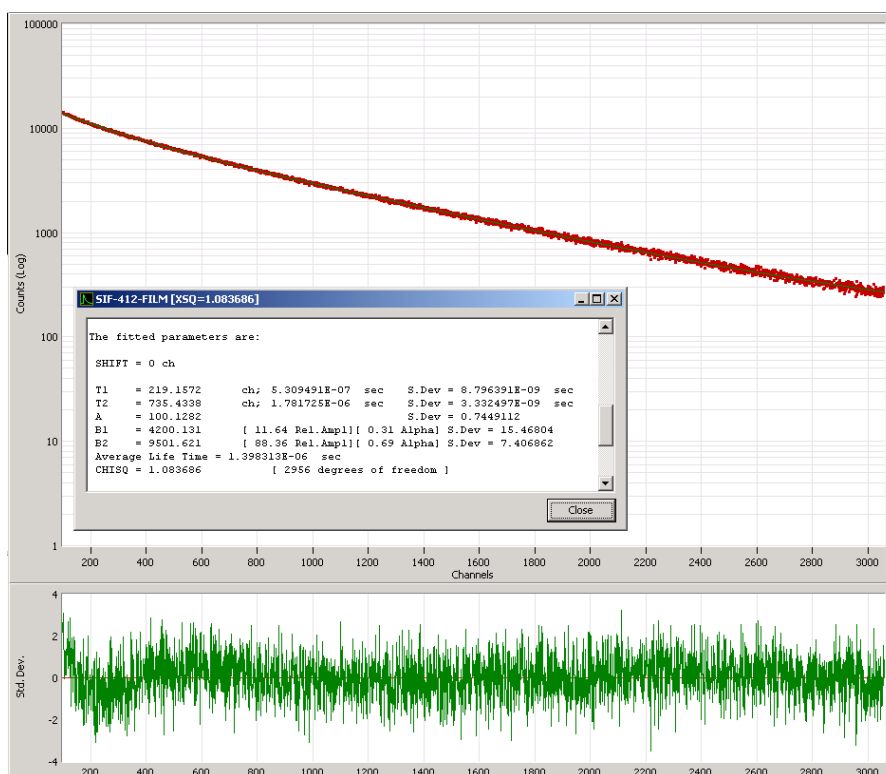


Figura AII.81. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **19** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 490$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

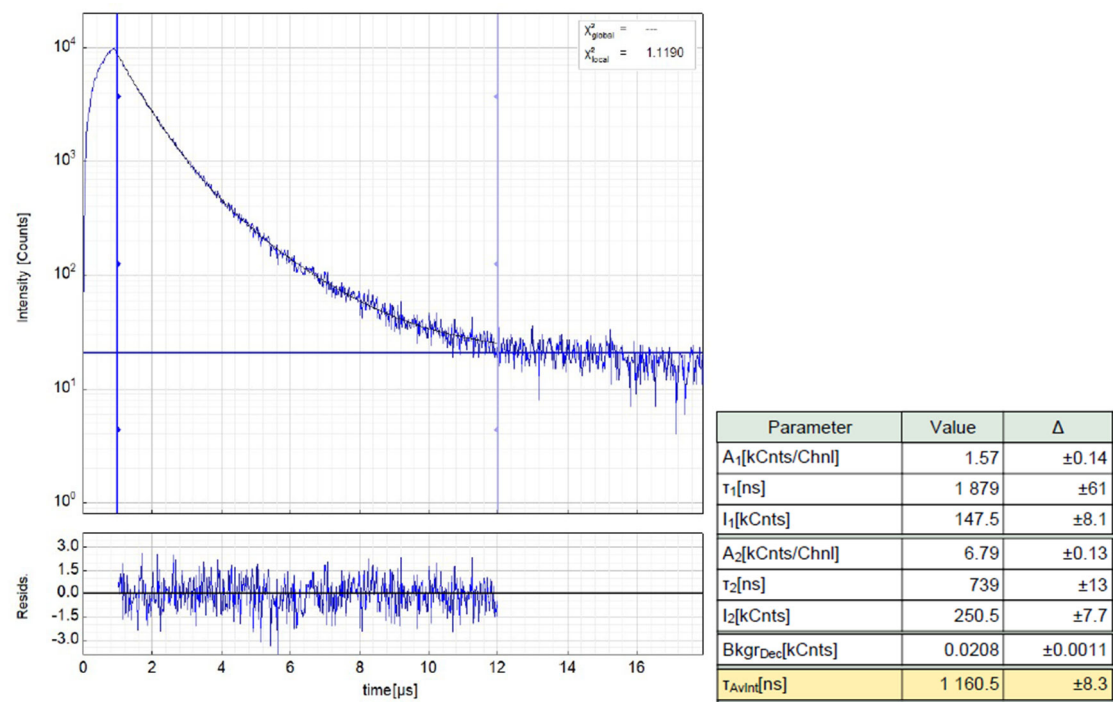


Figura AII.82. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **19** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 504 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

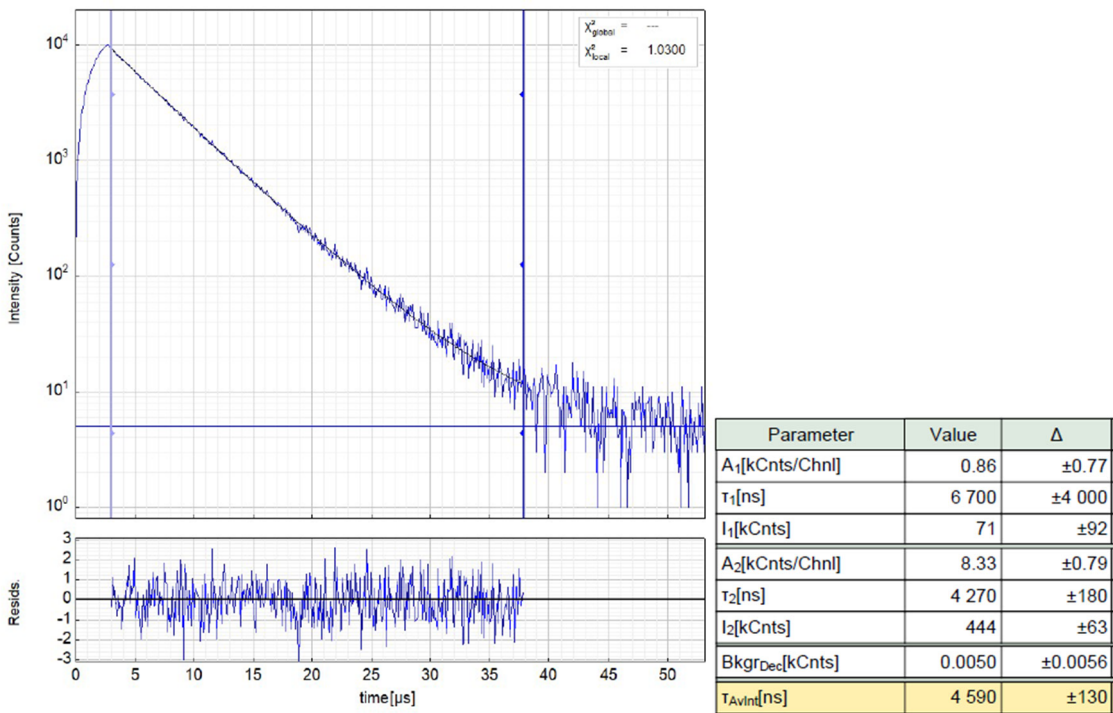


Figura AII.83. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **19** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 479 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

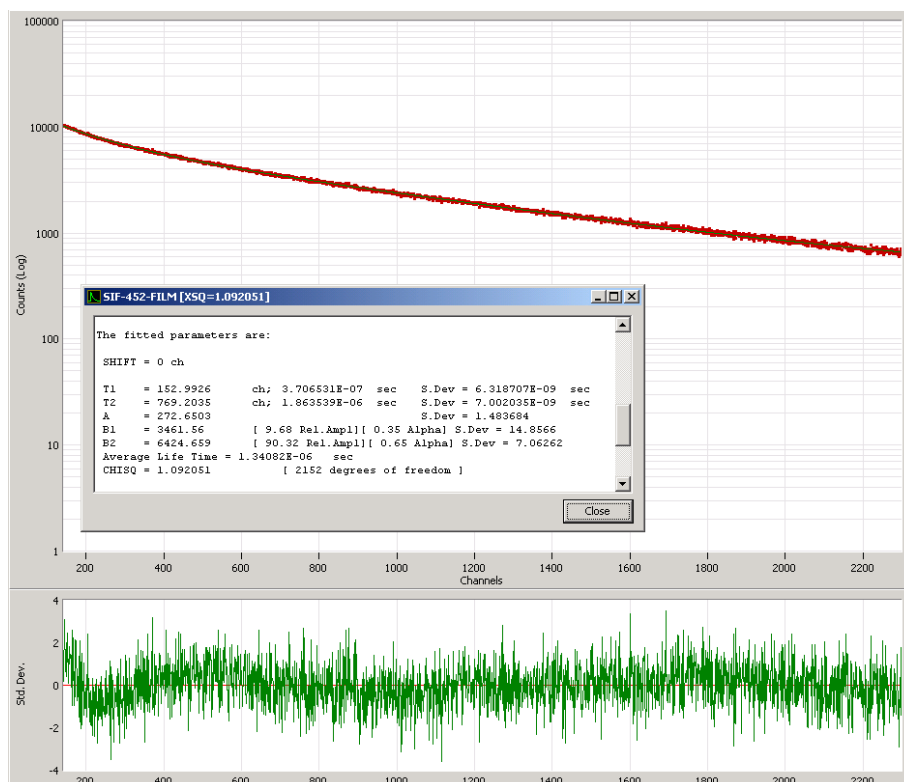


Figura AII.84. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **20** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 483$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

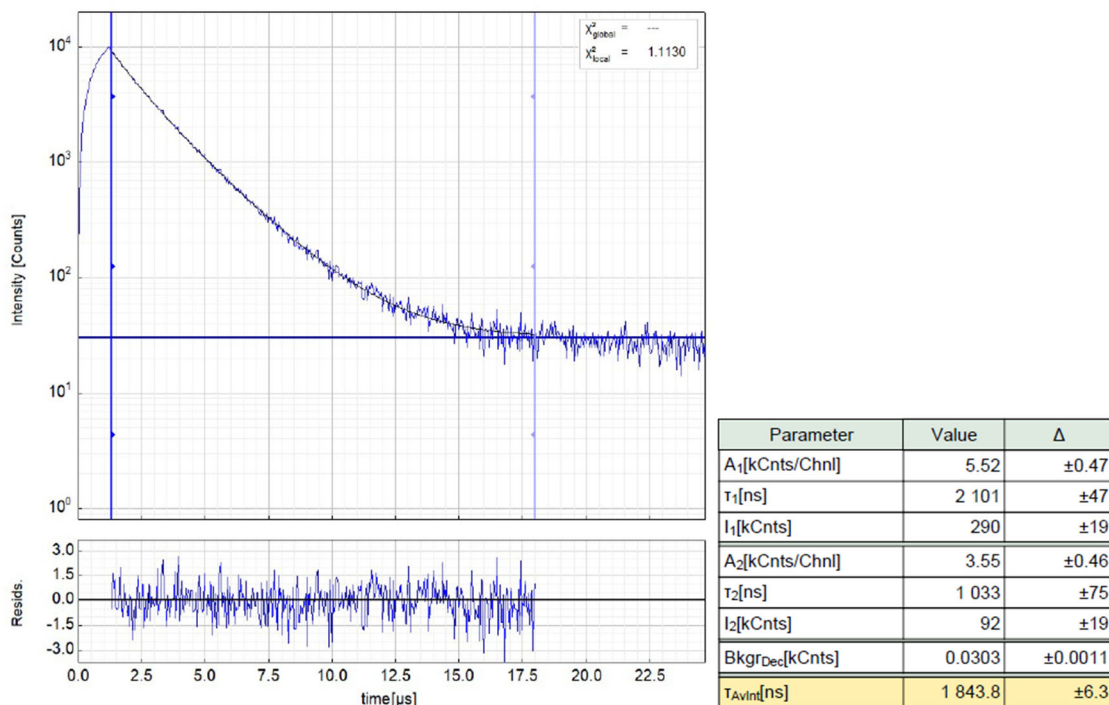


Figura AII.85. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **20** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

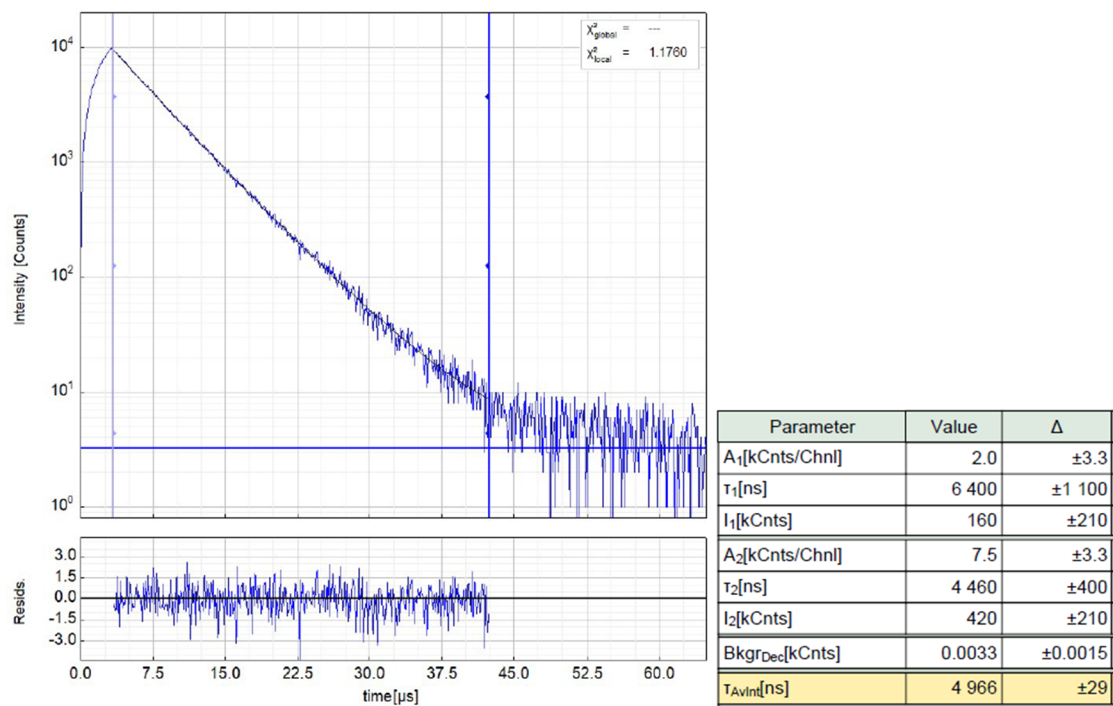


Figura AII.86. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **20** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 479$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

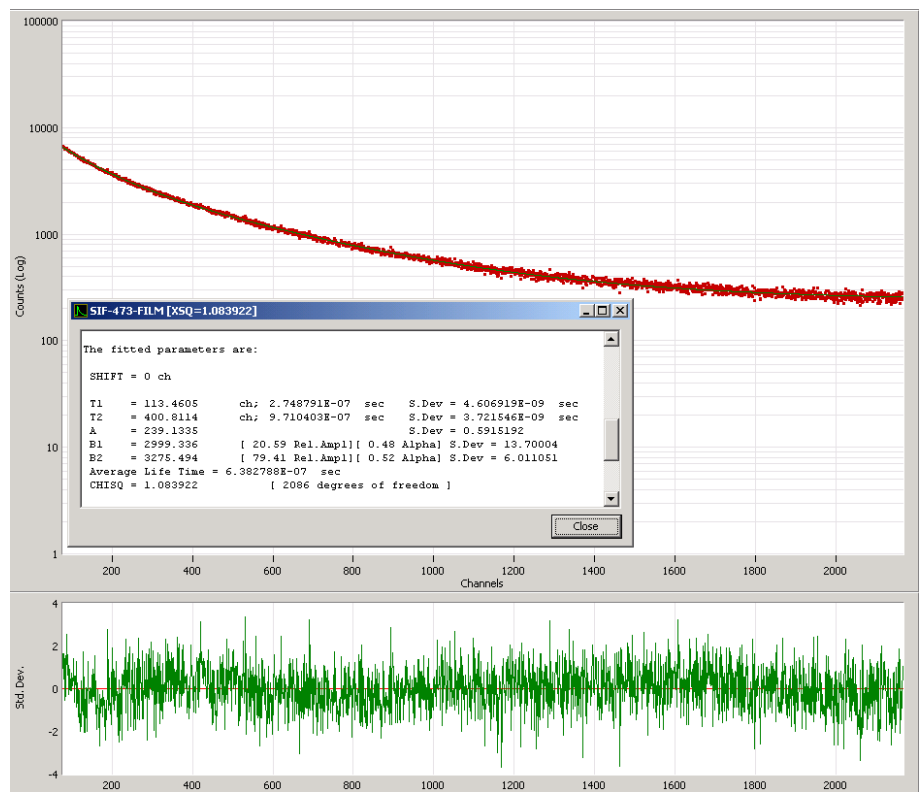


Figura AII.87. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **21** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 540$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

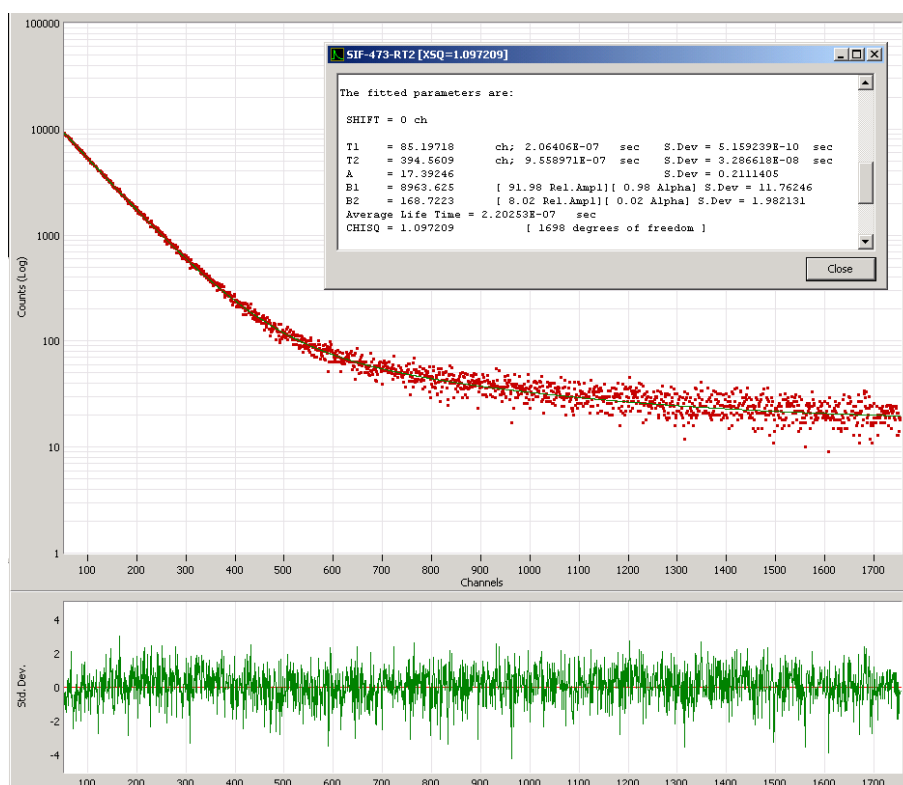


Figura AII.88. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **21** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.

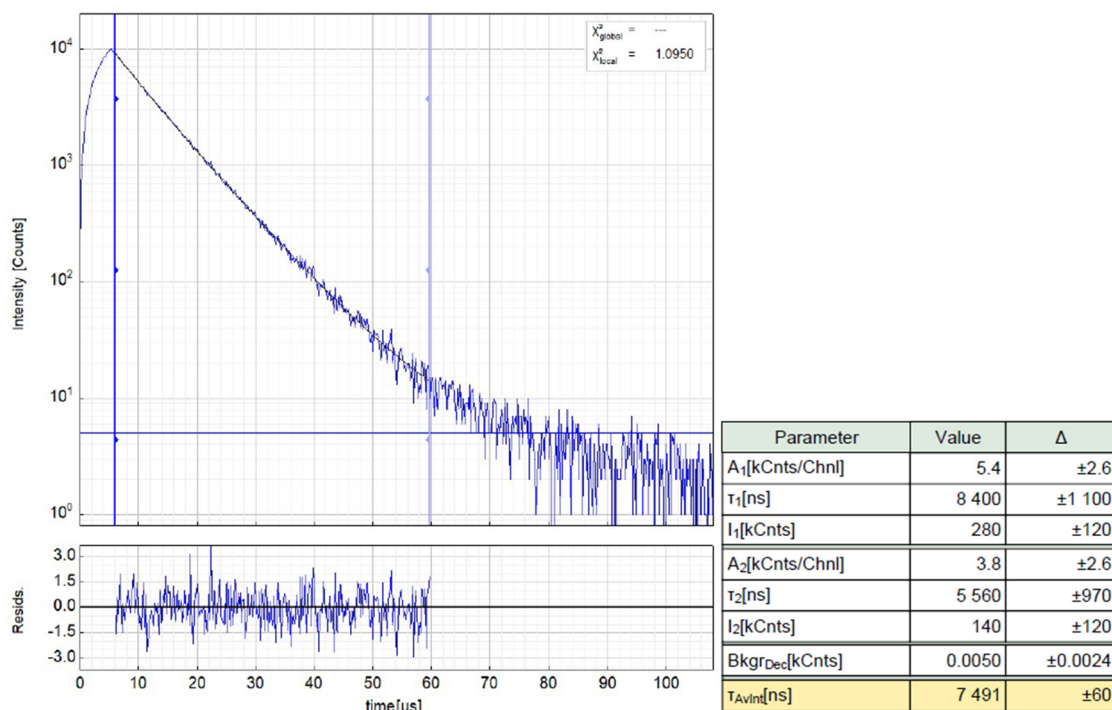


Figura AII.89. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **21** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 519$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

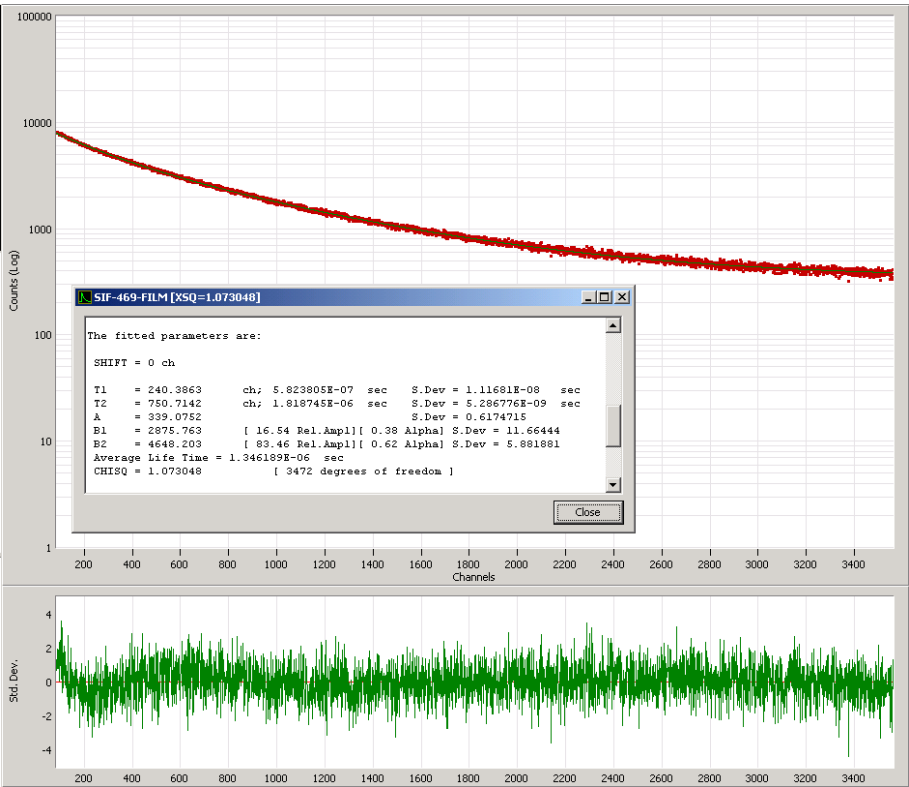


Figura AII.90. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **22** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$), parámetros de ajuste y límites de confianza.

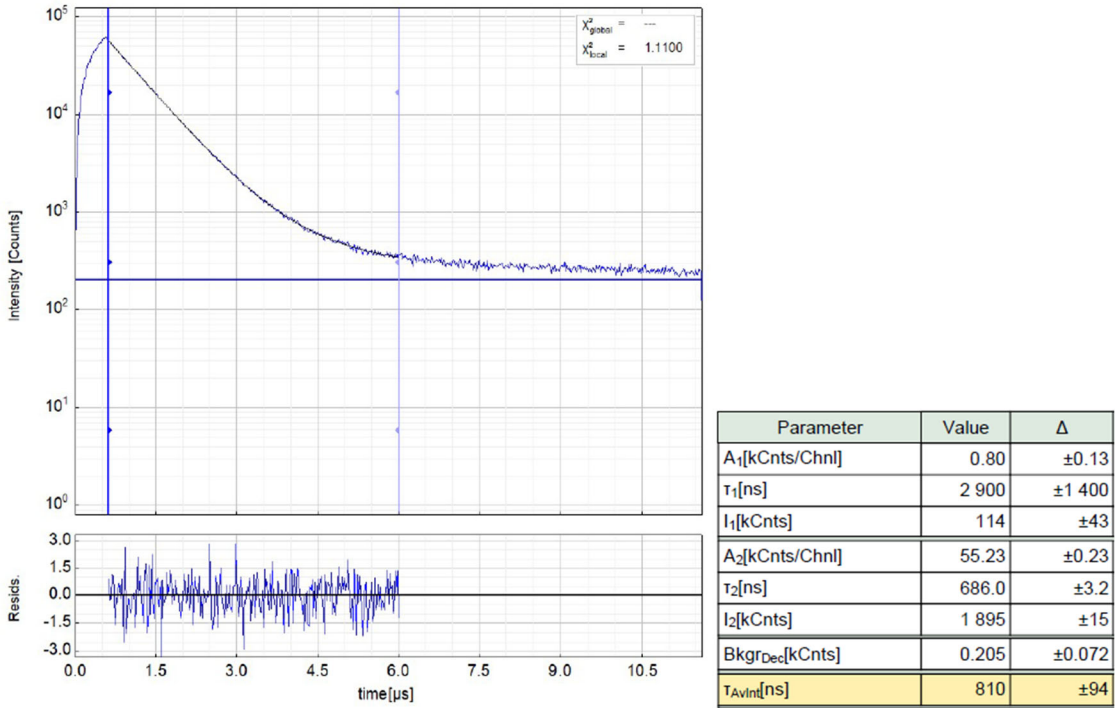


Figura AII.91. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **22** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

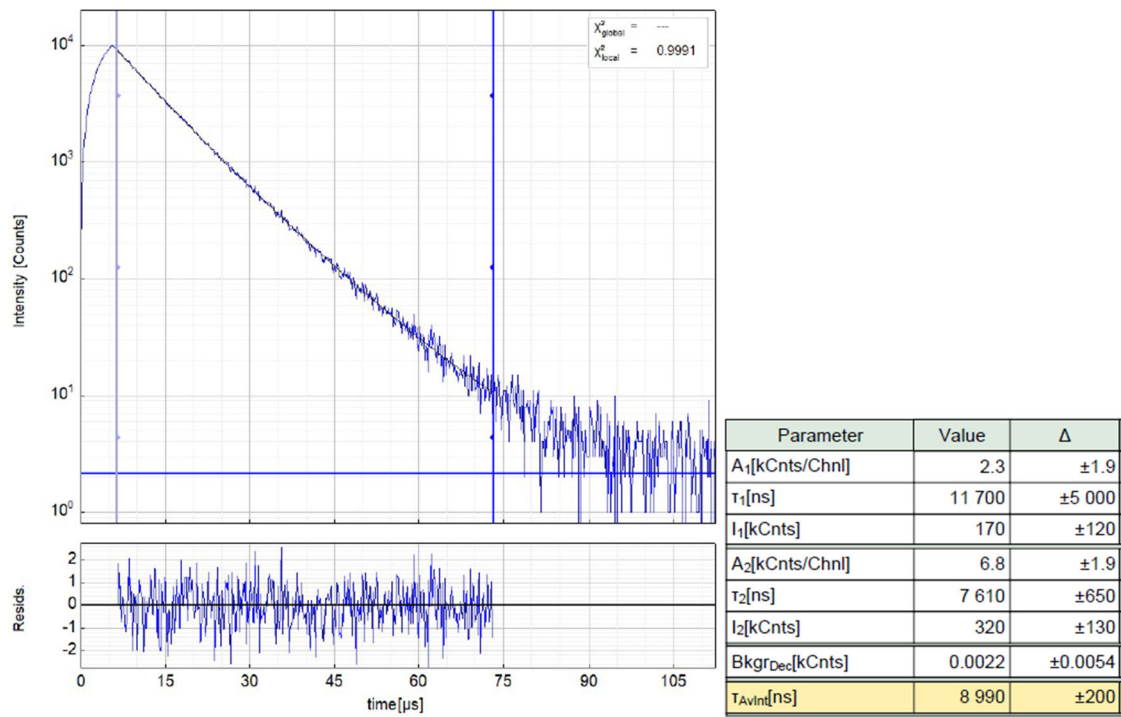


Figura AII.92. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **22** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 524$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

ANEXO III

Espectros RMN de los compuestos 24-30 y los reactivos orgánicos y datos fotofísicos y electroquímicos de los complejos 24-29

ESPECTROS RMN DE LOS COMPLEJOS 24-30 Y LOS REACTIVOS ORGÁNICOS

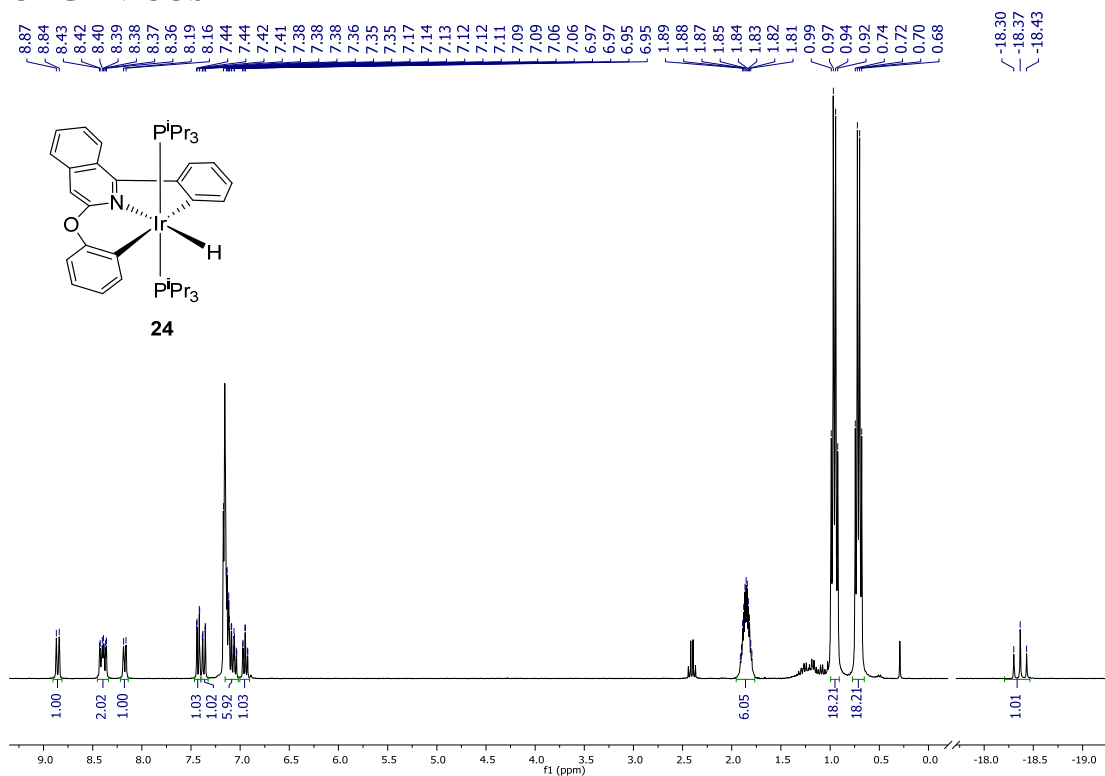


Figura AIII.1. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **24**.

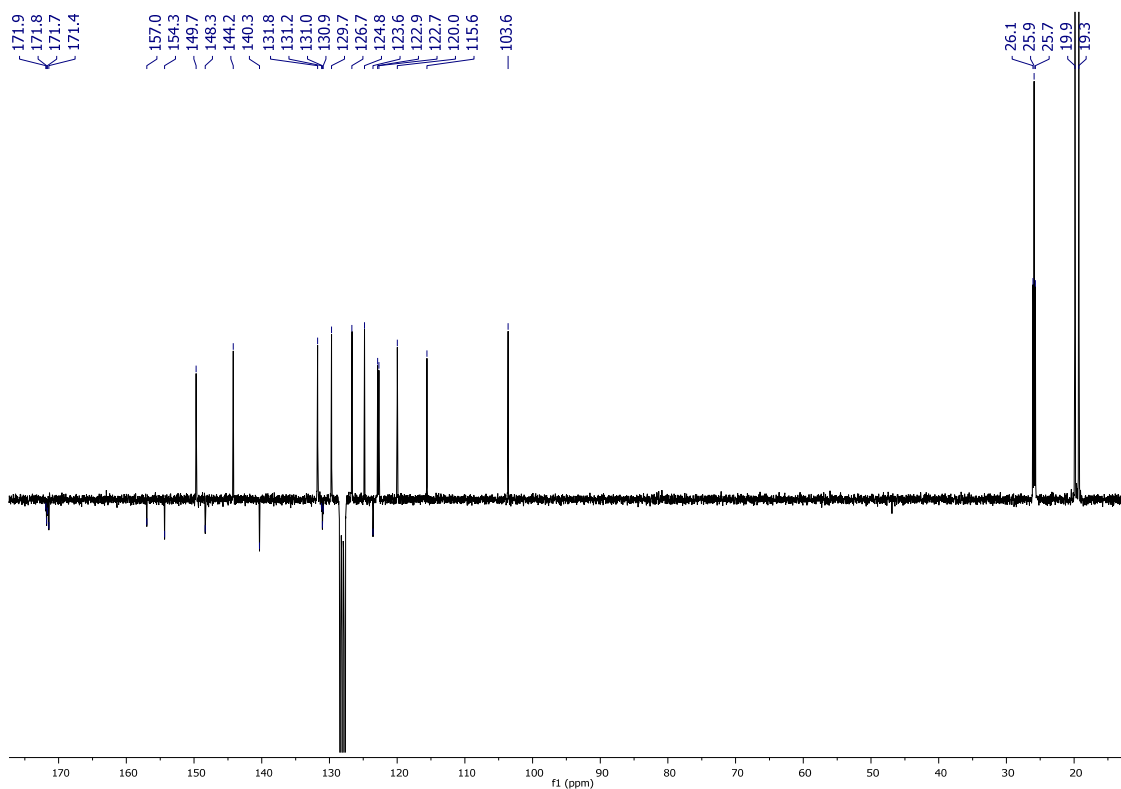


Figura AIII.2. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **24**.

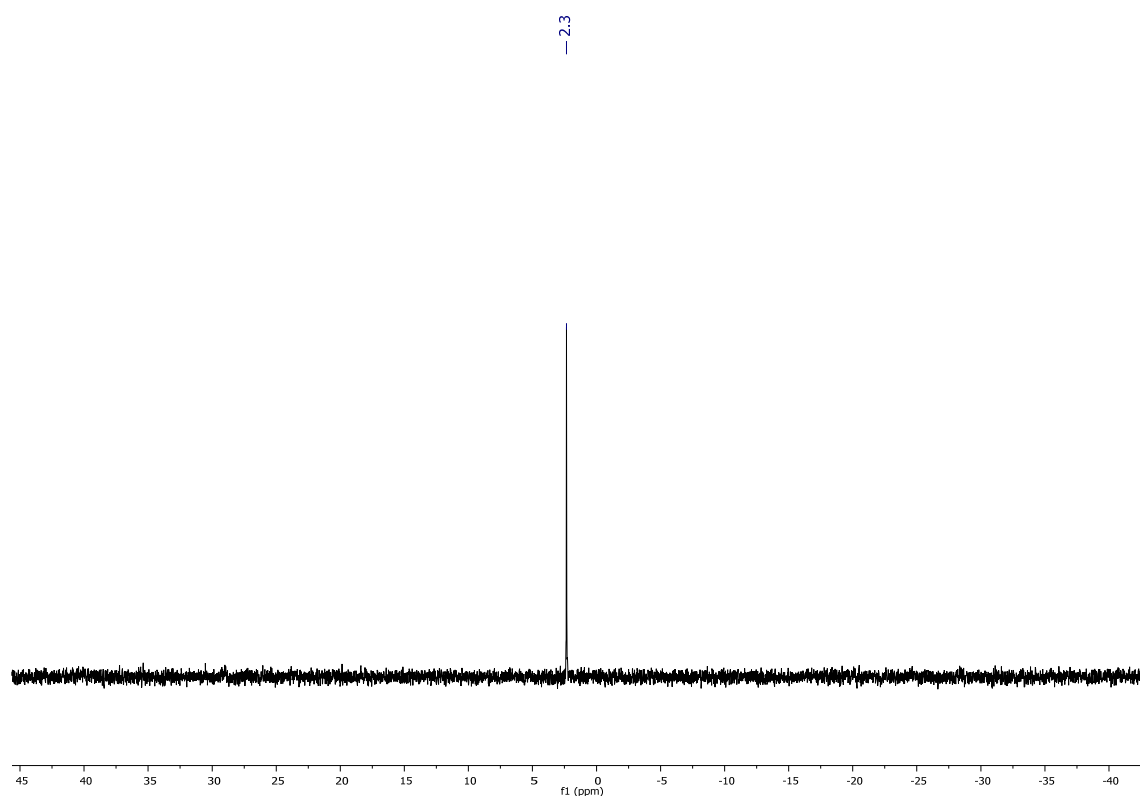


Figura AIII.3. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **24**.

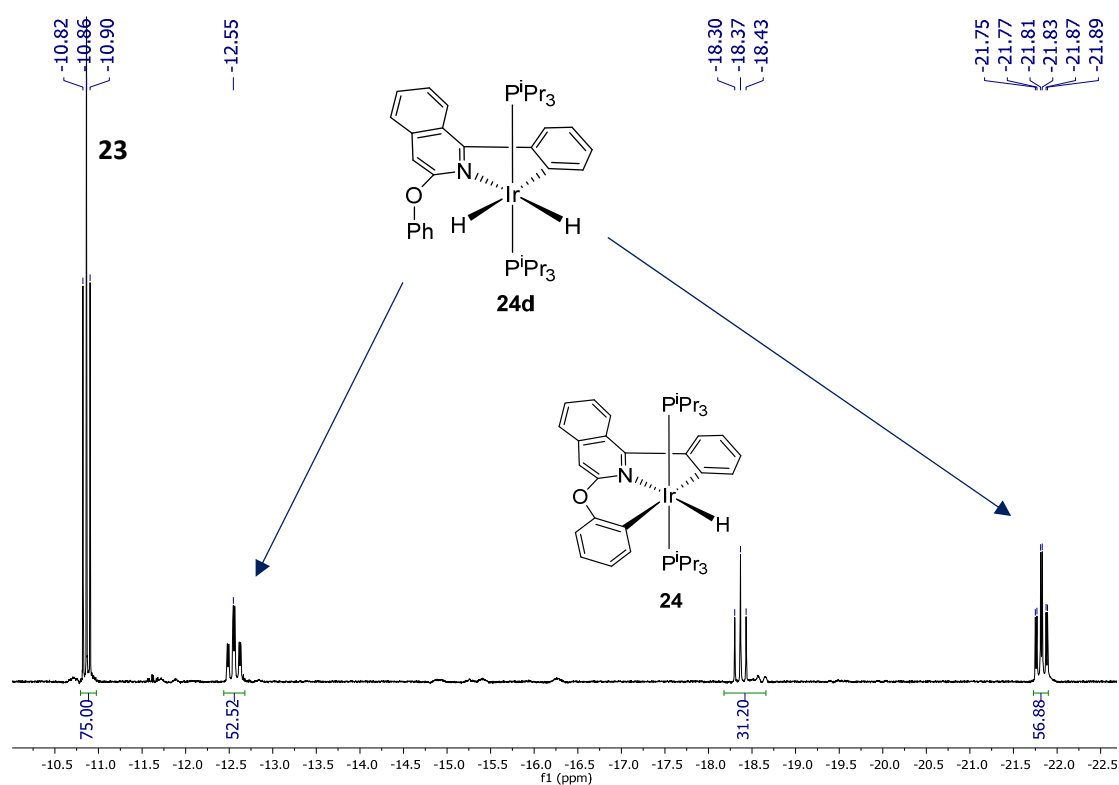


Figura AIII.4. Zona de hidruros del espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del crudo de reacción de **23** con 3-fenoxi-1-fenilisquinolina, después de 24 h a reflujo en tolueno.

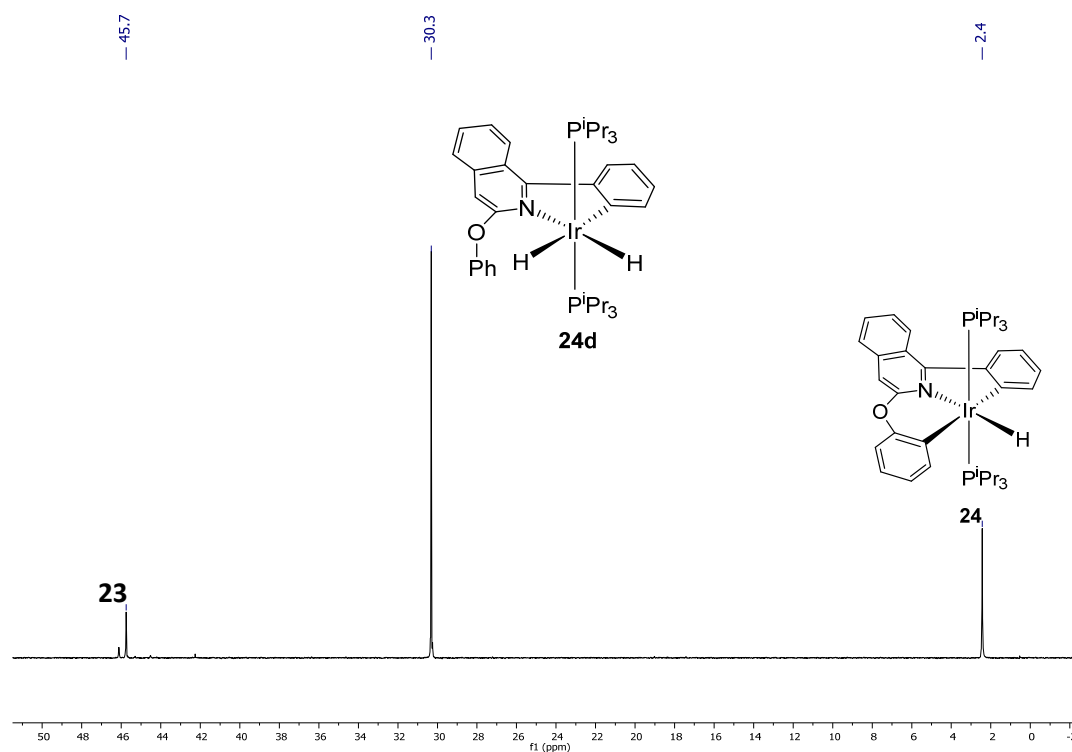


Figura AIII.5. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del crudo de reacción de **23** con 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina, después de 24 h a reflujo en tolueno.

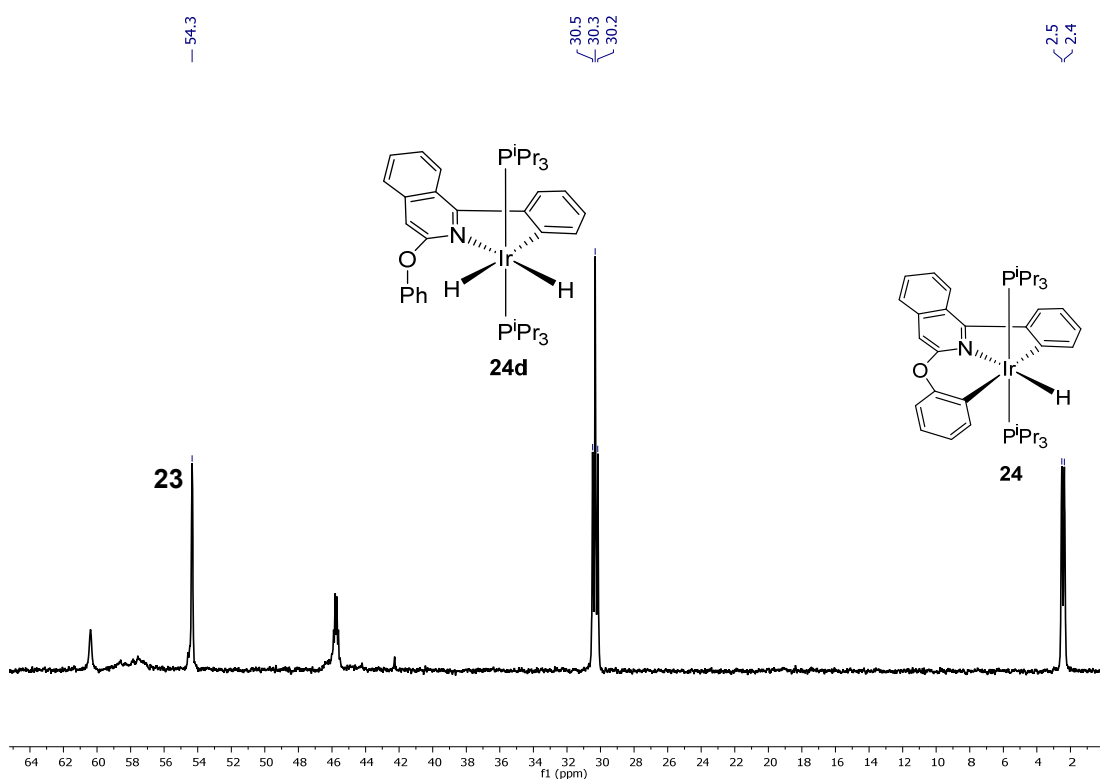


Figura AIII.6. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del crudo de reacción de **23** con 3-fenoxi-1-fenilisoquinolina, después de 24 h a reflujo en tolueno.

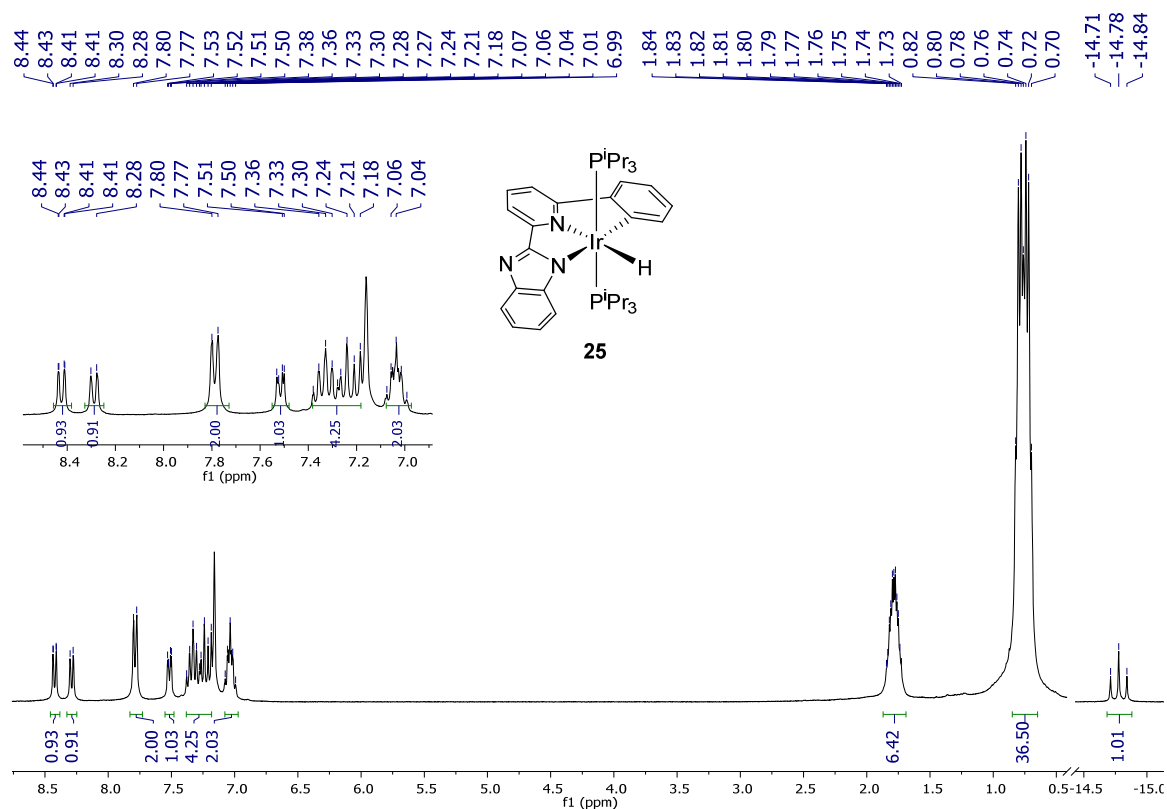


Figura AIII.7. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

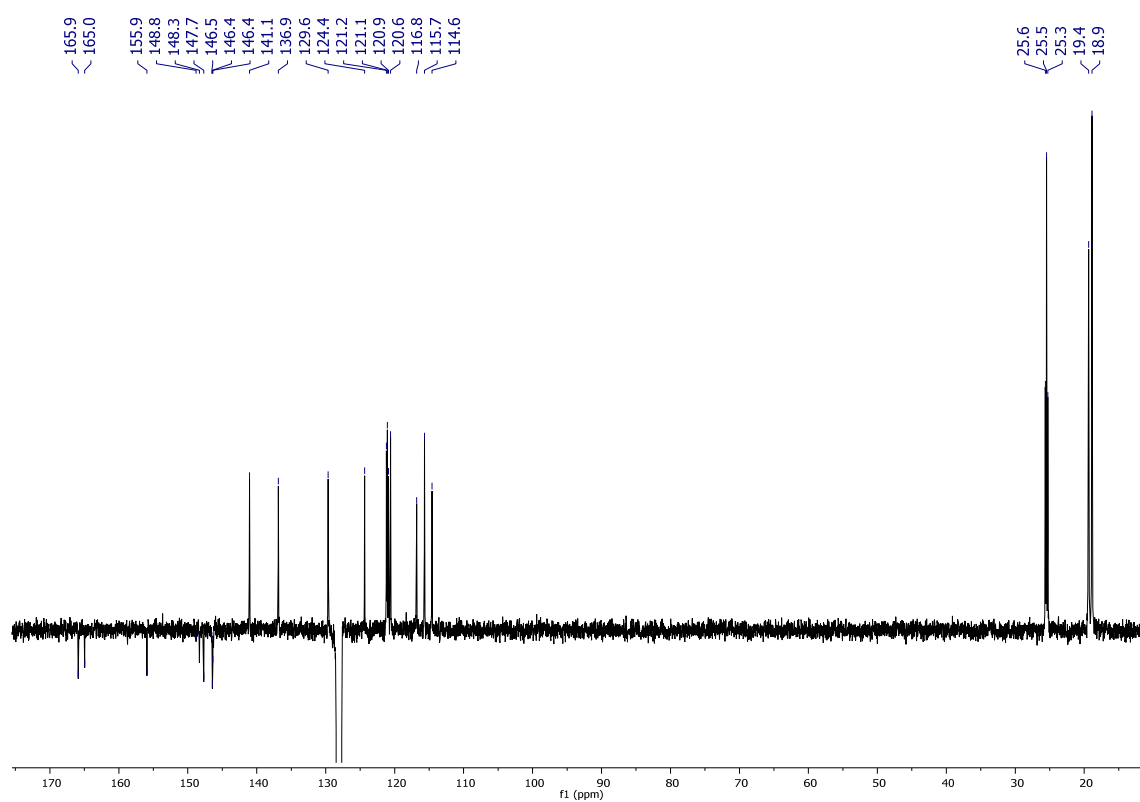


Figura AIII.8. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

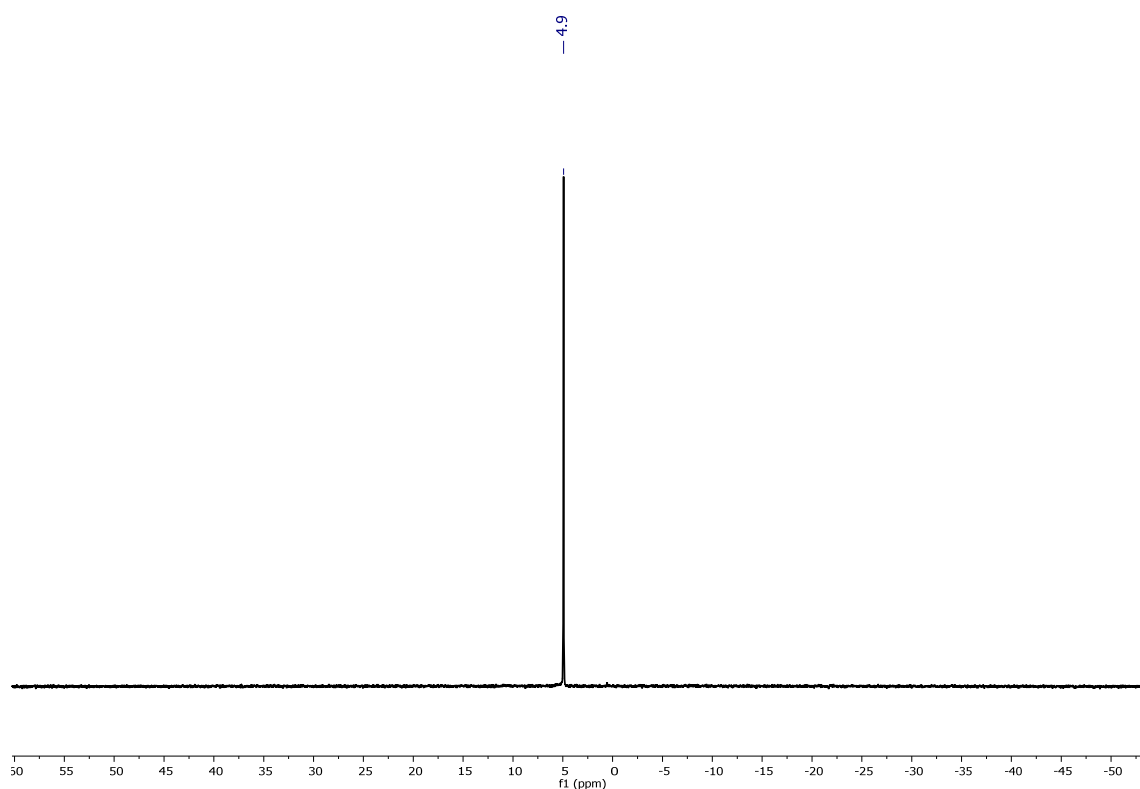


Figura AIII.9. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

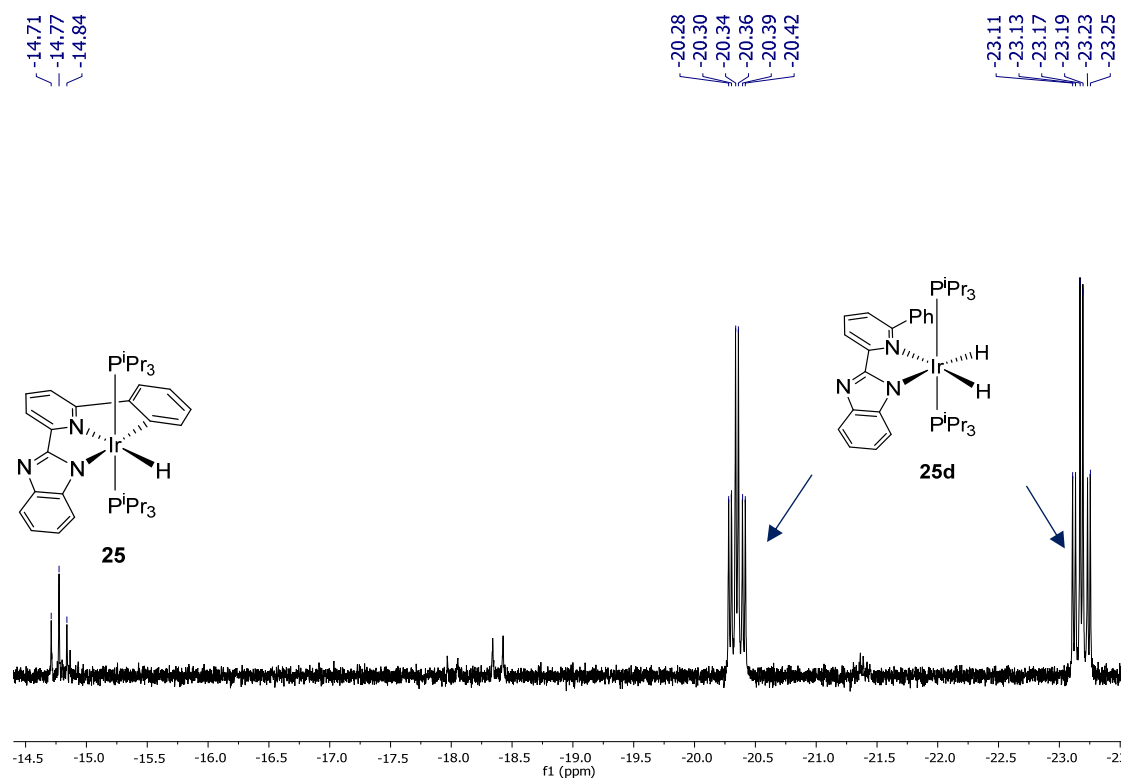


Figura AIII.10. Zona de hidruros del espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del crudo de reacción de **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina, después de 10 h a reflujo en tolueno.

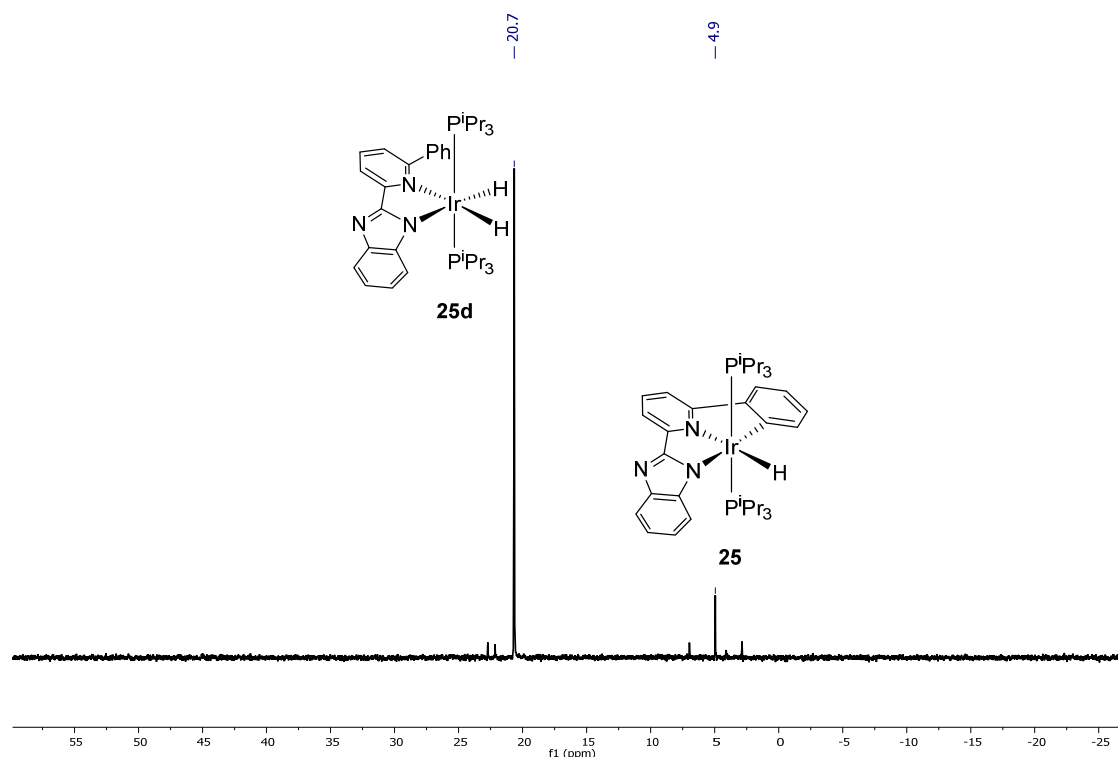


Figura AIII.11. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina, después de 10 h a reflujo.

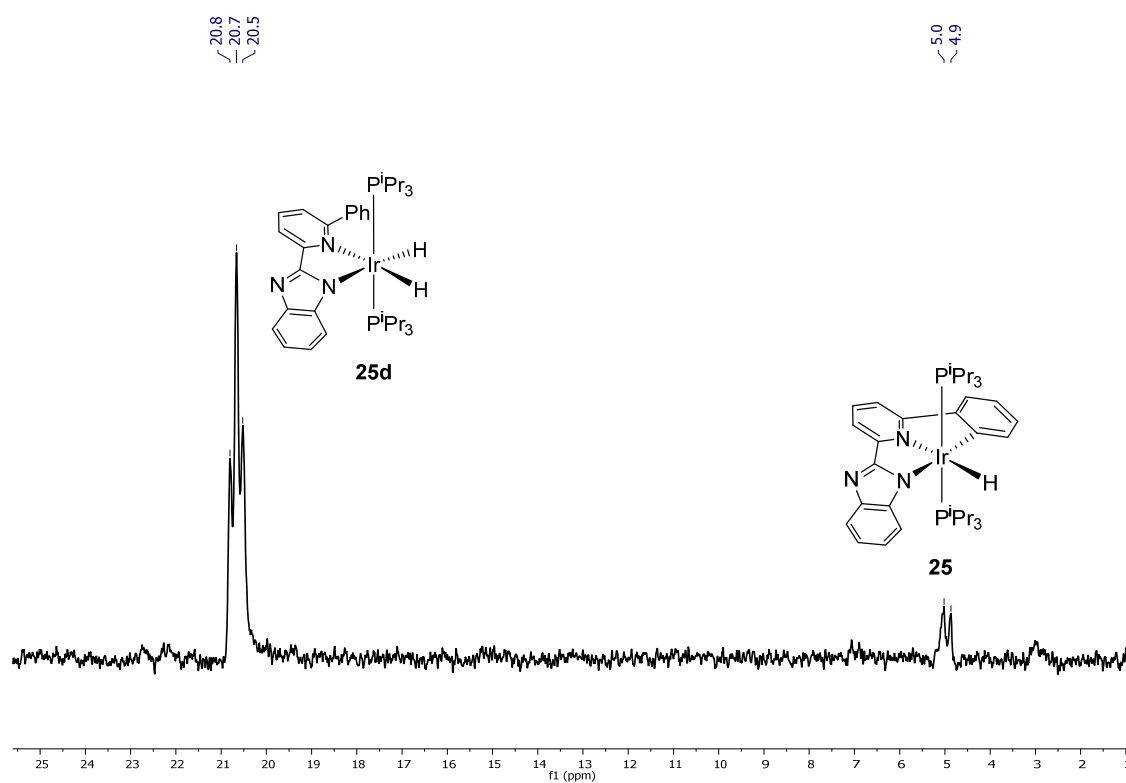


Figura AIII.12. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 2-(1*H*-bencimidazol-2-il)-6-fenilpiridina, después de 10 h a reflujo.

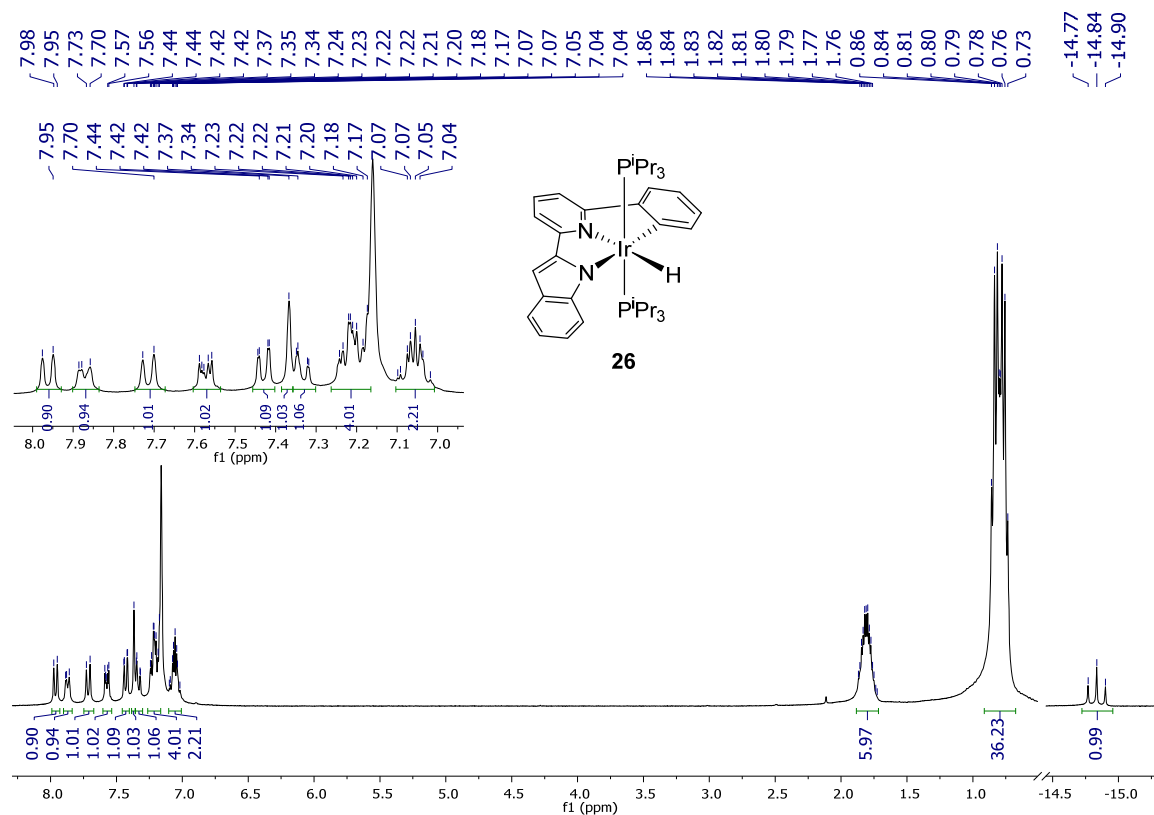


Figura AIII.13. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

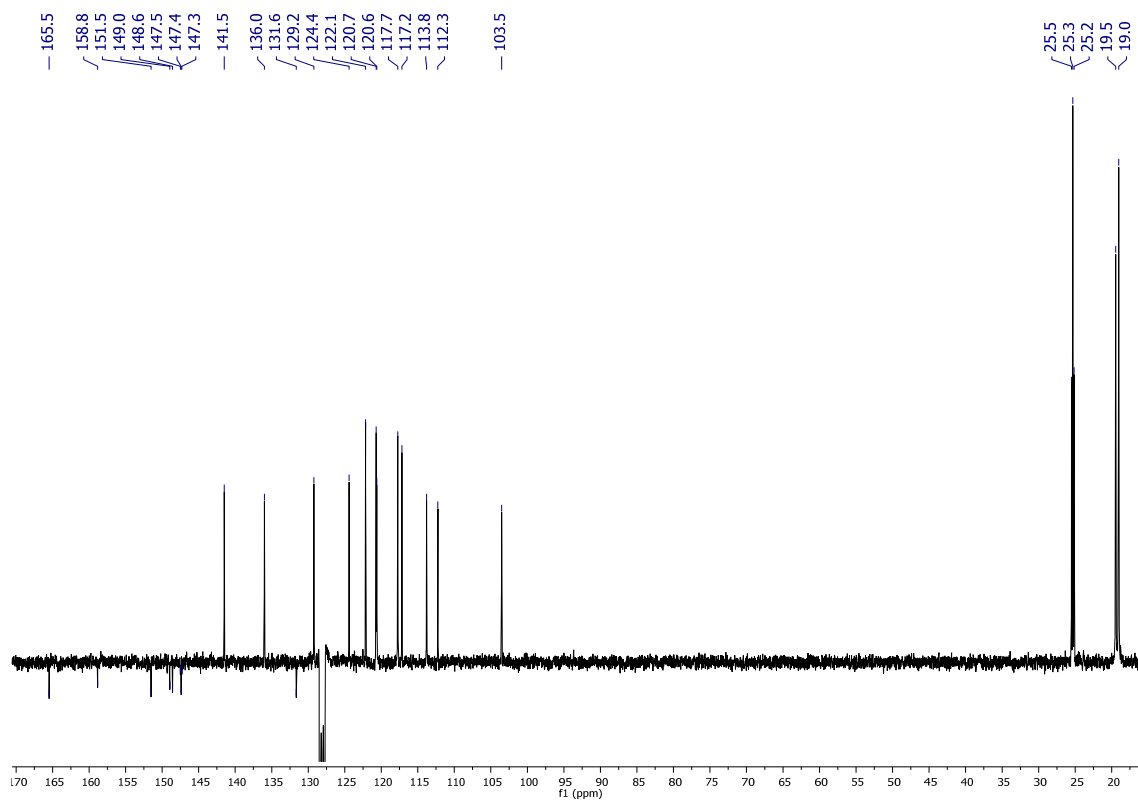


Figura AIII.14. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

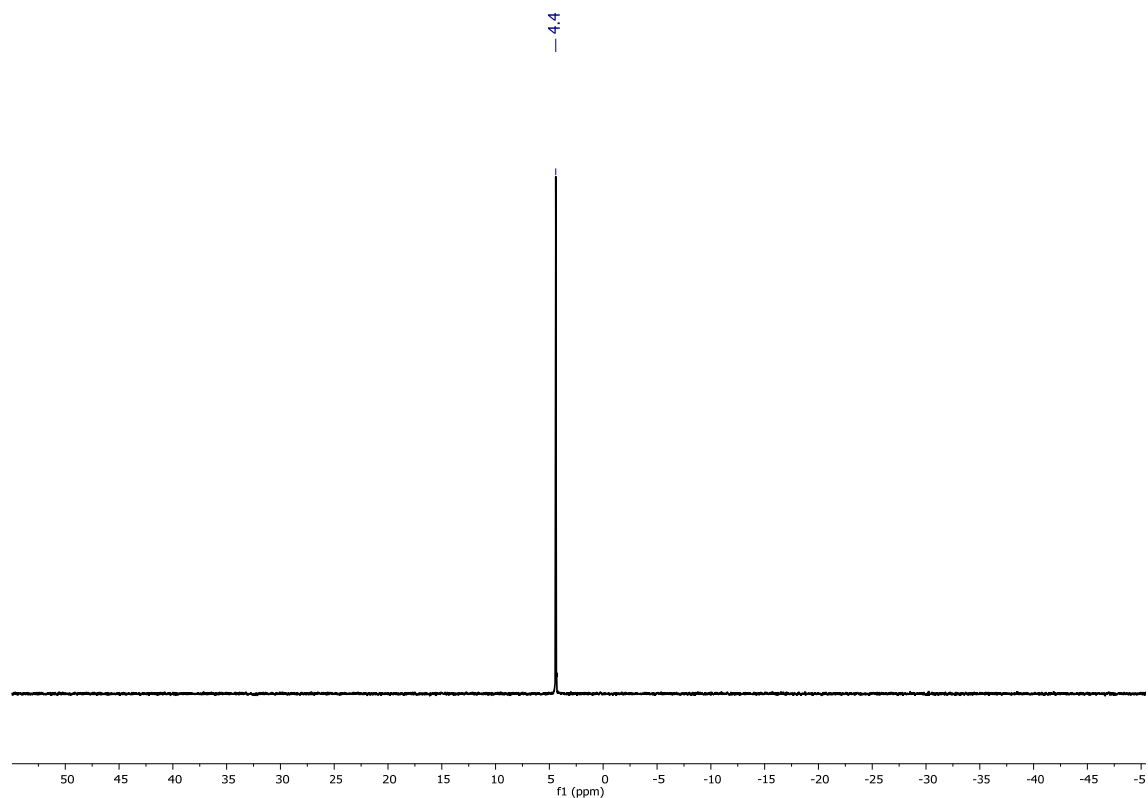


Figura AIII.15. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

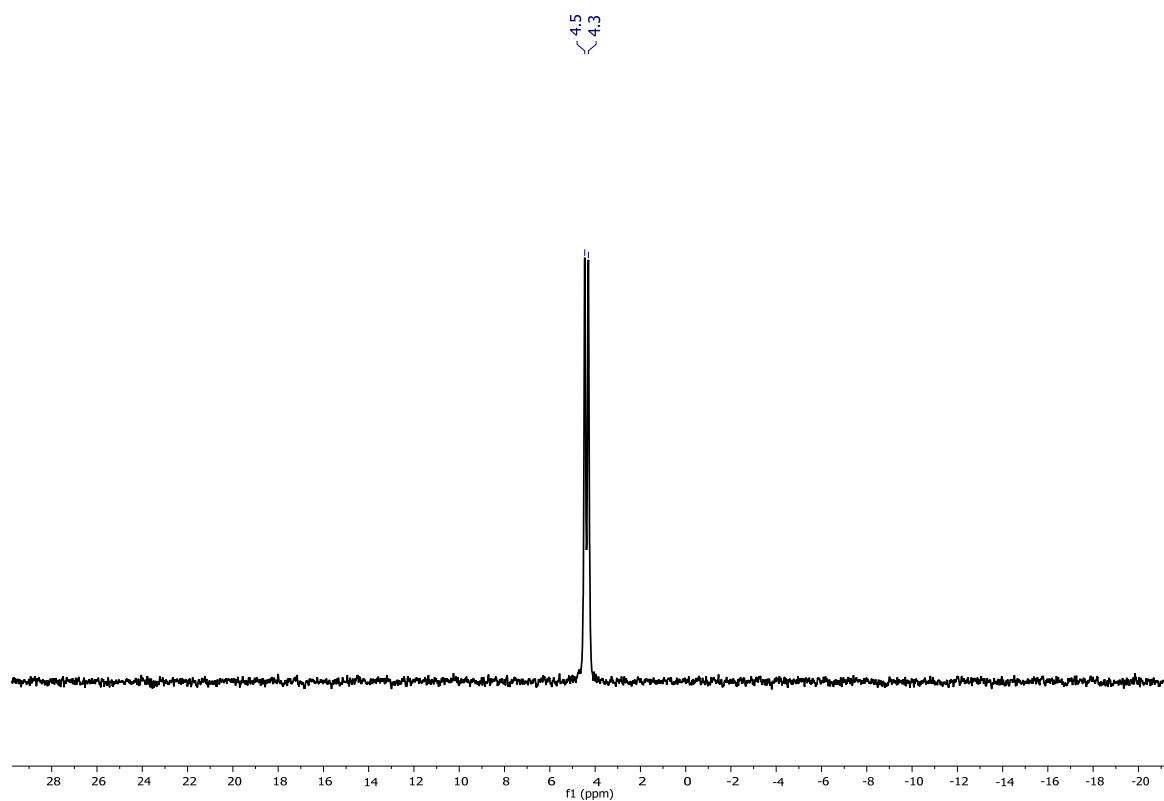


Figura AIII.16. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

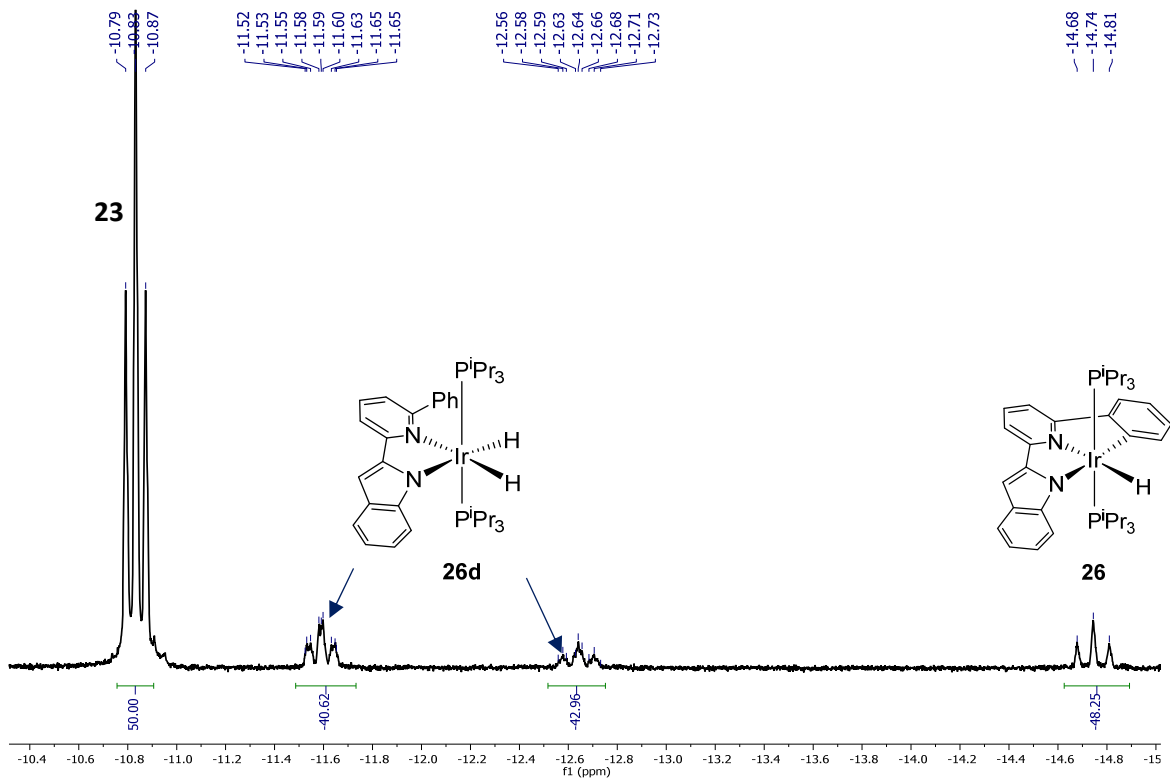


Figura AIII.17. Zona de hidruros del espectro RMN de ^1H (300 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina, después de 3 h a reflujo.

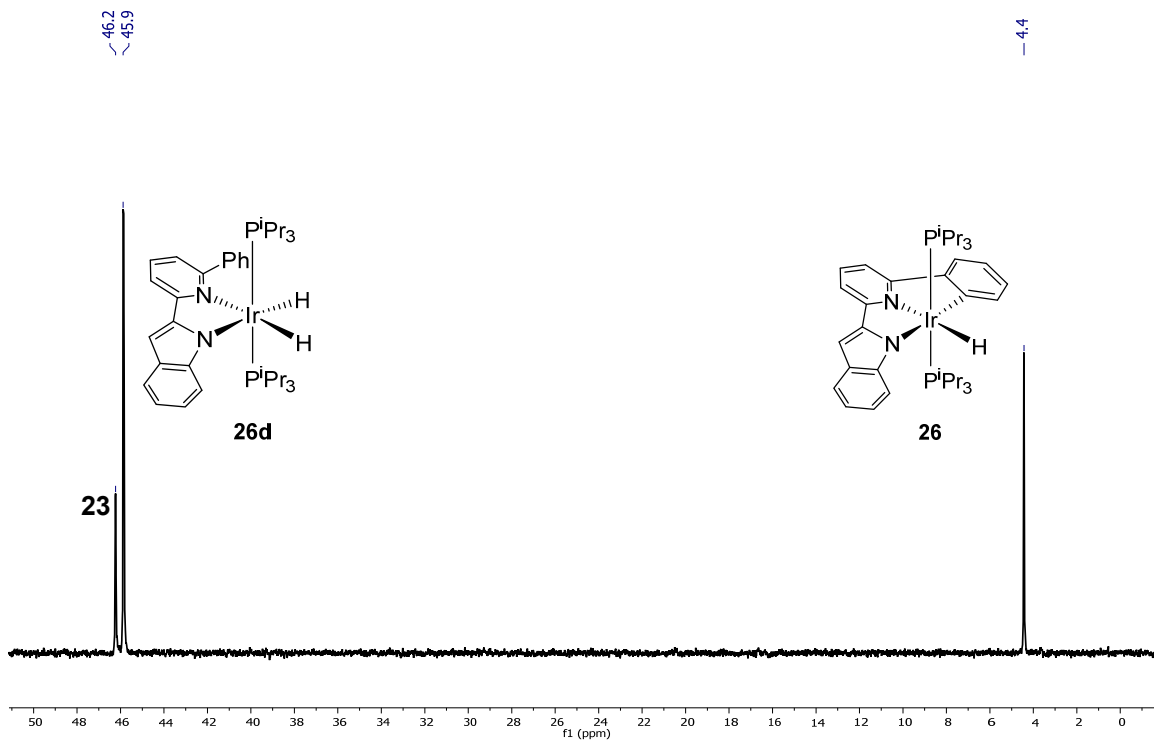


Figura AIII.18. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina, después de 10 h a reflujo.

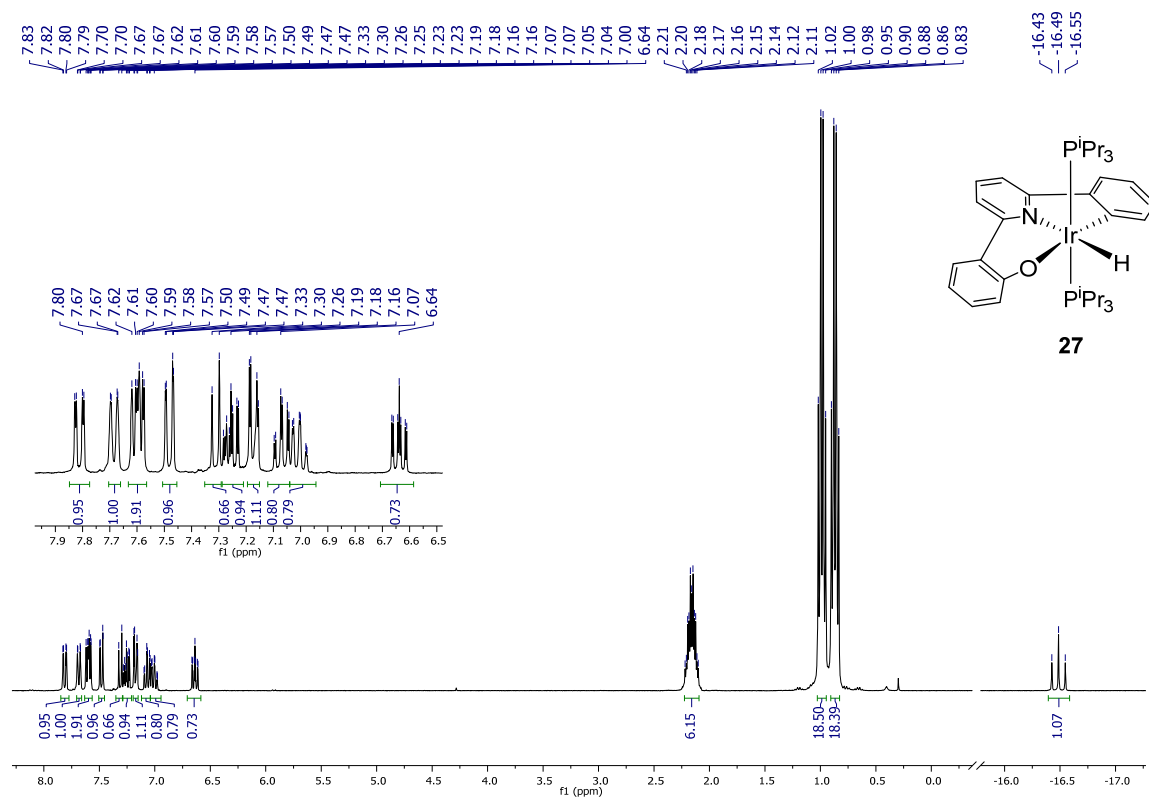


Figura AIII.19. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **27**.

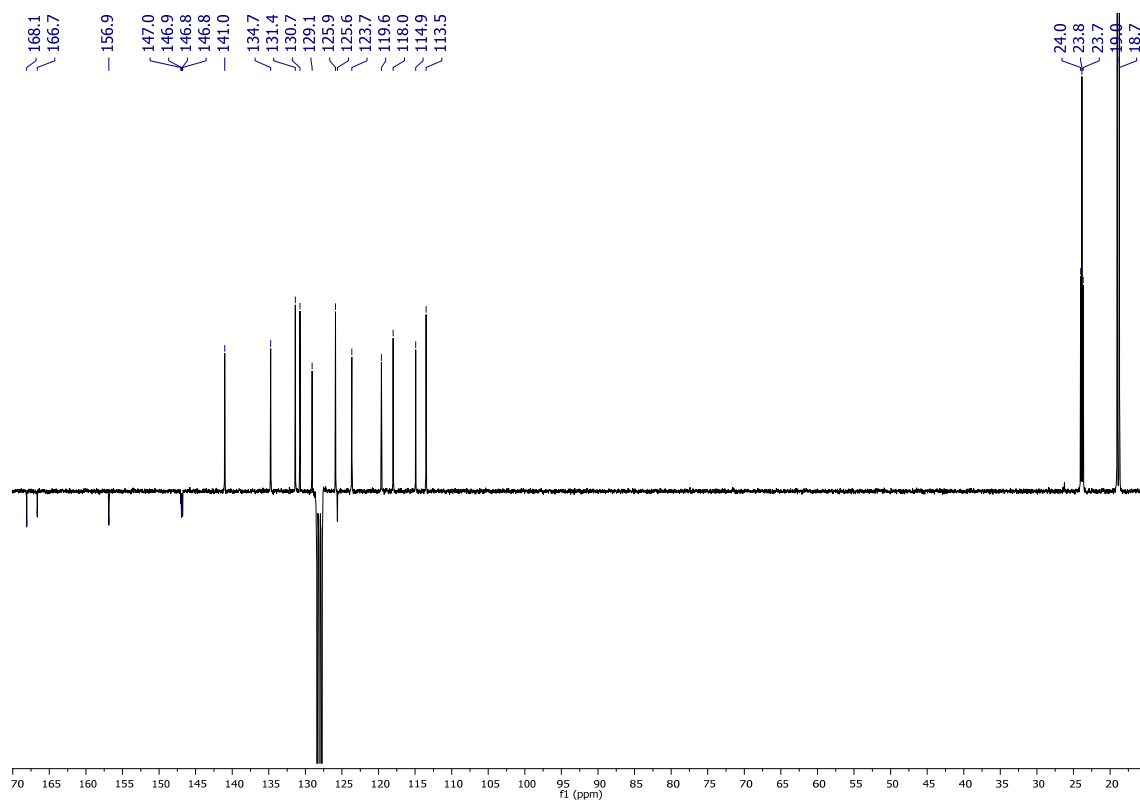


Figura AIII.20. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **27**.

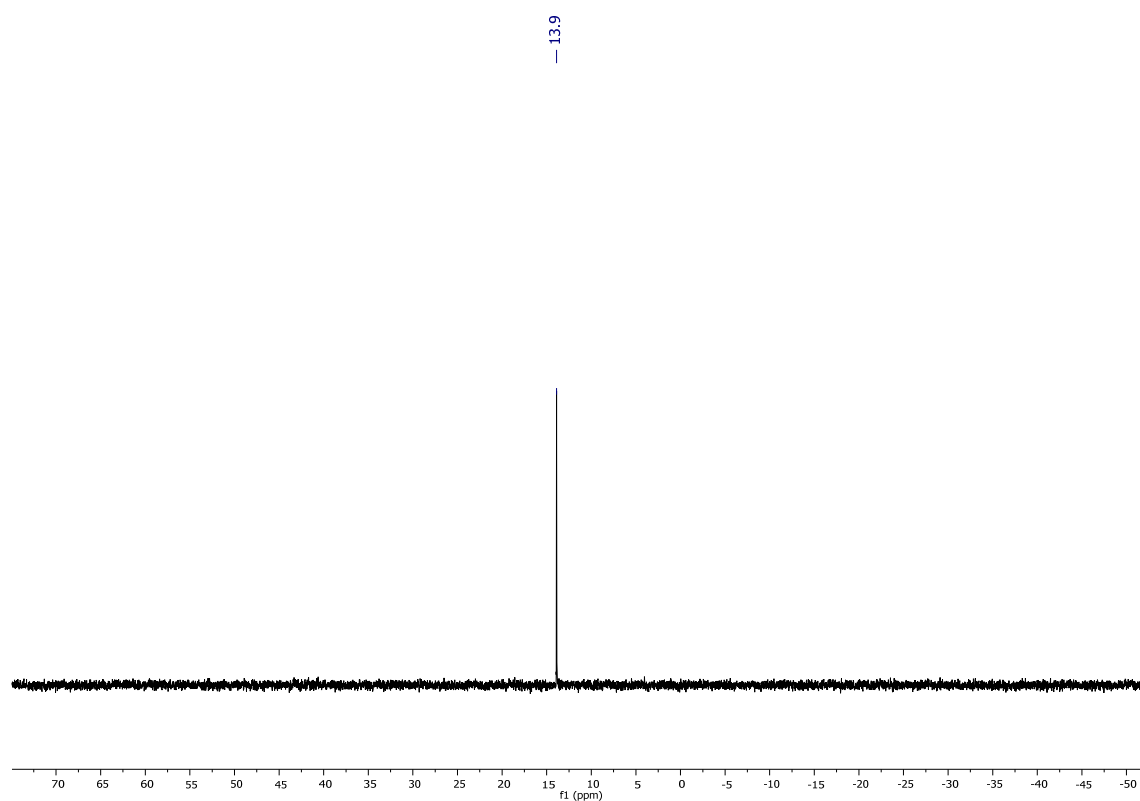


Figura AIII.21. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **27**.

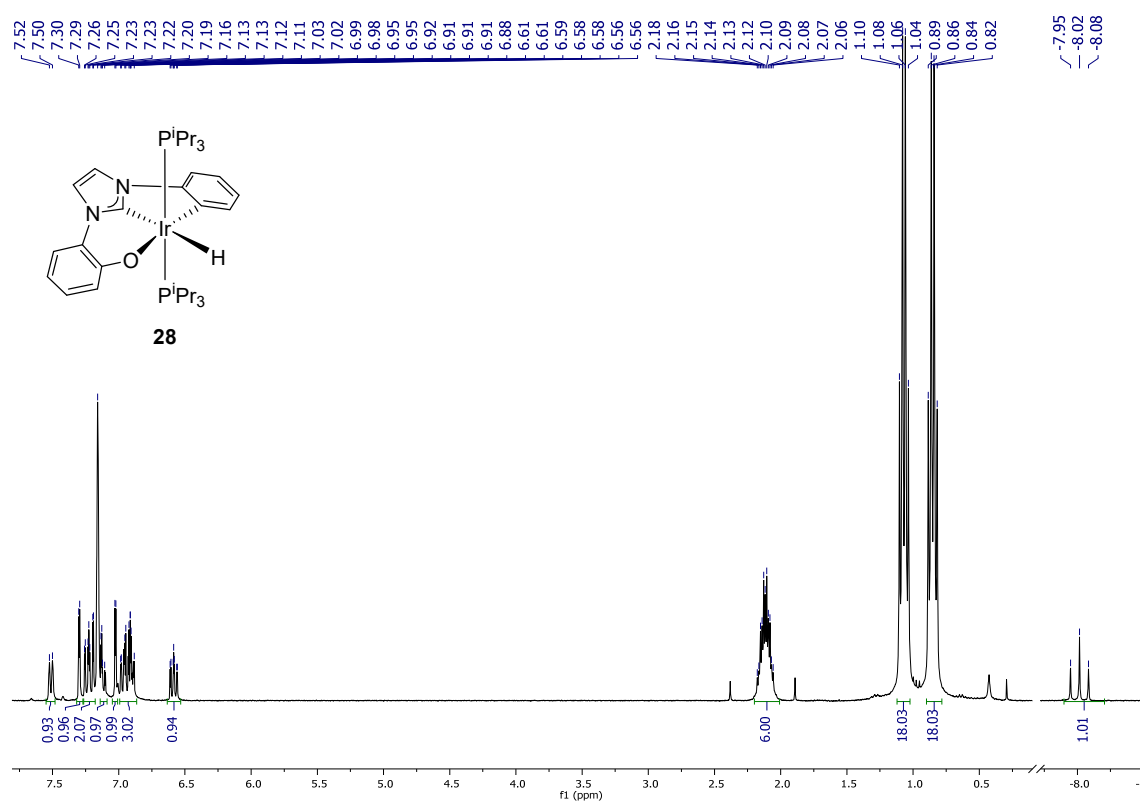


Figura AIII.22. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **28**.

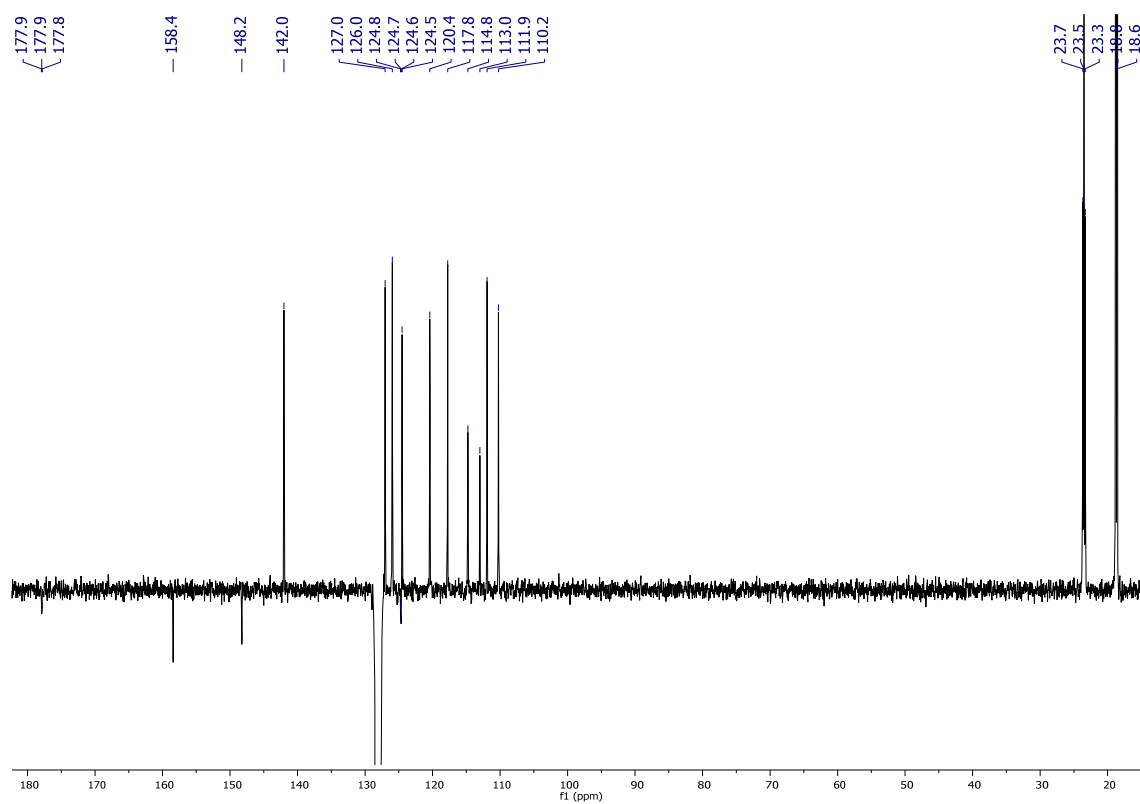


Figura AIII.23. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **28**.

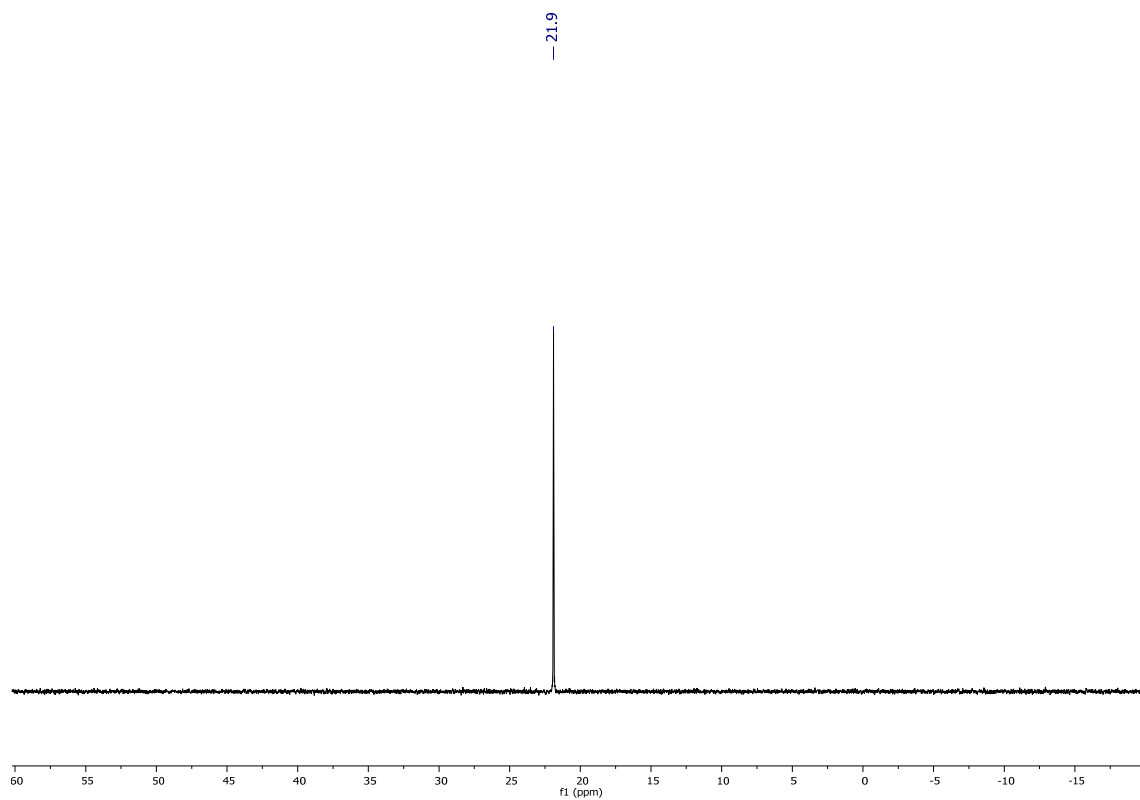


Figura AIII.24. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **28**.

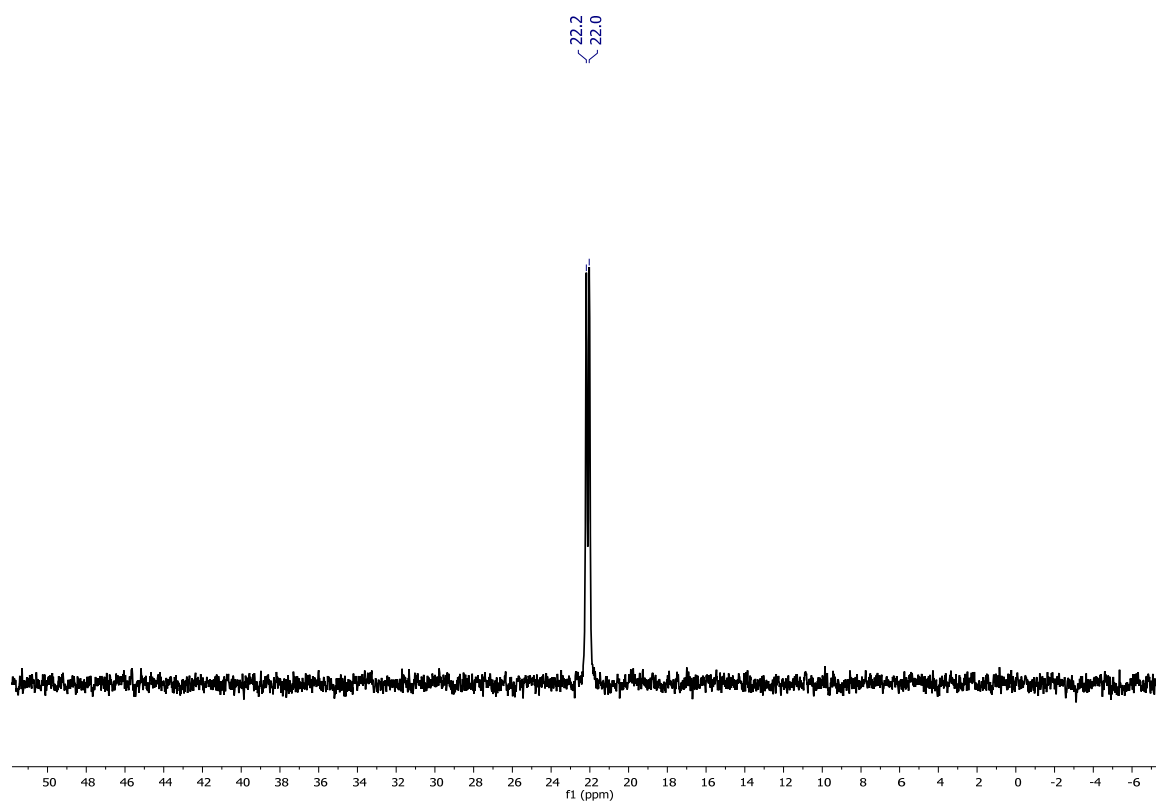


Figura AIII.25. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **28**.

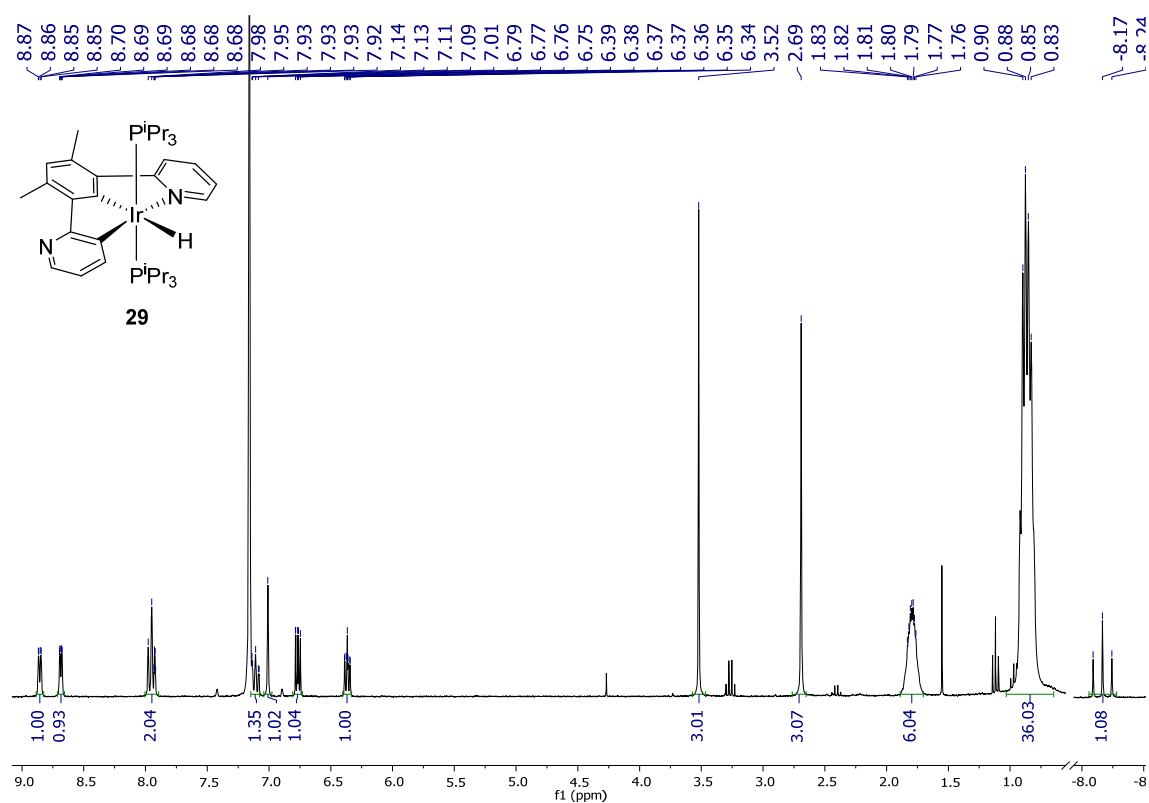


Figura AIII.26. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

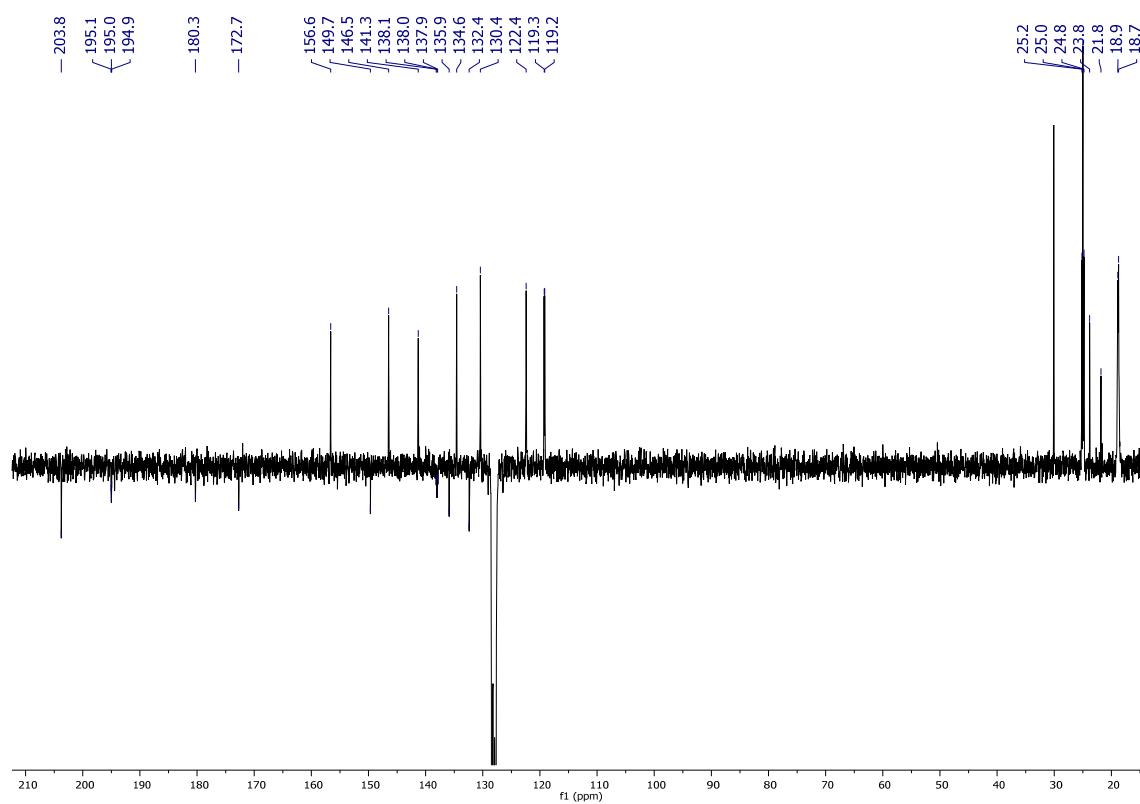


Figura AIII.27. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

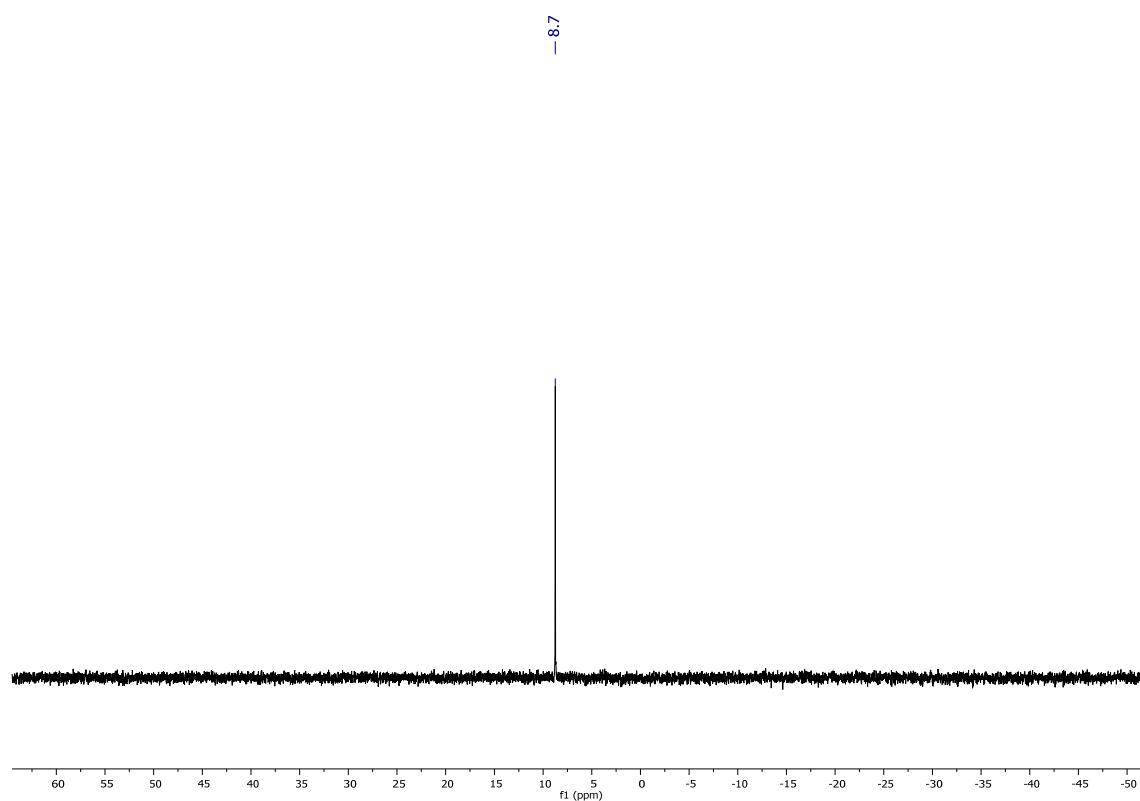


Figura AIII.28. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

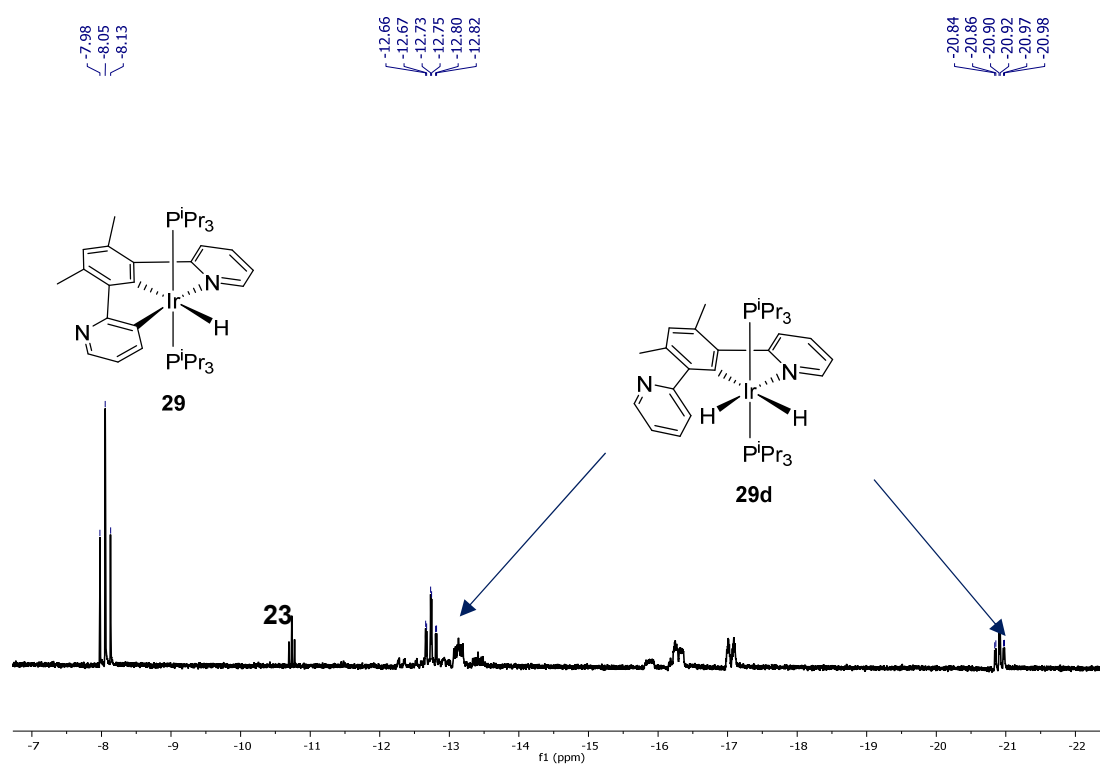


Figura AIII.29. Zona de hidruros del espectro RMN de ^1H (300 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno, después de 24 h a reflujo.

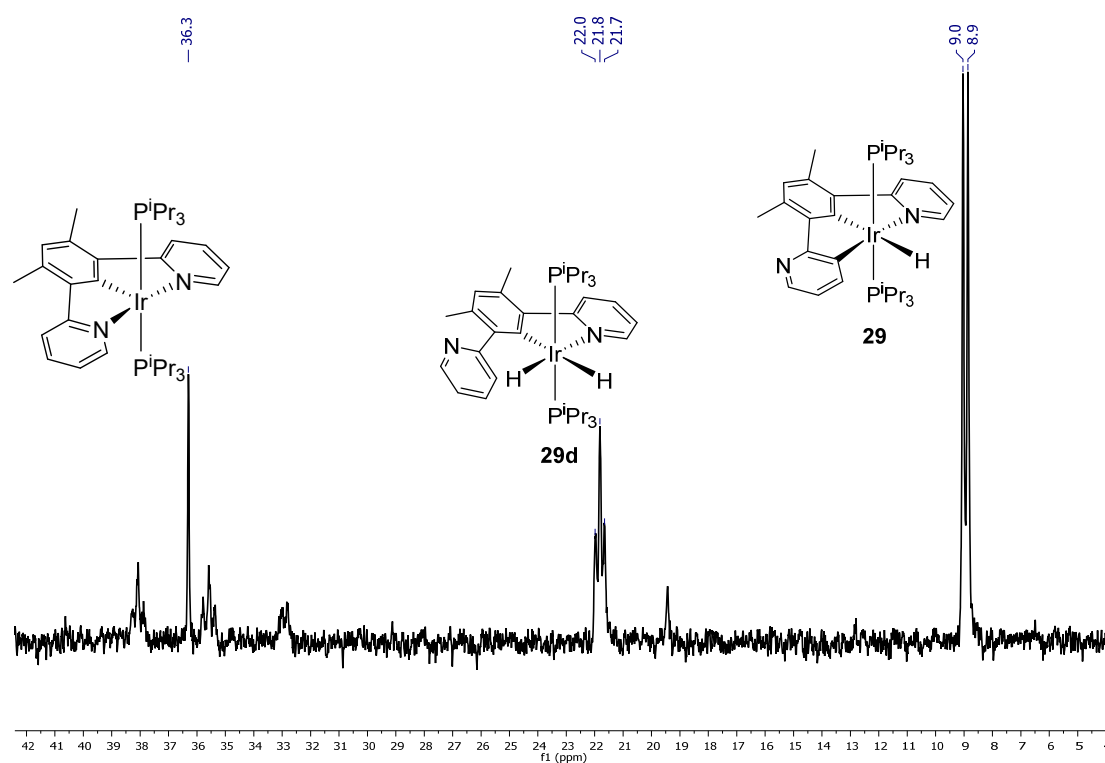


Figura AIII.30. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, tolueno, 298 K) del crudo de reacción de **23** con 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno, después de 24 h a reflujo.

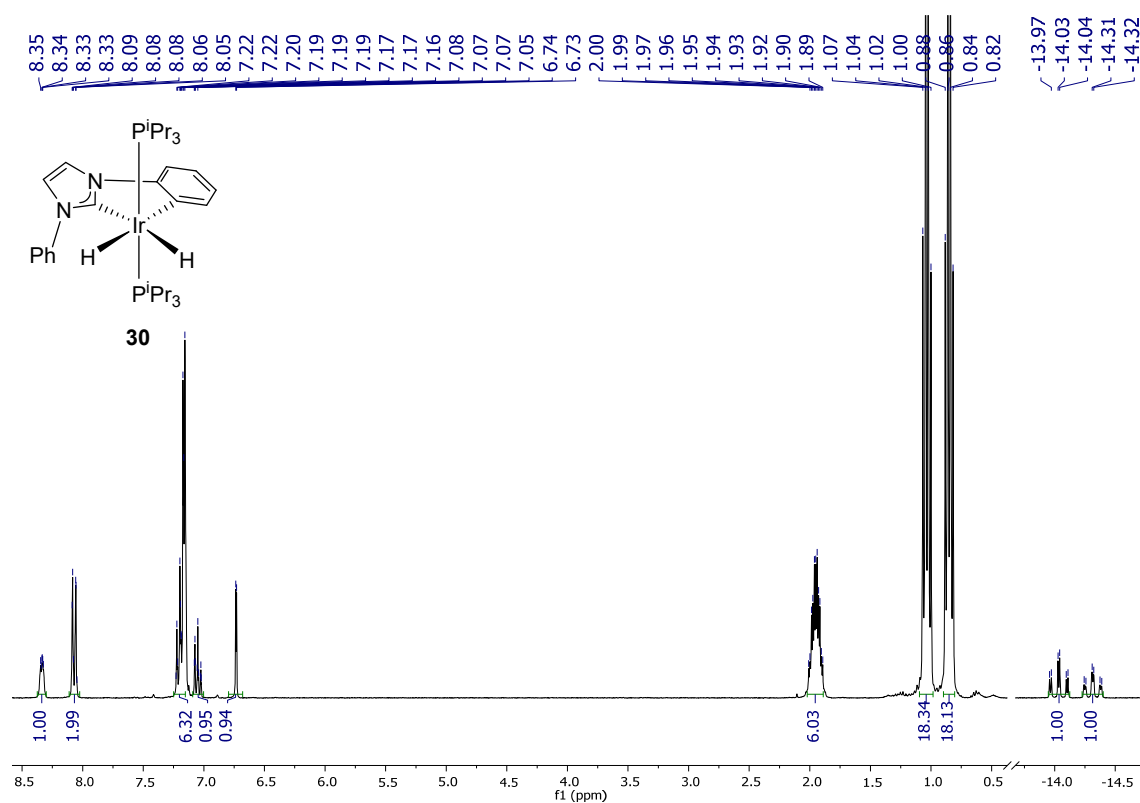


Figura AIII.31. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **30**.

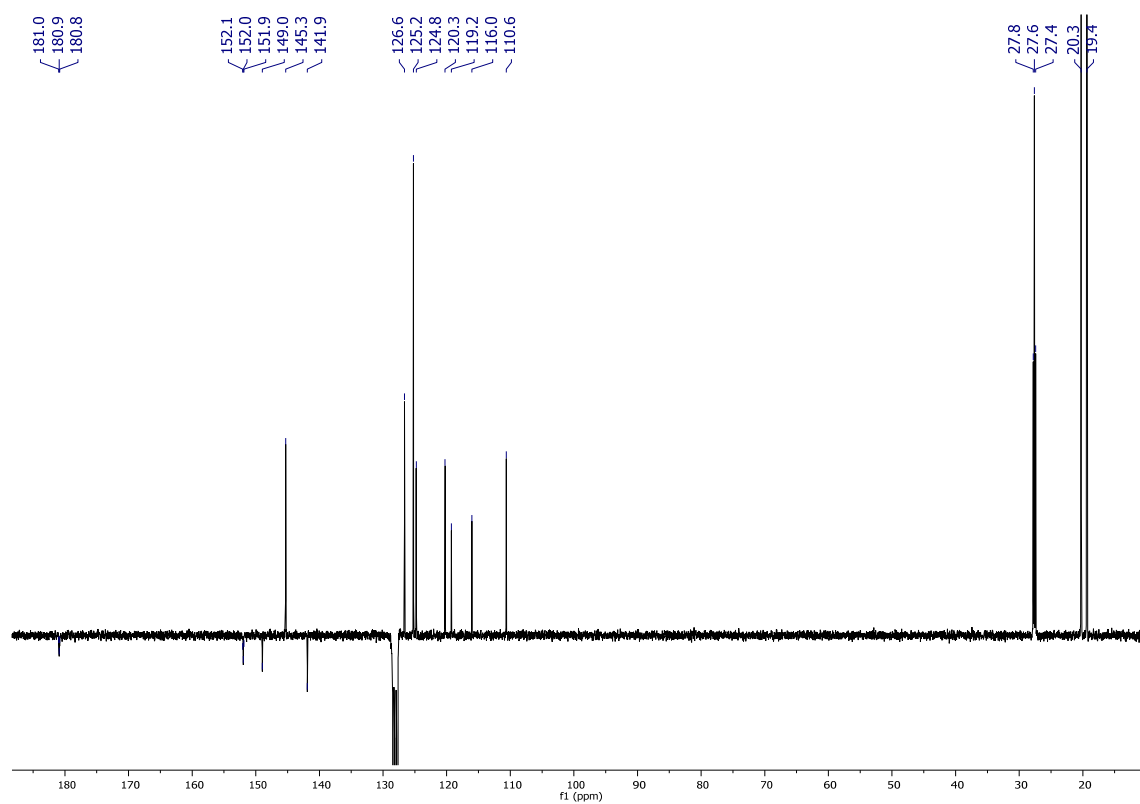


Figura AIII.32. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **30**.

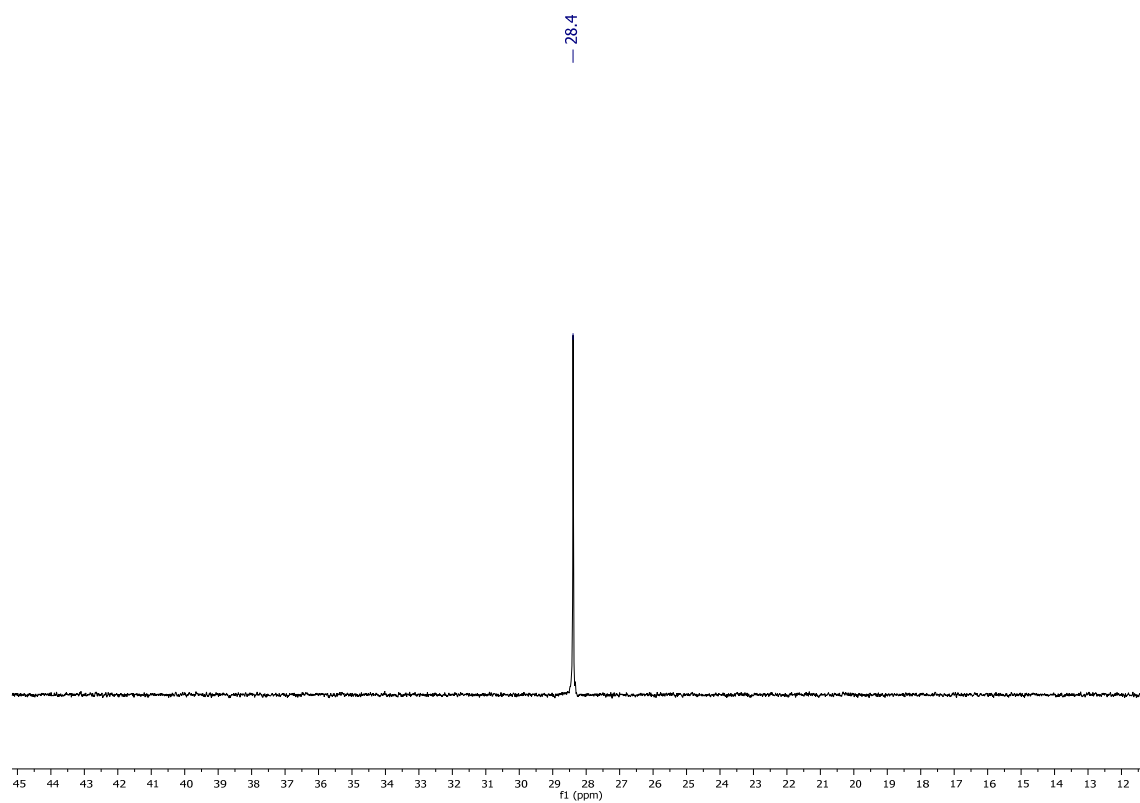


Figura AIII.33. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **30**.

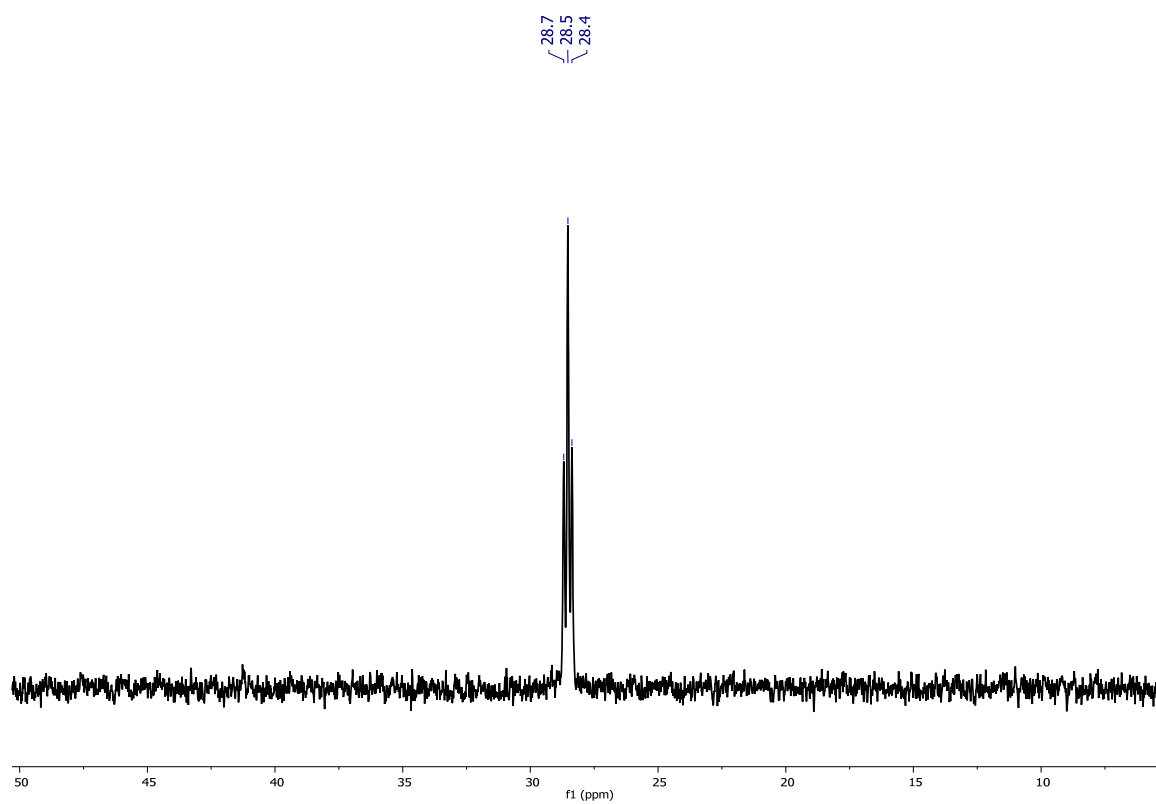


Figura AIII.34. Espectro RMN de ^{31}P acoplado a ^1H (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **30**.

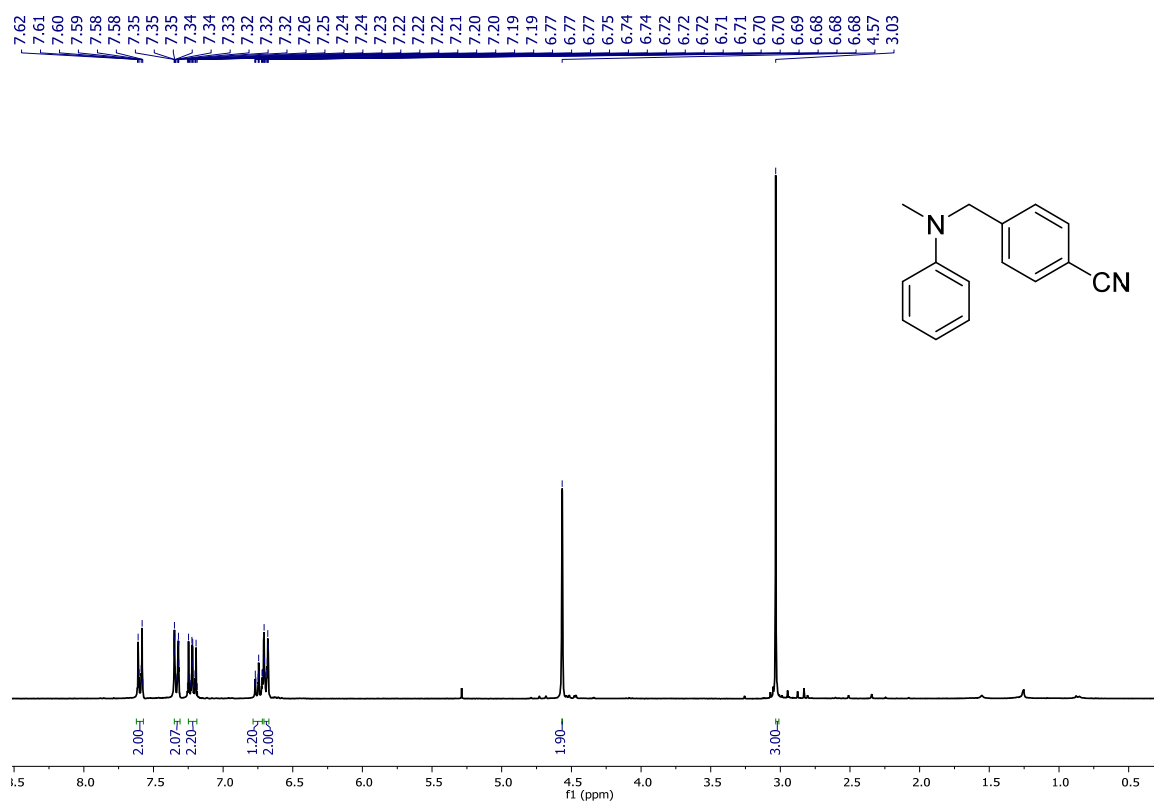


Figura AIII.35. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-((metil(fenil)amino)metil)benzonitrilo.

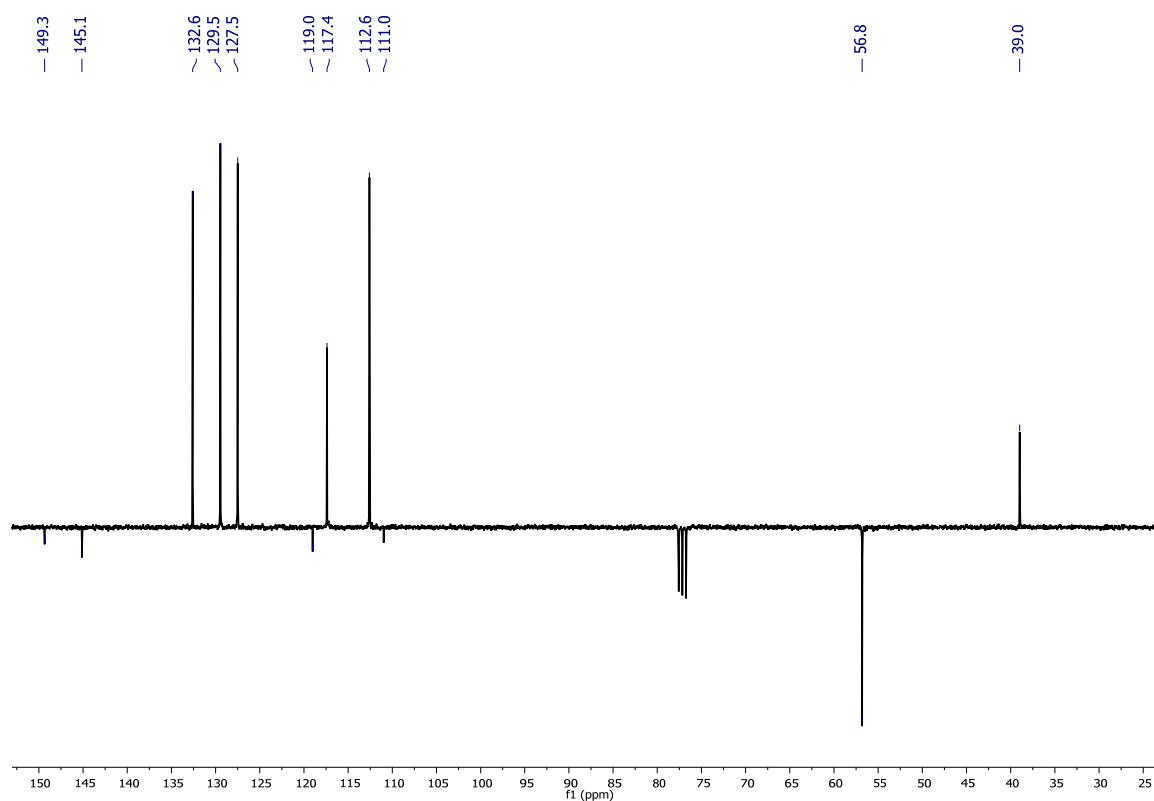


Figura AIII.36. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-((metil(fenil)amino)metil)benzonitrilo.

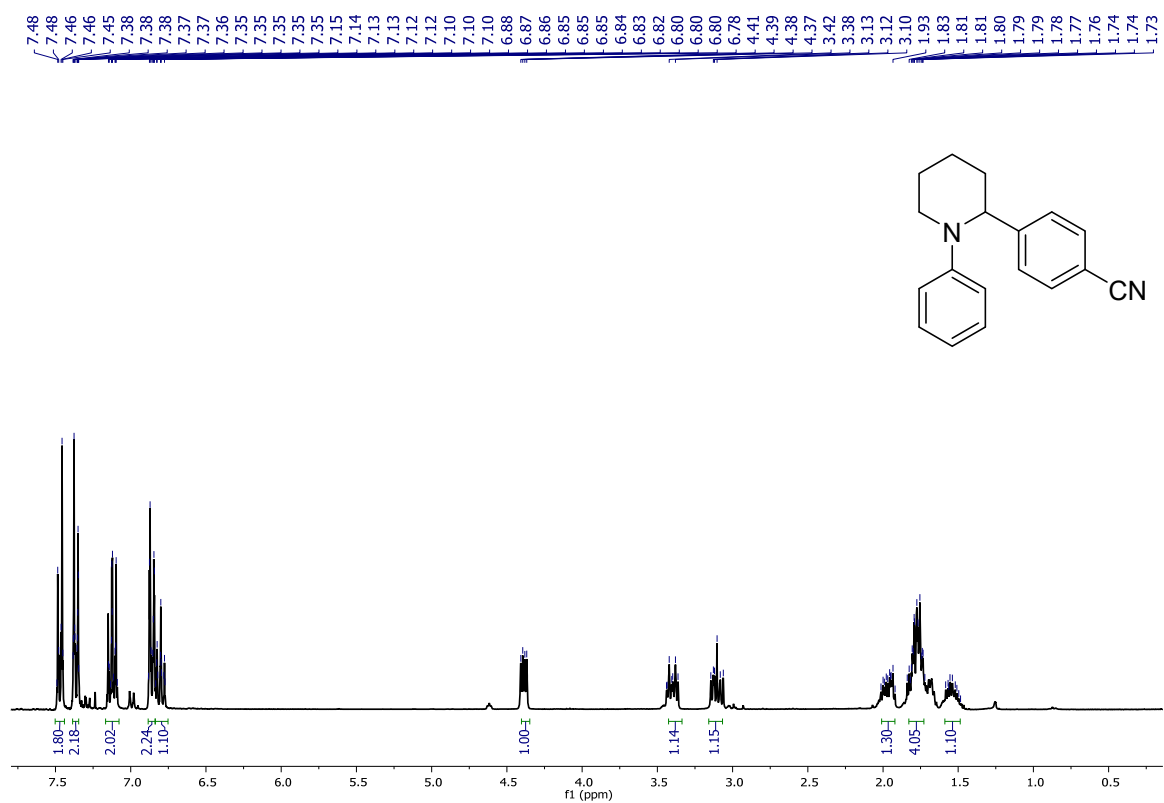


Figura AIII.37. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-(1-fenilpiperidin-2-il)benzonitrilo.

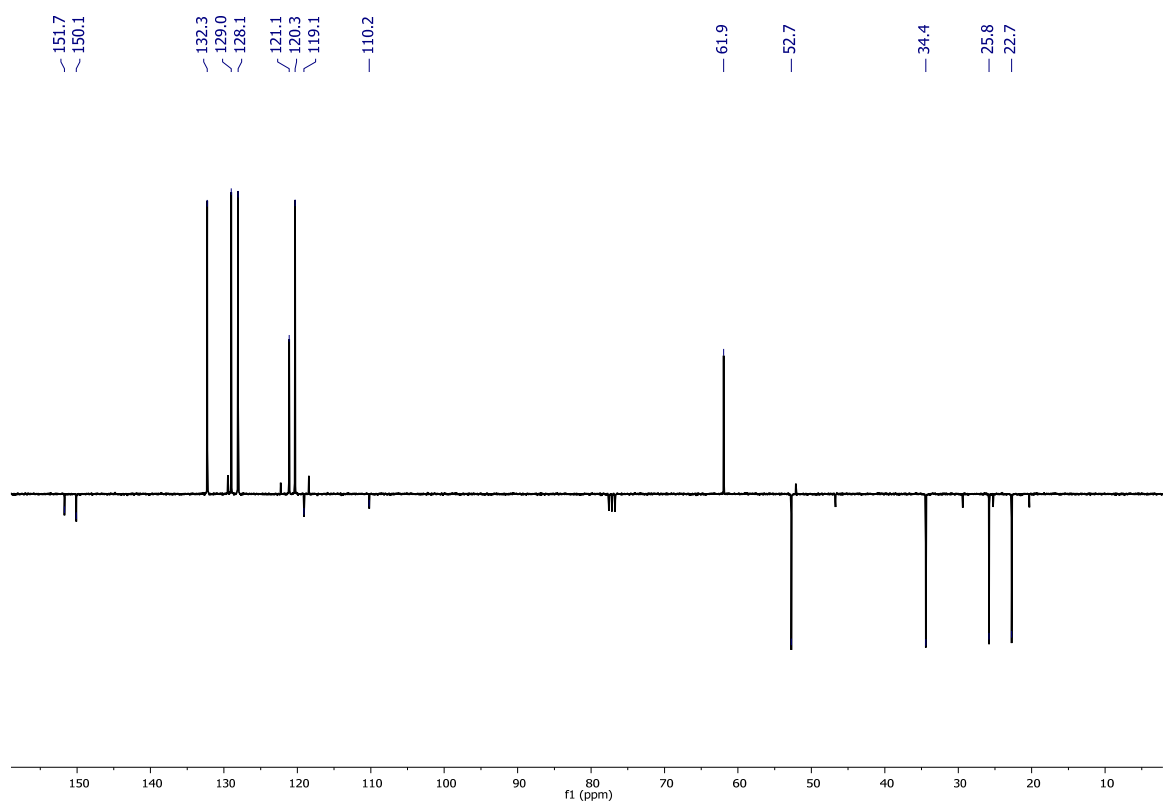


Figura AIII.38. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-(1-fenilpiperidin-2-il)benzonitrilo.

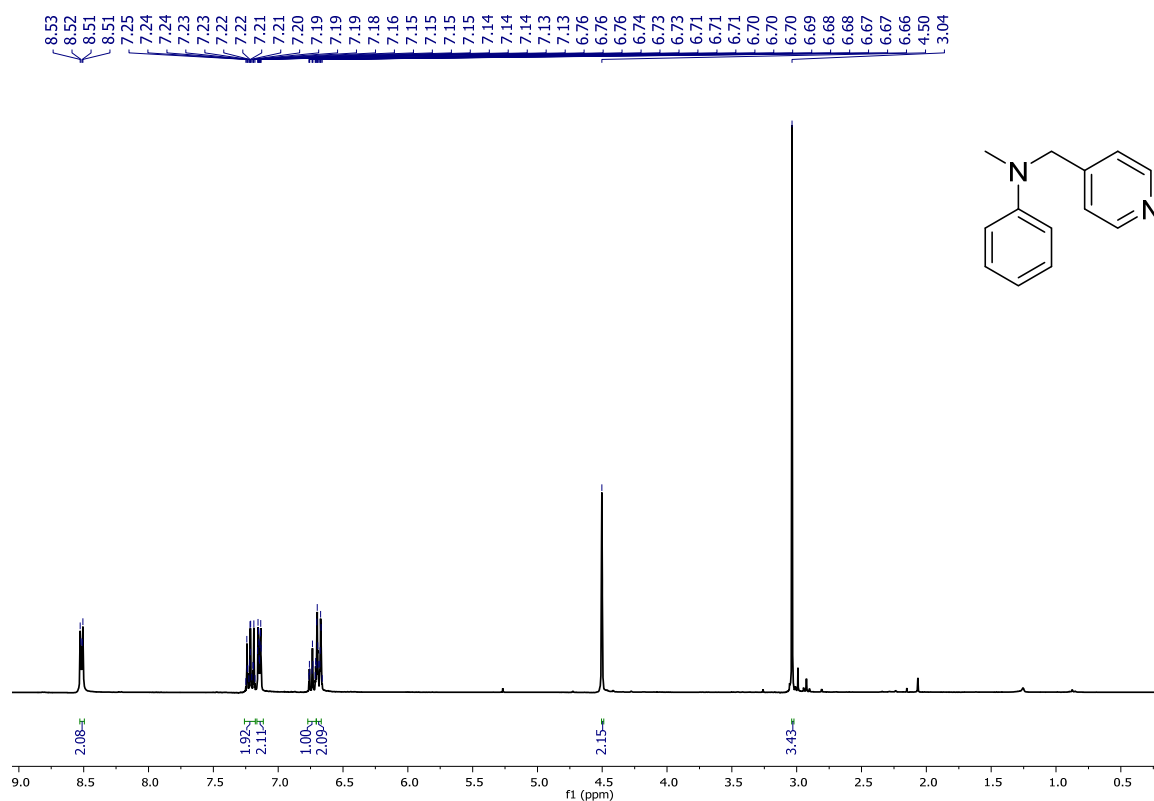


Figura AIII.39. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-((metil(fenil)amino)metil)piridina.

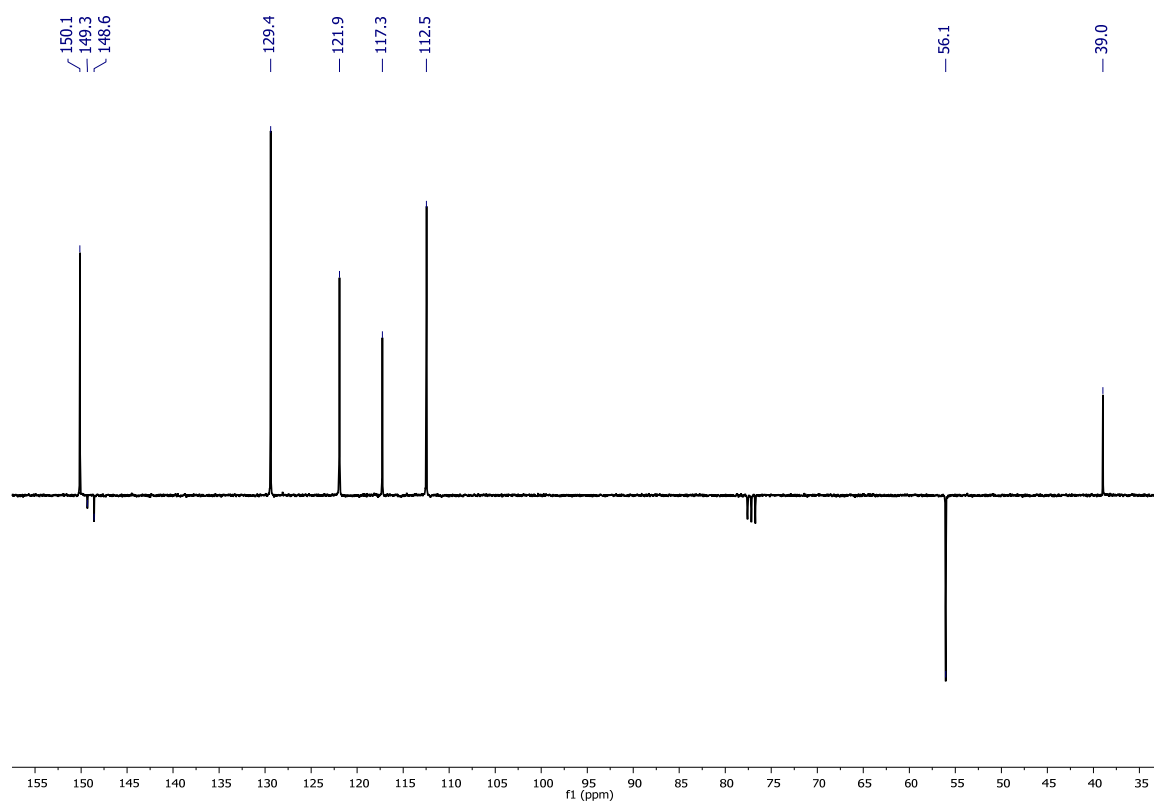


Figura AIII.40. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K) 4-((metil(fenil)amino)metil)piridina.

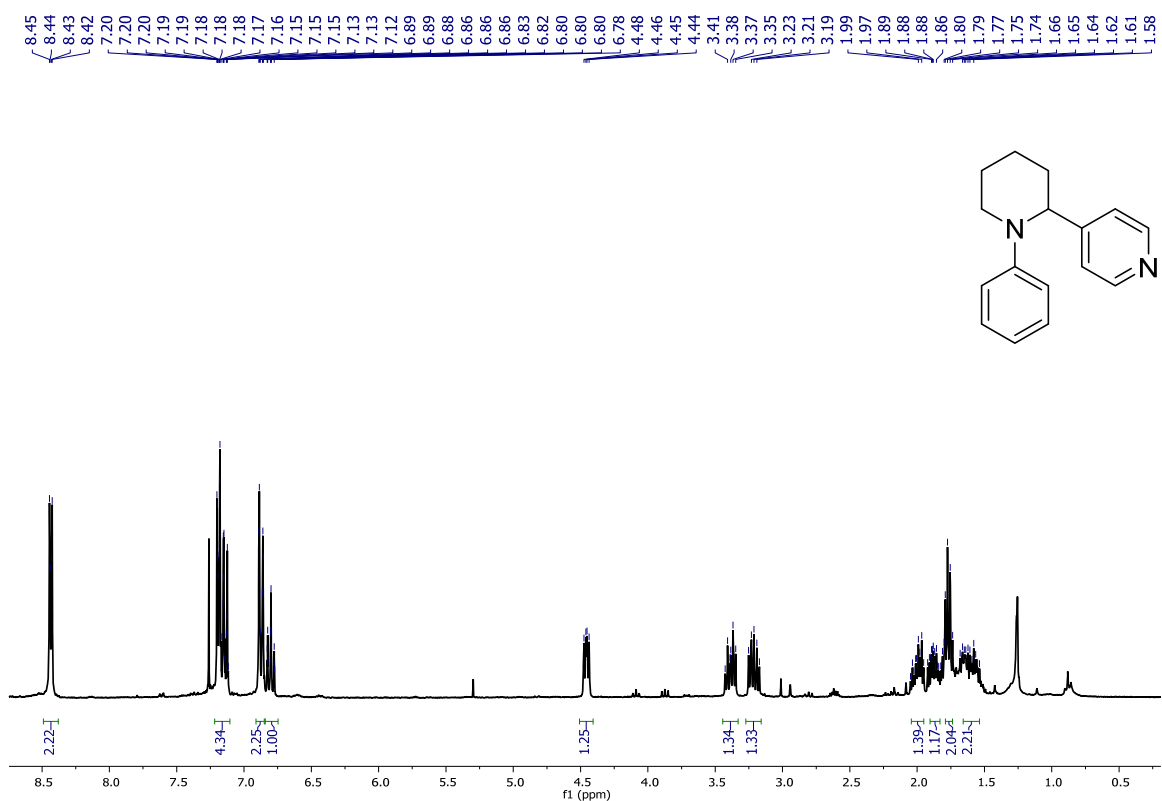


Figura AIII.41. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-(1-fenilpiperidin-2-il)piridina.

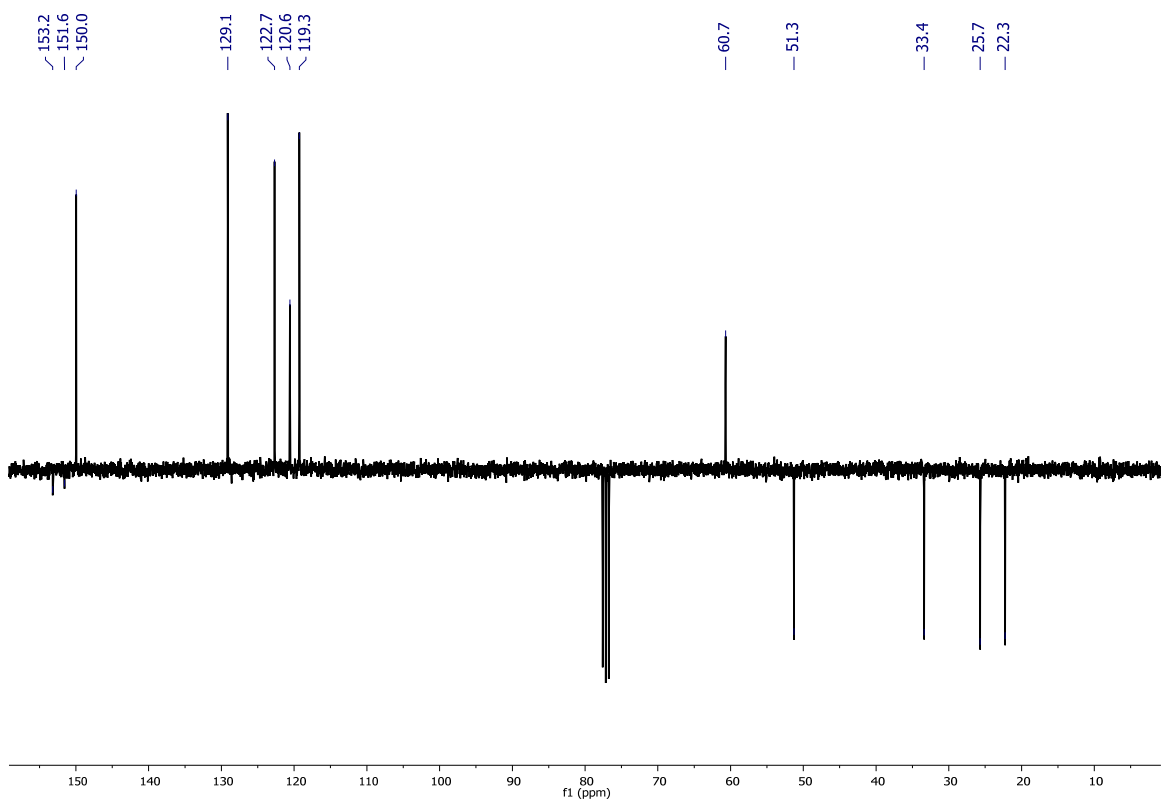


Figura AIII.42. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K) de 4-(1-fenilpiperidin-2-il)piridina.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DE LOS COMPLEJOS 24-29

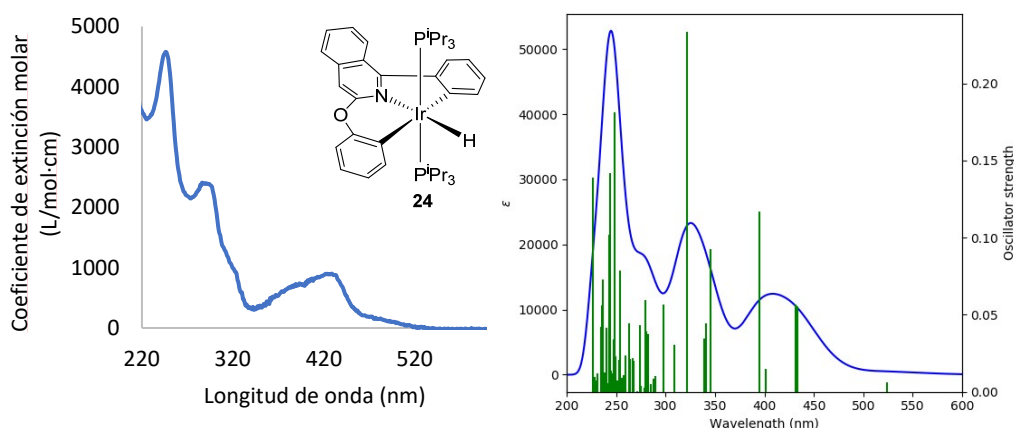


Figura AIII.43. Espectro de absorción del complejo **24** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

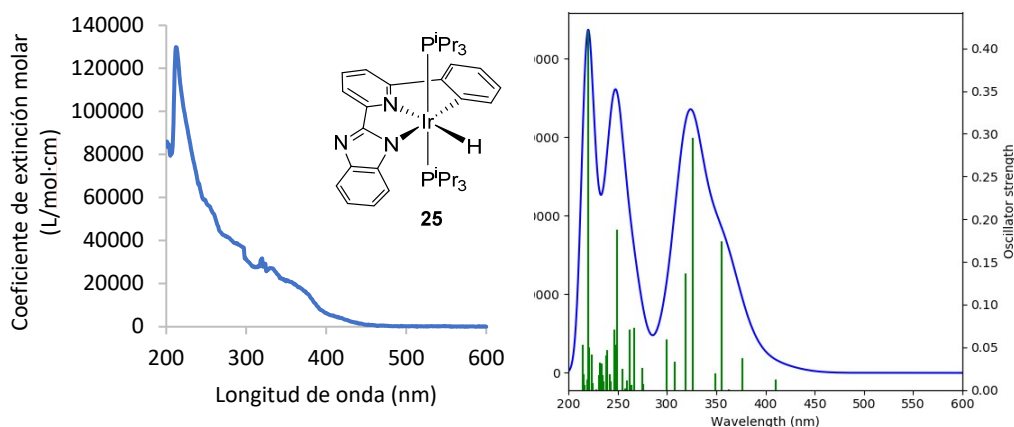


Figura AIII.44. Espectro de absorción del complejo **25** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

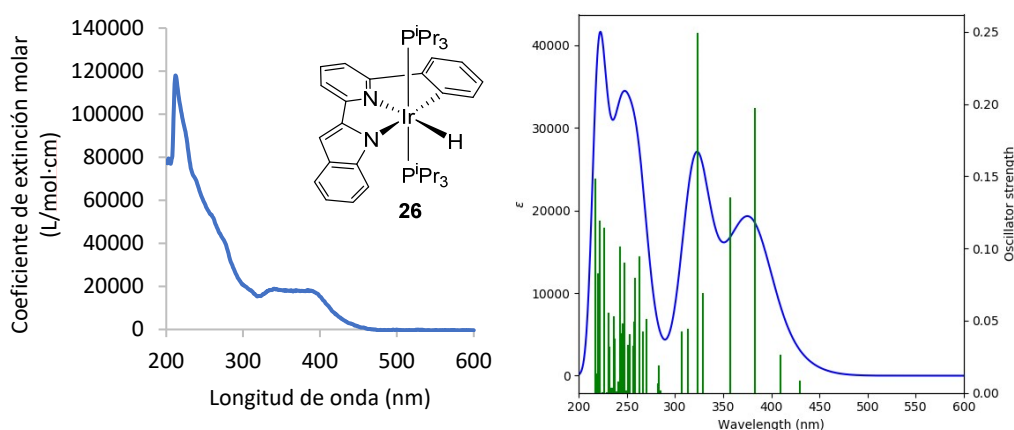


Figura AIII.45. Espectro de absorción del complejo **26** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

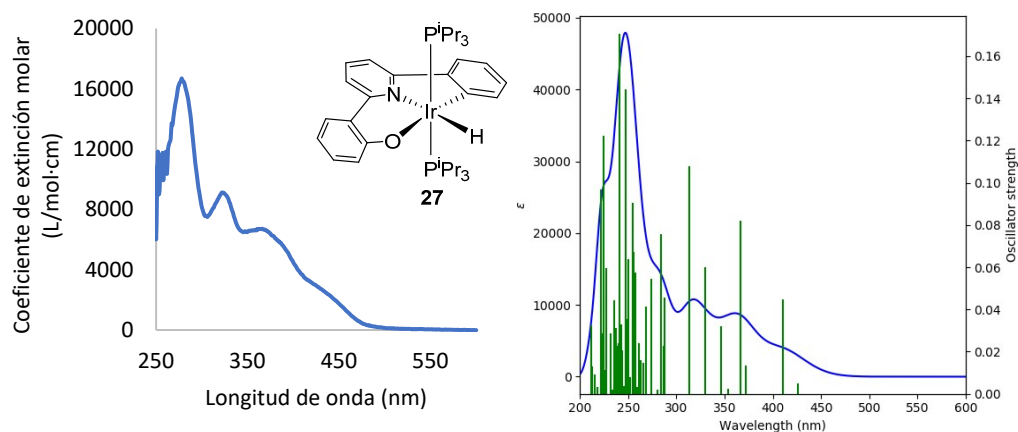


Figura AIII.46. Espectro de absorción del complejo **27** observado en 2-MeTHF (10^{-4} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

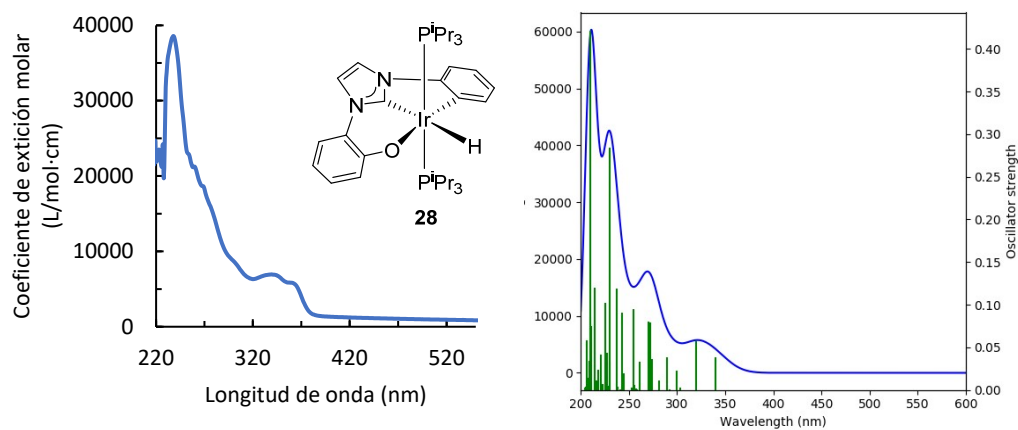


Figura AIII.47. Espectro de absorción del complejo **28** observado en 2-MeTHF (10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

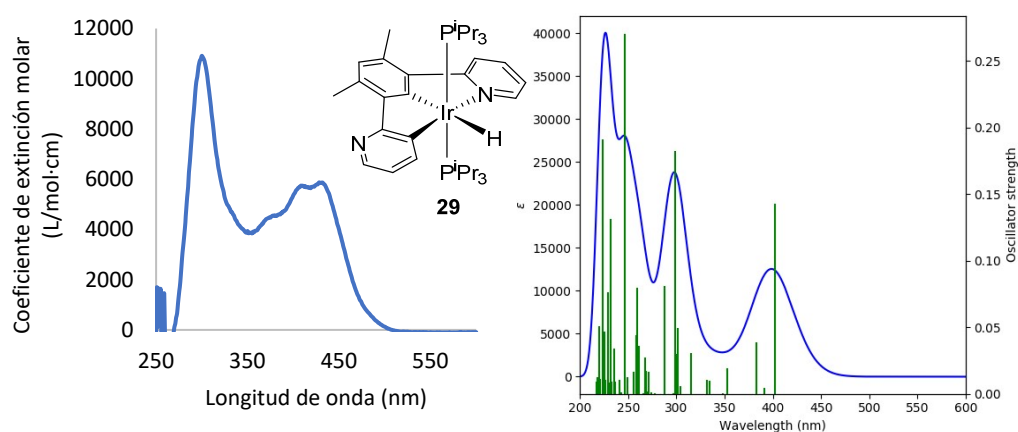


Figura AIII.48. Espectro de absorción del complejo **29** observado en 2-MeTHF (10^{-4} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN UV/VIS CALCULADOS PARA LOS COMPLEJOS 24-29

En las tablas AIII.1-AIII.6 se muestran las principales transiciones de los espectros de UV-Vis calculados, las fuerzas del oscilador y las principales contribuciones.

Tabla AIII.1. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **24** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
581	0	T-A	H-1->LUMO (52%), H-3->LUMO (19%), H-2->LUMO (19%)	H-4->LUMO (7%), HOMO->L+1 (3%)
509	0	T-A	HOMO->LUMO (91%)	H-1->LUMO (3%)
481	0.0011	S-A	HOMO->LUMO (96%)	H-1->LUMO (2%)
443	0.0659	S-A	H-1->LUMO (74%), H-2->LUMO (23%)	-
411	0.1121	S-A	H-2->LUMO (54%), H-3->LUMO (25%), H-1->LUMO (18%)	-
384	0.0673	S-A	H-3->LUMO (71%), H-2->LUMO (21%)	H-1->LUMO (4%)
307	0.0873	S-A	H-1->L+1 (67%), H-6->LUMO (21%)	H-2->L+1 (8%)
293	0.103	S-A	H-2->L+1 (78%)	HOMO->L+2 (6%), H-11->LUMO (4%), H-6->LUMO (2%), H-1->L+1 (3%)
298	0.0564	S-A	H-5->LUMO (93%)	-
285	0.2153	S-A	H-3->L+1 (58%), HOMO->L+2 (22%)	H-1->L+2 (7%), H-11->LUMO (4%), H-6->LUMO (3%), H-2->L+1 (2%)
284	0.0348	S-A	H-7->LUMO (76%), H-1->L+2 (13%)	H-2->L+1 (2%)
247	0.2895	S-A	H-5->L+1 (25%), H-2->L+4 (12%), H-1->L+4 (10%), H-11->LUMO (10%)	H-4->L+1 (9%), HOMO->L+5 (8%), H-3->L+3 (3%), H-3->L+4 (3%), H-1->L+7 (3%), H-2->L+3 (2%)

Tabla AIII.2. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **25** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
464	0	T-A	HOMO->LUMO (58%), HOMO->L+1 (27%)	H-4->LUMO (3%)
433	0	T-A	H-1->LUMO (52%), HOMO->L+1 (25%), HOMO->LUMO (11%)	H-3->L+1 (2%)
411	0.0122	S-A	HOMO->LUMO (88%)	HOMO->L+1 (9%)
377	0.0377	S-A	HOMO->L+1 (80%)	H-3->LUMO (2%), H-1->LUMO (5%), H-1->L+1 (3%), HOMO->LUMO (7%)
326	0.2957	S-A	H-3->LUMO (68%), H-3->L+1 (20%)	H-2->LUMO (2%), H-1->LUMO (2%), H-1->L+1 (3%)
300	0.0592	S-A	H-4->L+1 (90%)	H-1->L+1 (3%)
274	0.0253	S-A	H-5->LUMO (91%)	H-4->L+1 (2%)
267	0.0726	S-A	H-5->L+1 (57%), HOMO->L+3 (31%)	-

Tabla AIII.3. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **26** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
535	0	T-A	HOMO->LUMO (44%), HOMO->L+1 (40%)	H-1->LUMO (2%), H-1->L+1 (6%)
442	0	T-A	H-1->LUMO (55%), HOMO->LUMO (25%)	HOMO->L+1 (8%), H-1->L+1 (3%), H-3->L+1 (2%)
430	0.0088	S-A	HOMO->LUMO (90%)	H-1->LUMO (7%)
409	0.0267	S-A	HOMO->L+1 (93%)	H-1->LUMO (4%)
383	0.1974	S-A	H-1->LUMO (85%)	HOMO->LUMO (8%), HOMO->L+1 (3%)
357	0.1351	S-A	H-1->L+1 (84%)	H-4->LUMO (2%), H-3->LUMO (7%), H-3->L+1 (5%)
323	0.2495	S-A	H-3->LUMO (37%), H-3->L+1 (49%)	H-1->L+1 (9%)
313	0.0446	S-A	H-4->LUMO (89%)	H-4->L+1 (3%), H-1->L+1 (2%)
270	0.0513	S-A	H-5->LUMO (85%)	H-5->L+1 (4%), HOMO->L+3 (2%)

Tabla AIII.4. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **27** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
491	0	T-A	HOMO->LUMO (15%), HOMO->L+1 (67%)	H-3->LUMO (2%), H-1->L+1 (6%)
426	0.0048	S-A	HOMO->LUMO (97%)	-
410	0.0447	S-A	HOMO->L+1 (95%)	H-1->LUMO (3%)
366	0.0819	S-A	H-1->LUMO (67%), H-2->LUMO (19%),	H-3->L+1 (3%), H-2->L+1 (5%)
330	0.0601	S-A	H-3->LUMO (93%)	-
313	0.1077	S-A	H-3->L+1 (84%)	H-4->LUMO (5%), H-1->LUMO (4%)
284	0.0756	S-A	H-4->LUMO (19%), HOMO->L+3 (16%), HOMO->L+5 (33%)	H-4->L+1 (4%), H-2->L+5 (3%), H-1->L+5 (4%), HOMO->L+2 (2%), HOMO->L+6 (3%), HOMO->L+7 (6%)
274	0.0545	S-A	H-4->LUMO (14%), H-4->L+1 (70%)	H-3->L+1 (2%), HOMO->L+3 (7%)

Tabla AIII.5. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **28** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
401	0	T-A	HOMO->LUMO (65%), HOMO->L+1 (25%)	HOMO->L+5 (3%)
340	0.0382	S-A	HOMO->LUMO (95%)	HOMO->L+1 (3%)
320	0.0577	S-A	HOMO->L+1 (95%)	-
290	0.0381	S-A	H-2->LUMO (80%)	H-1->LUMO (3%), H-1->L+4 (7%)
272	0.0797	S-A	H-3->LUMO (33%), H-2->L+1 (26%), H-1->L+4 (18%)	HOMO->L+3 (6%), HOMO->L+5 (6%)
270	0.0802	S-A	H-2->L+1 (62%), H-3->LUMO (10%), H-1->L+4 (11%)	H-2->LUMO (5%), H-1->L+1 (3%), HOMO->L+3 (3%)
230	0.2844	S-A	H-4->LUMO (53%), H-6->LUMO (10%)	H-5->L+1 (3%), H-4->L+1 (2%), H-3->L+3 (4%), H-2->L+3 (6%), H-2->L+5 (4%), HOMO->L+7 (7%), HOMO->L+8 (2%)

Tabla AIII.6. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **29** en THF.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
472	0	T-A	H-1->LUMO (11%), HOMO->LUMO (65%)	H-4->LUMO (4%), H-4->L+1 (2%), H-1->L+1 (2%), HOMO->L+1 (5%), HOMO->L+2 (4%)
402	0.1429	S-A	H-1->LUMO (13%), HOMO->LUMO (85%)	-
383	0.0384	S-A	H-2->LUMO (11%), H-1->LUMO (73%), HOMO->LUMO (11%)	-
352	0.0191	S-A	HOMO->L+1 (92%)	H-1->L+1 (5%)
301	0.0494	S-A	H-3->L+1 (24%), H-1->L+2 (61%)	H-6->LUMO (4%), H-4->LUMO (2%)
299	0.1822	S-A	H-4->LUMO (66%)	H-1->L+2 (11%), H-2->L+2 (8%), H-1->L+1 (3%)
288	0.0808	S-A	H-6->LUMO (83%)	H-4->LUMO (5%), H-1->L+2 (5%)
270	0.0017	S-A	H-5->L+1 (48%), H-5->L+2 (26%)	H-5->LUMO (9%), H-3->L+2 (7%), H-2->L+4 (4%)

ORBITALES MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS 24-29

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad (%) de los complejos **24-29** se muestran en las tablas AIII.7-AIII.12, mientras que en las figuras AIII.49-AIII.54 se recopilan los orbitales moleculares de los mismos.

Tabla AIII.7. Composición de los orbitales moleculares del complejo **24**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.39	13	4	5	0	32	39	6
L+8	1.28	49	11	11	0	9	9	11
L+7	0.95	42	15	15	4	9	5	12
L+6	0.86	23	4	5	0	9	9	50
L+5	0.61	3	2	1	0	24	6	64
L+4	0.38	7	2	2	0	50	1	39
L+3	0.22	88	3	4	0	3	1	1
L+2	-0.05	3	1	1	0	35	58	3
L+1	-0.47	1	0	1	0	4	85	10
LUMO	-1.67	2	1	1	0	20	76	0
HOMO	-4.92	37	3	4	0	11	4	40
H-1	-5.11	20	4	3	0	27	27	18
H-2	-5.36	46	1	2	0	15	18	18
H-3	-5.48	47	9	10	0	12	21	1
H-4	-5.97	27	3	3	0	21	3	43
H-5	-6.06	12	4	3	0	23	3	55
H-6	-6.29	17	3	3	0	41	10	25
H-7	-6.68	6	3	3	0	38	40	9
H-8	-6.85	17	27	28	0	5	6	17
H-9	-6.99	28	13	10	1	28	3	17

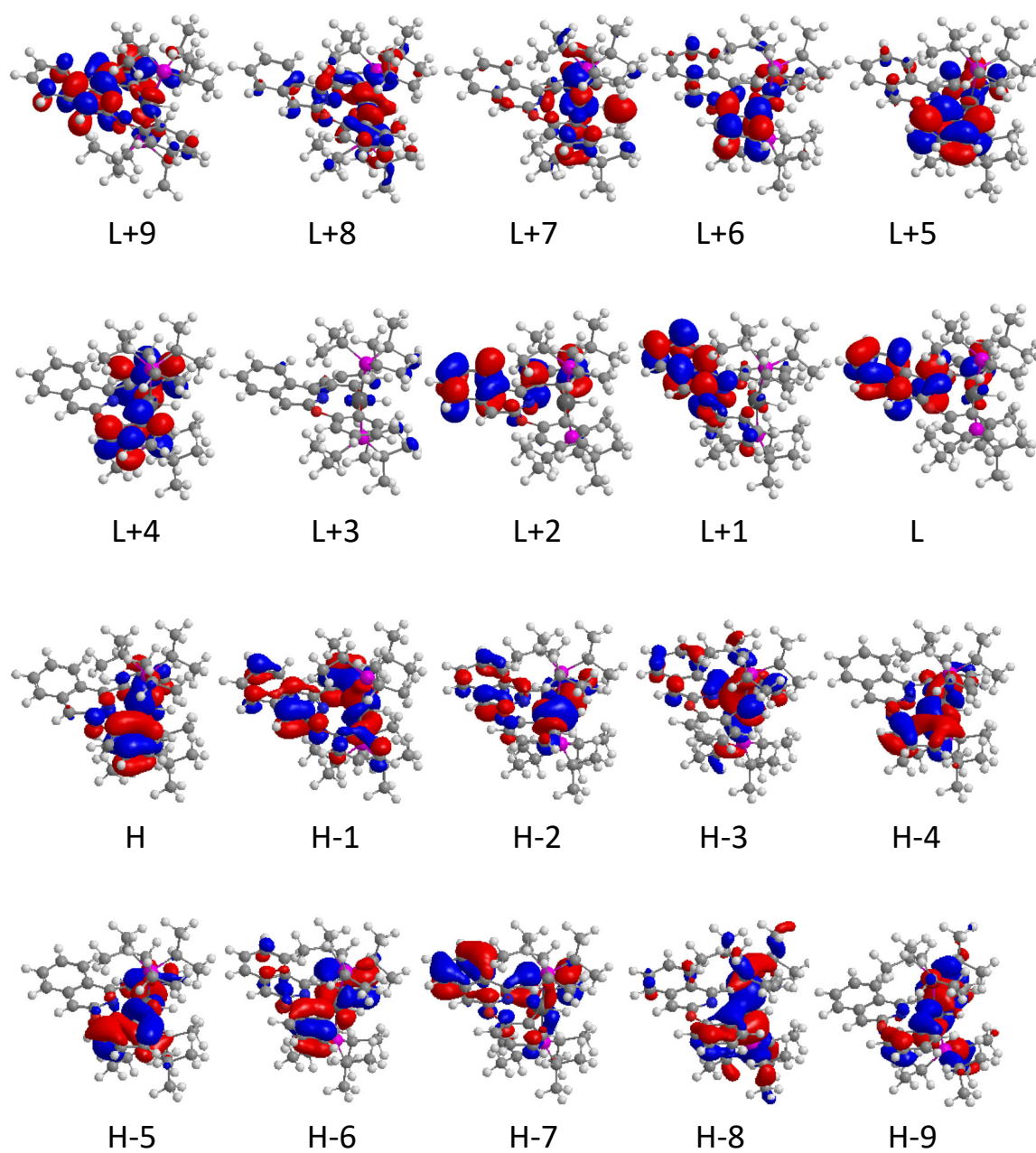


Figura AIII.49. Orbitales moleculares del complejo **24** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AIII.8. Composición de los orbitales moleculares del complejo **25**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.61	93	4	7	2	0	0	-3
L+8	1.1	1	1	1	0	1	1	95
L+7	0.98	54	15	15	2	5	6	4
L+6	0.96	10	2	1	0	35	24	27
L+5	0.73	38	23	23	1	9	0	5
L+4	0.53	5	1	1	0	62	12	19
L+3	0.31	4	1	1	0	41	14	40
L+2	0.21	88	5	6	0	1	0	0
L+1	-1.13	1	1	1	0	33	58	7
LUMO	-1.24	3	1	1	0	4	63	27
HOMO	-5.01	30	2	2	0	18	7	41
H-1	-5.3	17	7	7	0	6	11	51
H-2	-5.55	76	2	1	0	10	2	9
H-3	-5.58	18	7	8	0	19	9	39
H-4	-5.86	23	3	3	0	19	11	41
H-5	-6.32	7	3	3	0	57	15	15
H-6	-6.77	31	22	22	0	12	2	11
H-7	-6.98	5	1	0	0	11	1	82
H-8	-7.08	21	19	19	0	33	2	6
H-9	-7.11	18	10	9	32	2	29	1

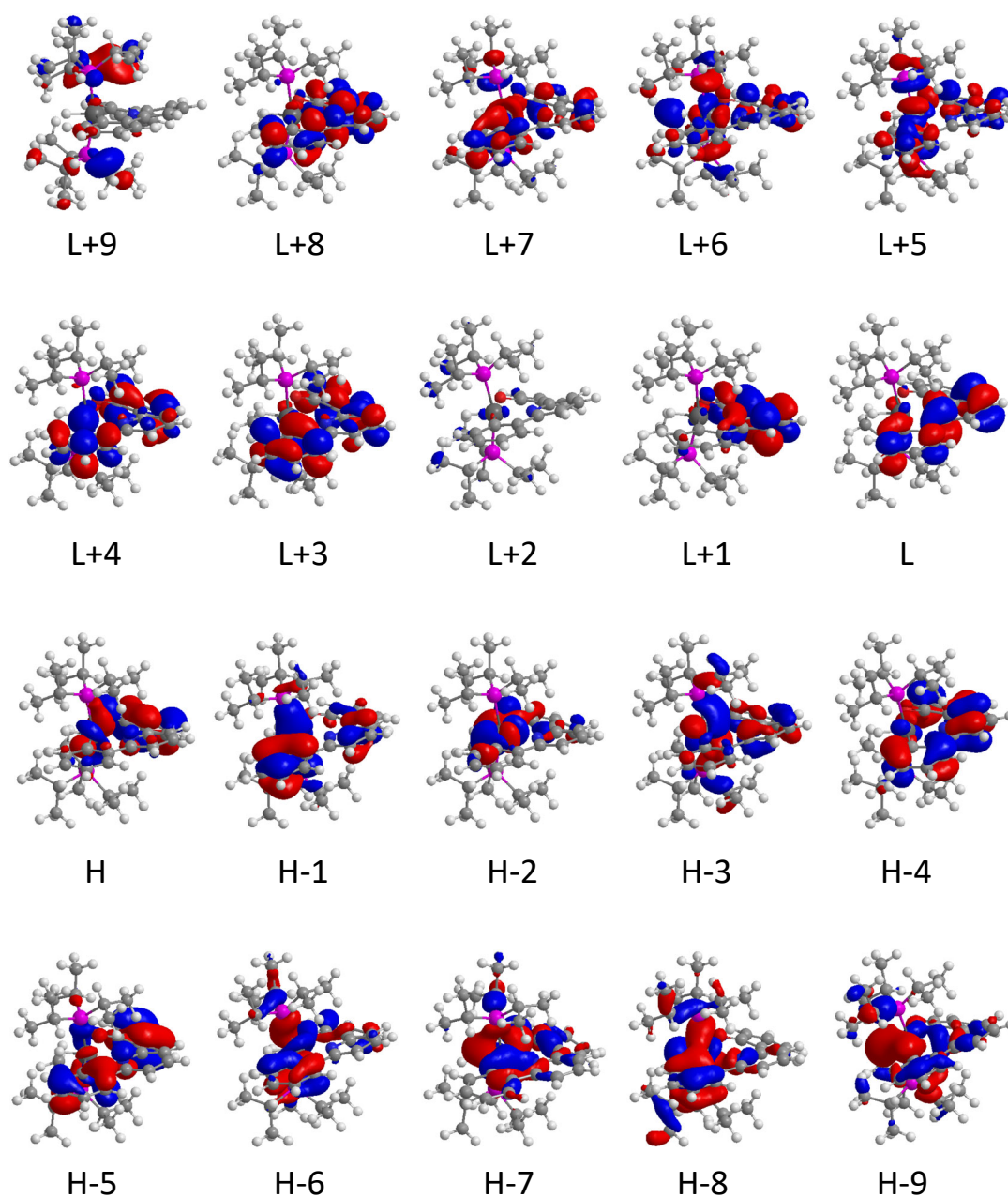


Figura AIII.50. Orbitales moleculares del complejo **25** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AIII.9. Composición de los orbitales moleculares del complejo **26**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.66	92	5	5	2	-1	0	-1
L+8	1.28	2	1	1	0	1	0	95
L+7	1.07	7	0	0	0	35	26	31
L+6	1.02	61	15	15	1	2	4	1
L+5	0.82	38	23	23	2	9	0	5
L+4	0.61	4	1	1	0	54	17	24
L+3	0.39	4	1	1	0	53	11	31
L+2	0.22	89	6	6	0	0	0	0
L+1	-1.04	1	1	1	0	20	56	22
LUMO	-1.1	3	2	2	0	17	64	13
HOMO	-4.64	17	3	3	0	3	1	73
H-1	-5	13	2	2	0	14	19	51
H-2	-5.45	77	1	2	0	10	1	9
H-3	-5.47	24	11	11	0	25	7	23
H-4	-5.71	32	5	5	0	17	12	30
H-5	-6.25	7	3	3	0	57	17	13
H-6	-6.68	28	19	19	0	16	3	17
H-7	-6.99	16	20	20	0	22	2	21
H-8	-7.02	17	9	9	32	1	30	1
H-9	-7.21	23	2	5	0	43	1	26

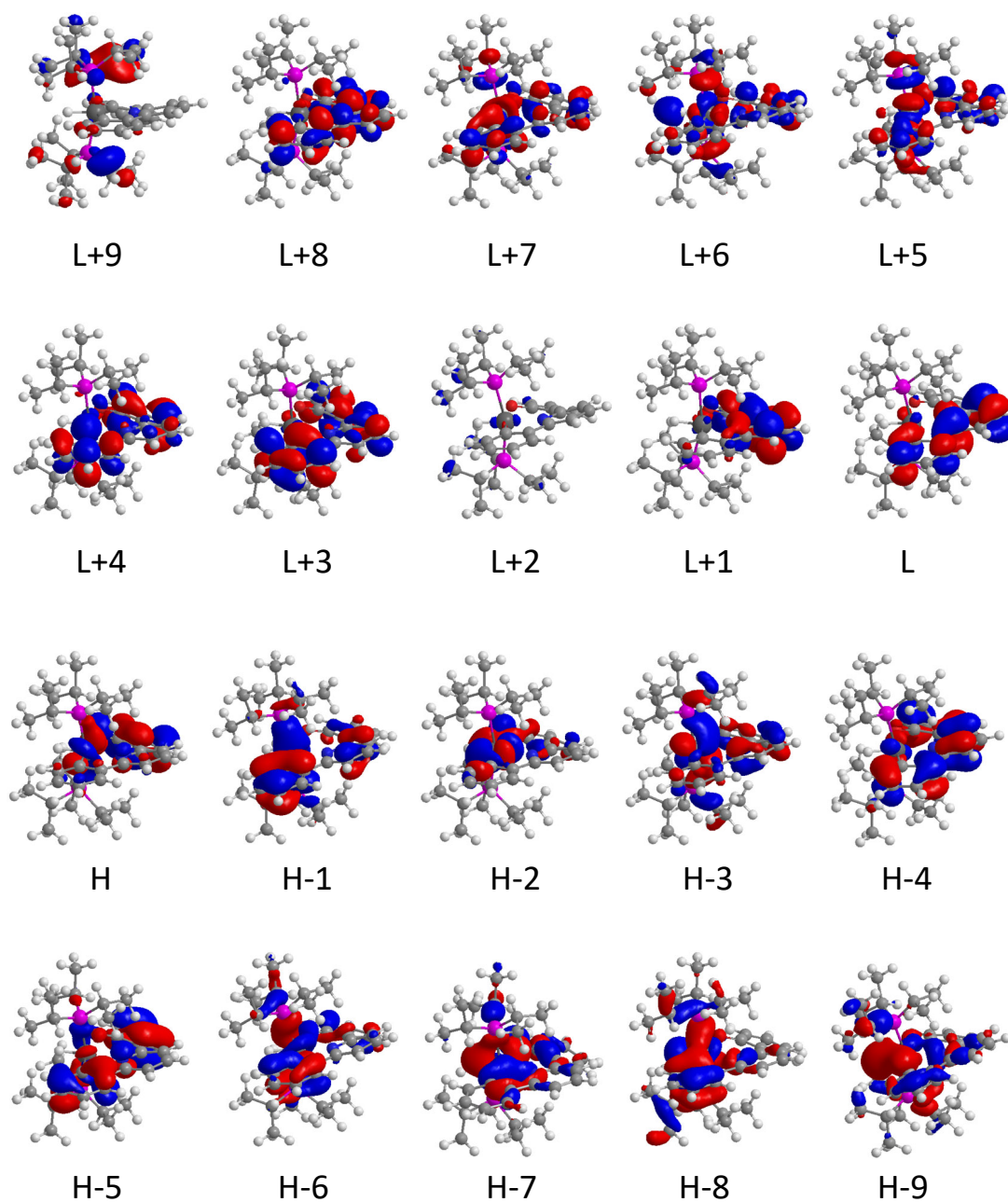


Figura AIII.51. Orbitales moleculares del complejo **26** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AIII.10. Composición de los orbitales moleculares del complejo **27**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.57	99	0	5	0	-1	0	0
L+8	1.44	9	3	2	0	25	27	34
L+7	1.13	38	8	8	0	17	9	20
L+6	0.92	44	12	10	2	7	6	19
L+5	0.81	26	17	15	1	17	5	19
L+4	0.6	3	1	2	0	44	6	44
L+3	0.38	7	1	1	0	48	15	29
L+2	0.21	91	4	4	0	1	0	1
L+1	-0.96	1	1	0	0	4	61	33
LUMO	-1.07	2	1	1	0	31	62	1
HOMO	-4.66	21	3	3	0	4	5	63
H-1	-5.13	31	7	7	0	38	12	6
H-2	-5.26	61	1	1	0	7	2	27
H-3	-5.56	45	11	11	0	7	15	11
H-4	-5.98	6	2	1	0	34	20	36
H-5	-6.43	5	6	5	0	31	7	46
H-6	-6.68	29	14	13	0	24	3	17
H-7	-6.81	26	6	10	4	12	8	34
H-8	-7.01	22	19	13	7	27	9	2
H-9	-7.09	17	9	15	17	19	17	5

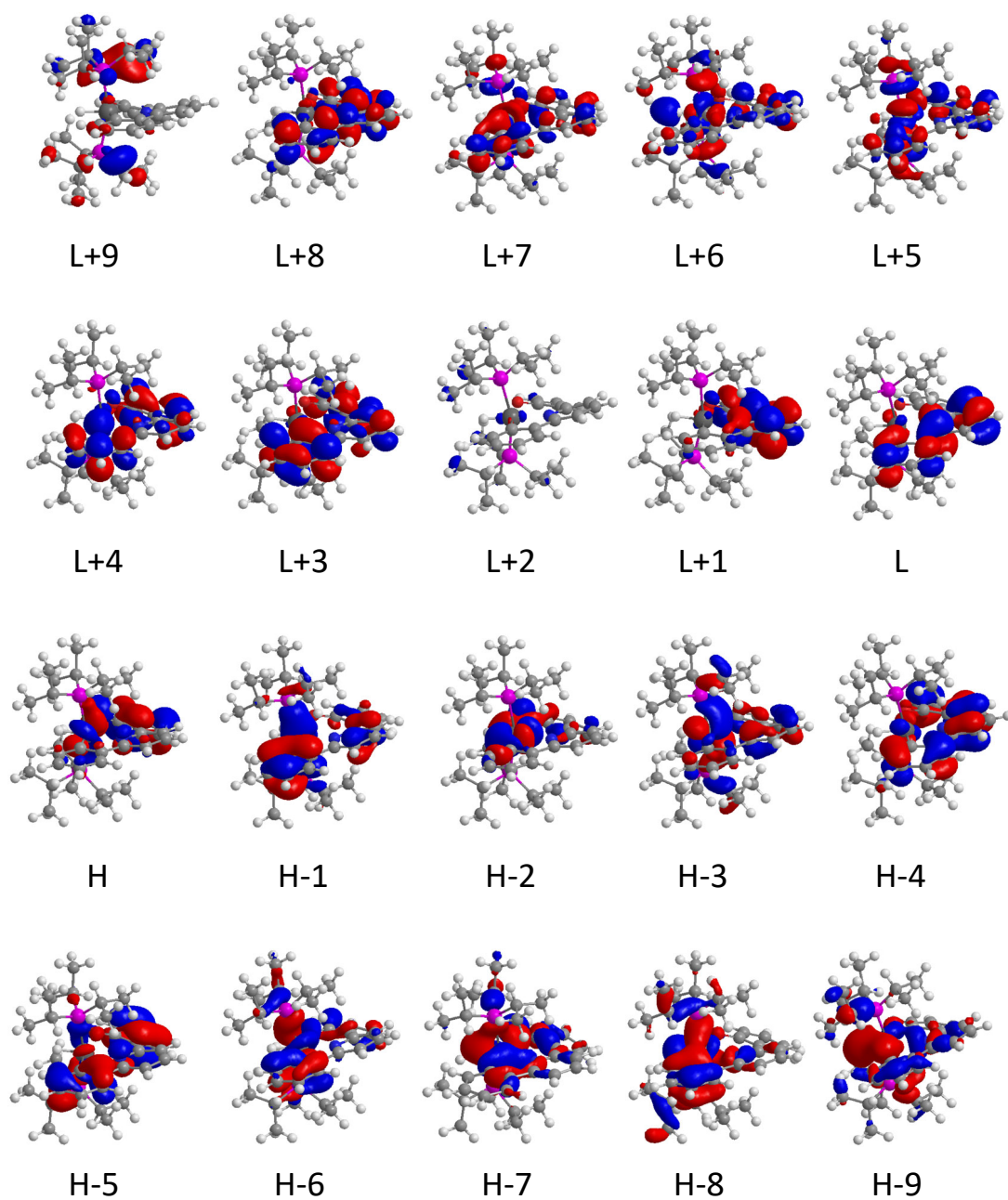


Figura AIII.52. Orbitales moleculares del complejo **27** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AIII.11. Composición de los orbitales moleculares del complejo **28**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.64	68	4	4	0	3	9	11
L+8	1.57	85	1	0	0	1	10	2
L+7	1.55	23	1	1	0	12	47	15
L+6	1.27	89	5	4	0	0	1	1
L+5	0.82	3	1	1	0	3	5	87
L+4	0.67	39	21	21	1	8	0	9
L+3	0.47	6	1	1	0	88	1	2
L+2	0.20	90	4	5	0	1	0	0
L+1	-0.05	0	1	0	0	25	35	38
LUMO	-0.21	5	1	1	0	37	28	28
HOMO	-4.56	17	4	4	0	2	9	64
H-1	-5.23	61	2	1	1	9	3	24
H-2	-5.23	32	6	6	0	41	7	7
H-3	-5.47	23	5	5	0	18	31	19
H-4	-6.09	5	2	1	0	32	10	50
H-5	-6.41	15	13	14	3	16	13	26
H-6	-6.43	20	8	7	33	2	25	3
H-7	-6.79	18	10	10	0	32	9	20
H-8	-6.99	30	21	21	0	24	3	1
H-9	-7.10	29	2	3	1	17	2	44

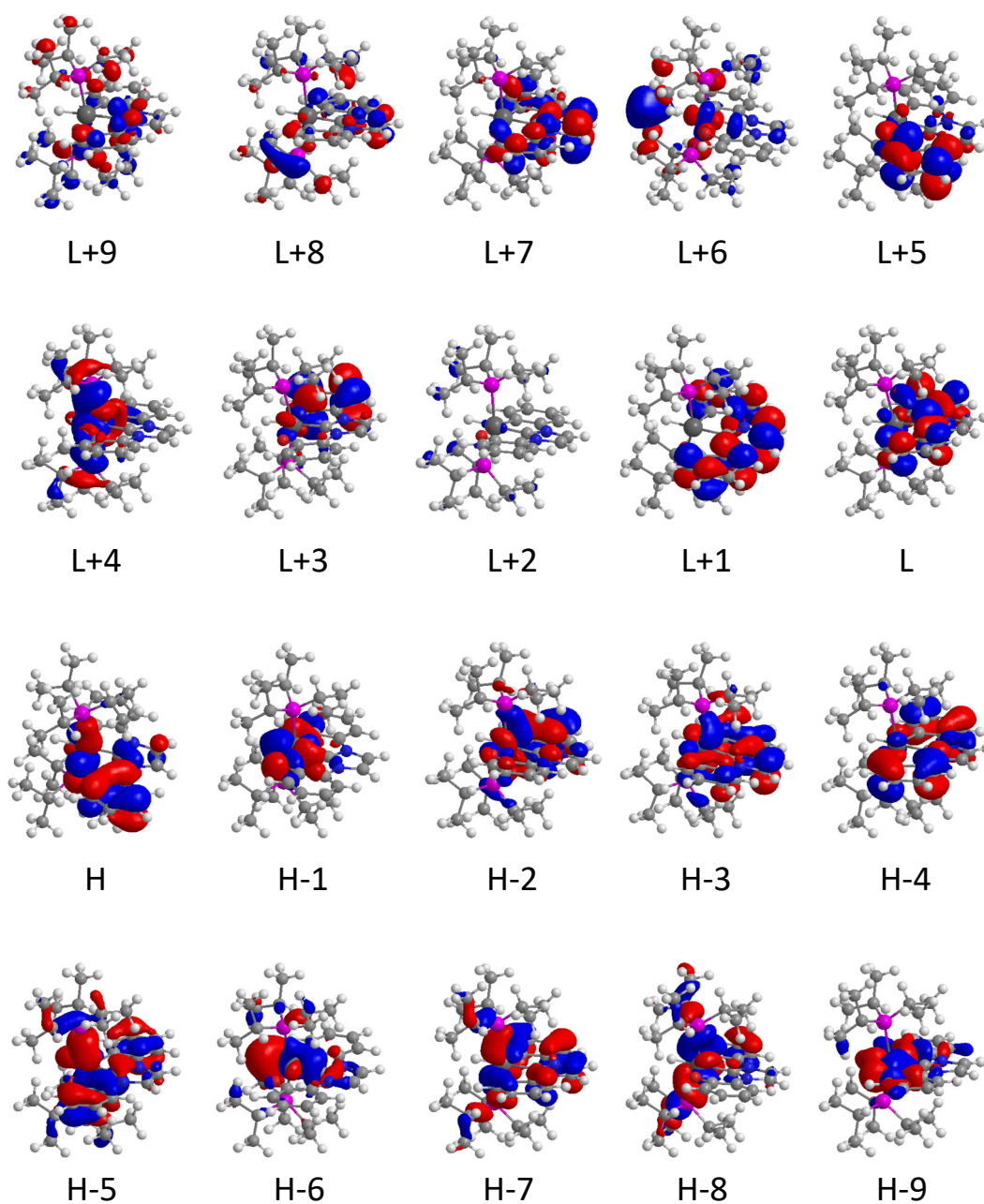


Figura AIII.53. Orbitales moleculares del complejo **28** (valor de contorno 0.03 a.u.).

Tabla AIII.12. Composición de los orbitales moleculares del complejo **29**.

OM	E (eV)	Iridio	P ⁱ Pr ₃ (1)	P ⁱ Pr ₃ (2)	H	L (Ph)	L (Isoqui)	L (PhO)
L+9	1.64	13	2	6	0	28	37	14
L+8	1.45	105	0	-1	0	0	2	-5
L+7	1.35	93	1	4	0	0	1	1
L+6	1.14	6	1	1	0	5	75	12
L+5	0.86	38	23	24	2	8	0	5
L+4	0.44	5	2	1	0	84	6	1
L+3	0.18	90	4	5	0	1	0	0
L+2	-0.19	3	1	1	0	45	20	30
L+1	-0.65	2	1	1	0	11	15	69
LUMO	-1.14	3	1	1	0	5	28	62
HOMO	-4.82	26	4	4	0	20	42	4
H-1	-5.01	31	6	6	0	26	25	6
H-2	-5.19	79	1	2	0	9	3	6
H-3	-5.52	15	5	4	31	3	41	1
H-4	-5.84	18	4	4	0	14	45	16
H-5	-6	7	1	0	1	83	5	3
H-6	-6.11	26	13	13	0	14	19	14
H-7	-6.8	32	24	27	0	11	3	3
H-8	-7.09	6	3	4	0	46	35	6
H-9	-7.23	15	12	12	0	51	8	2

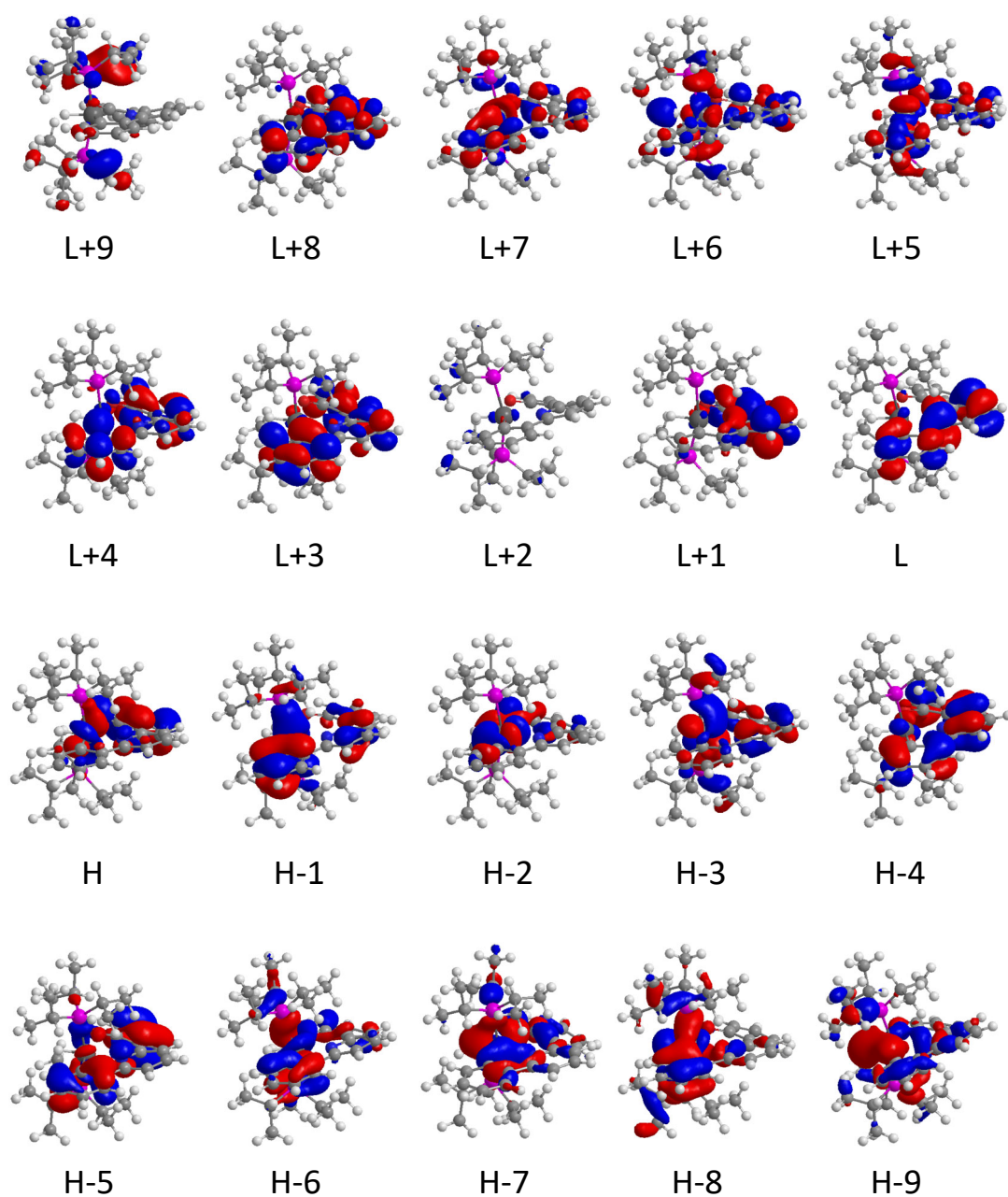


Figura AIII.54. Orbitales moleculares del complejo **29** (valor de contorno 0.03 a.u.).

VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE LOS COMPLEJOS 24-29 Y LOS REACTIVOS ORGÁNICOS

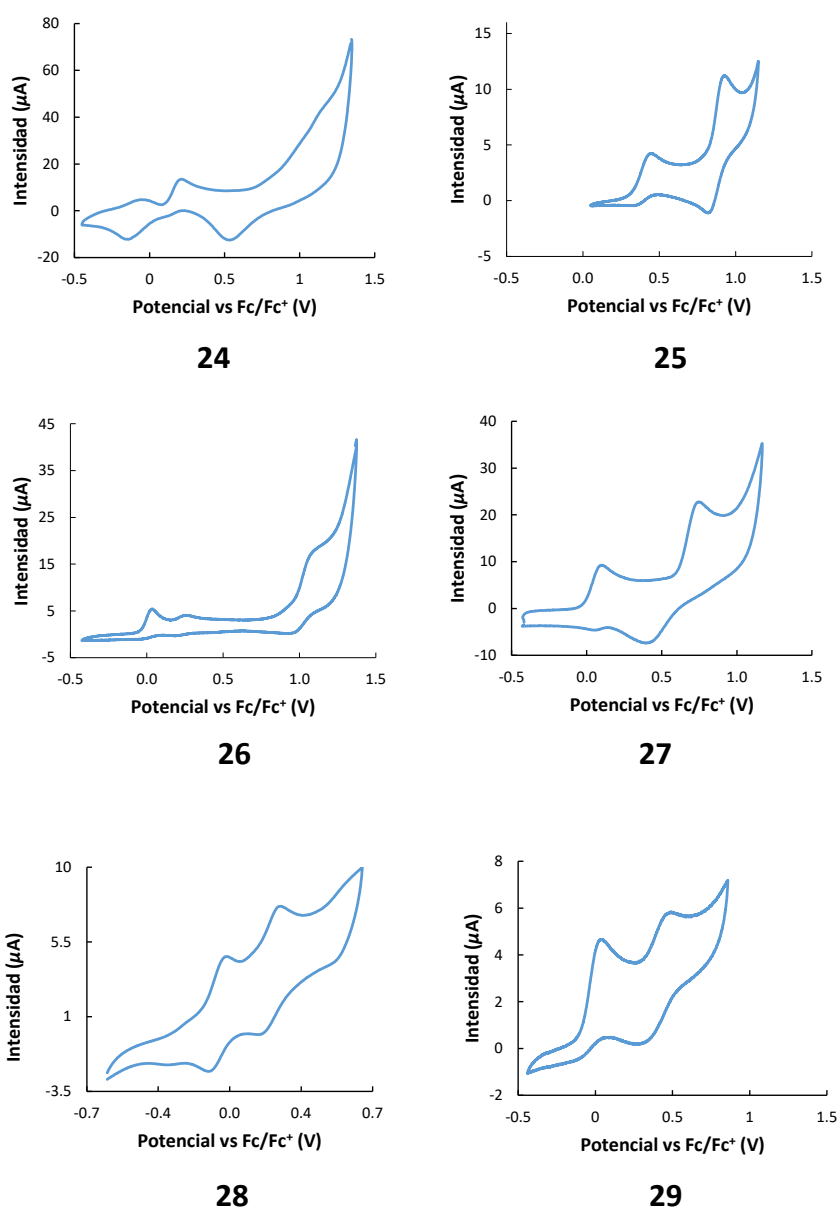


Figura AIII.55. Voltamogramas cíclicos de los complejos **24-29** en DCM (10^{-3} M) utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M) y usando una velocidad de barrido de 250 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

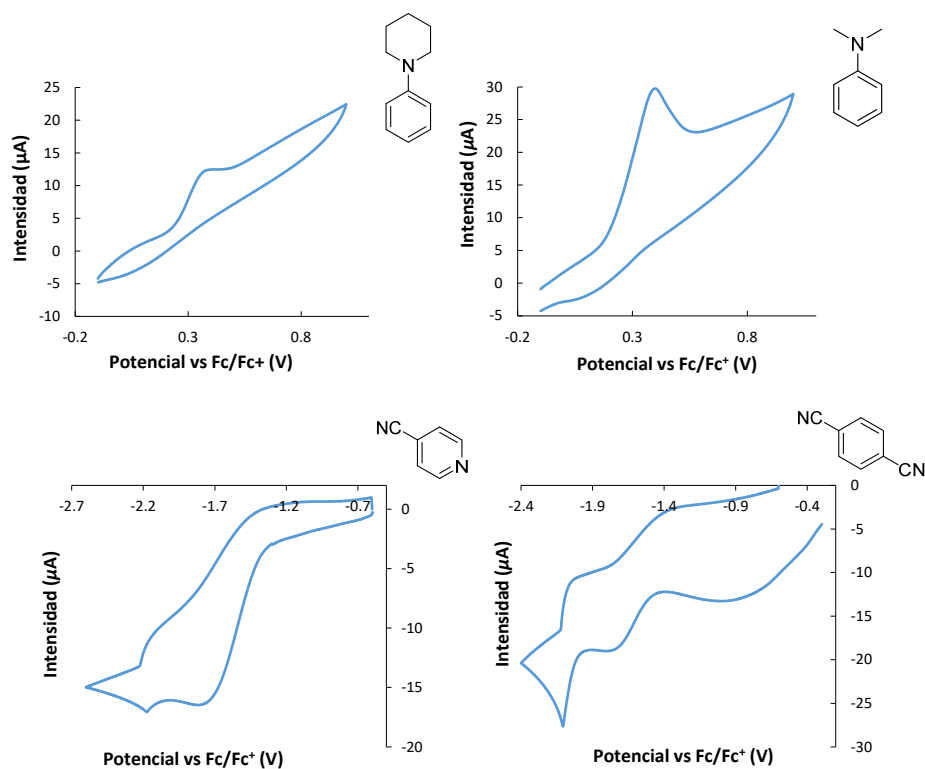


Figura AIII.56. Voltamogramas cíclicos de los reactivos orgánicos en DCM (10^{-3} M) utilizando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M) y usando una velocidad de barrido de 250 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

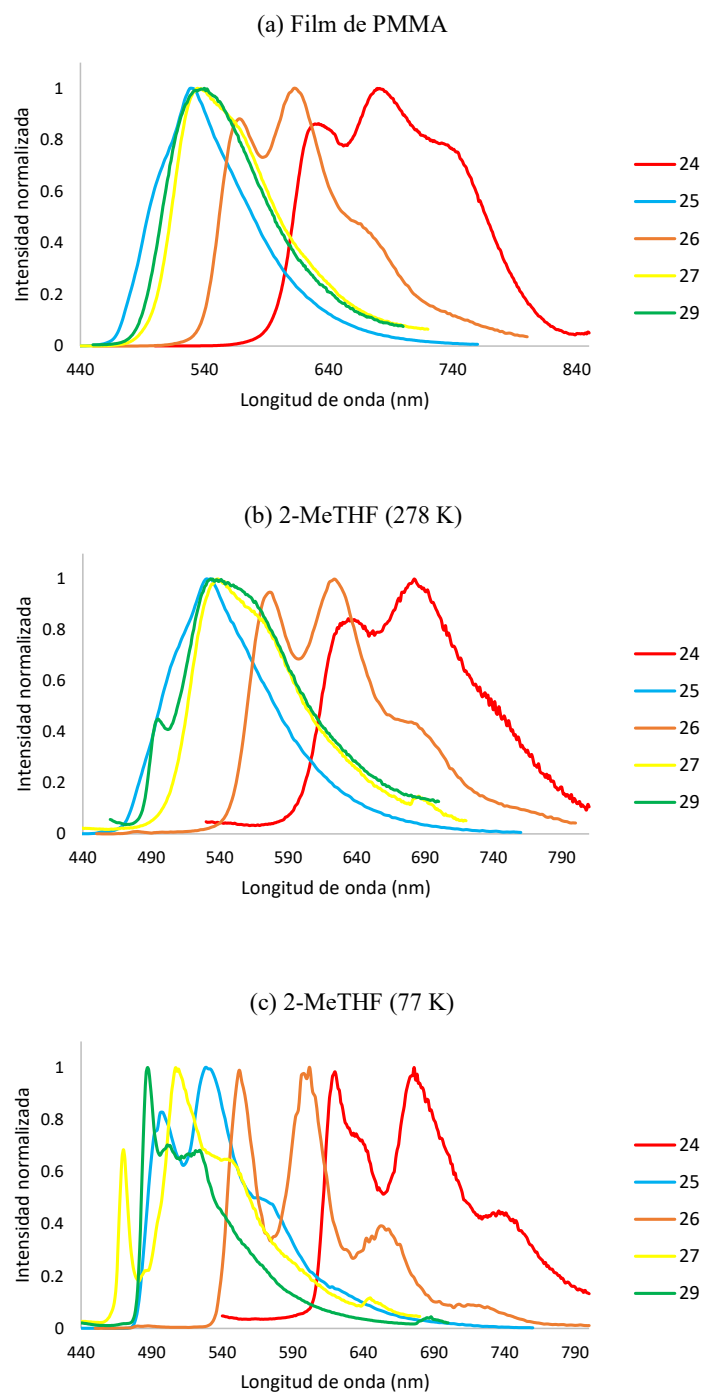
ESPECTROS DE EMISIÓN NORMALIZADOS DE LOS COMPLEJOS 24-27 Y 29

Figura AIII.57. (a) Espectro de emisión de **24-27** y **29** en films de PMMA dopados al 5 % en peso a 298 K. (b) Espectros de emisión de **24-27** y **29** en 2-MeTHF a 298 K. (c) Espectros de emisión de **24-27** y **29** en 2-MeTHF a 77 K.

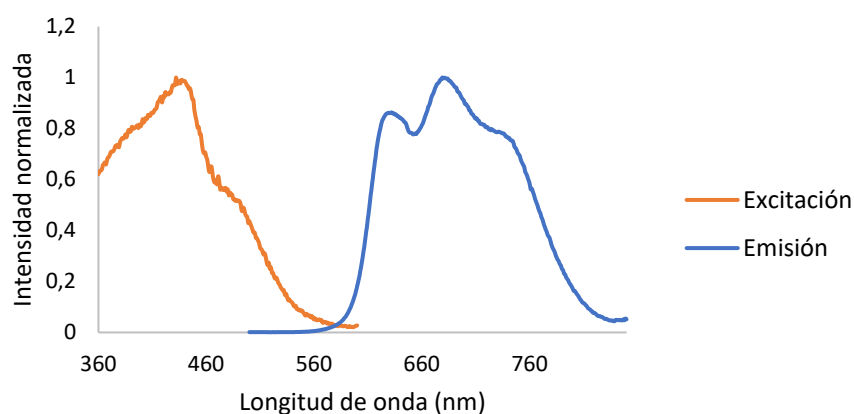
ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN DE LOS COMPLEJOS 24-27 Y 29

Figura AIII.58. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **24** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

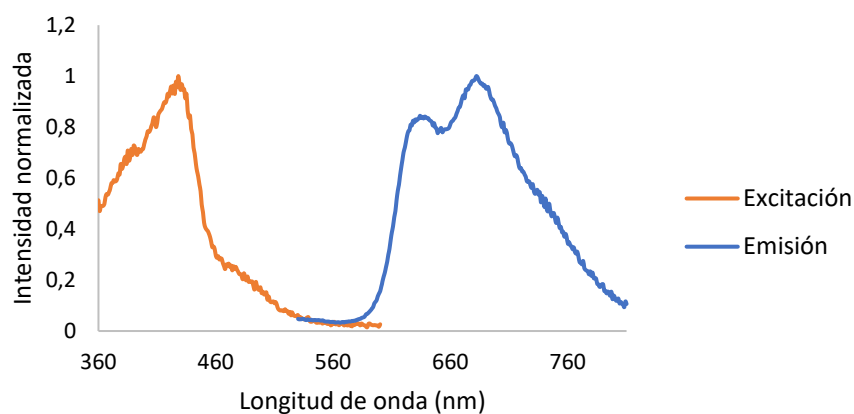


Figura AIII.59. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **24** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

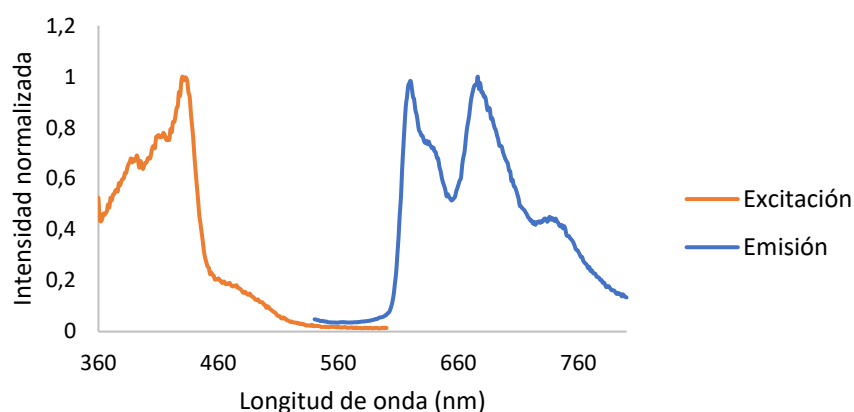


Figura AIII.60. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **24** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

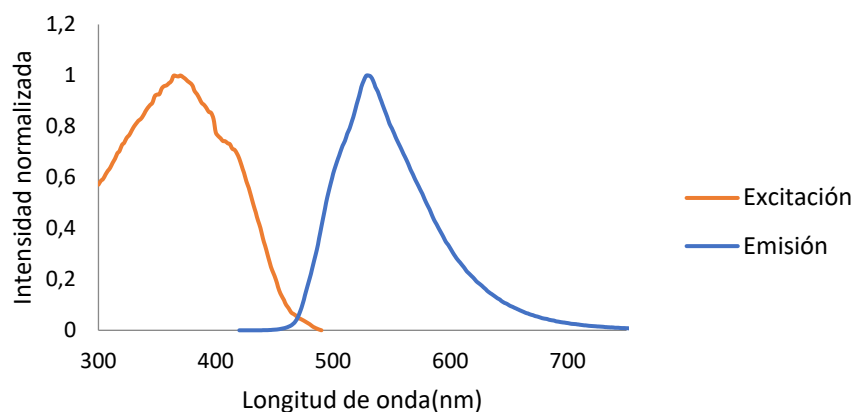


Figura AIII.61. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **25** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

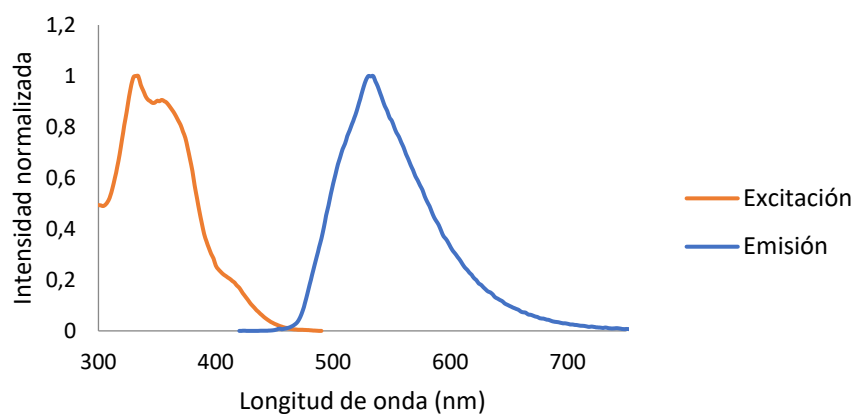


Figura AIII.62. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **25** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

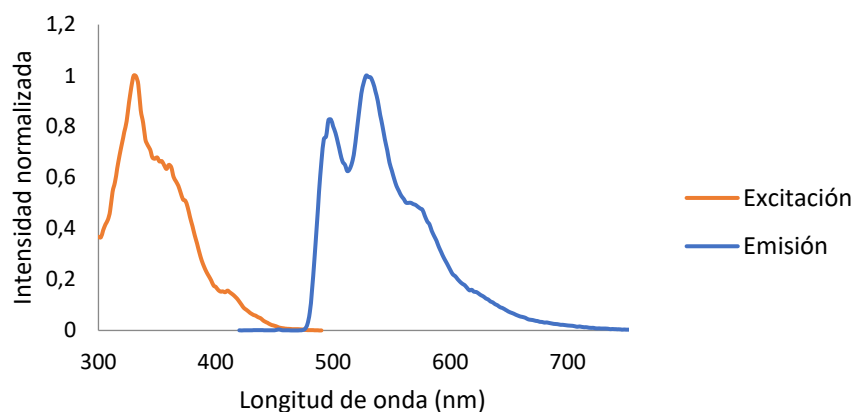


Figura AIII.63. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **25** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

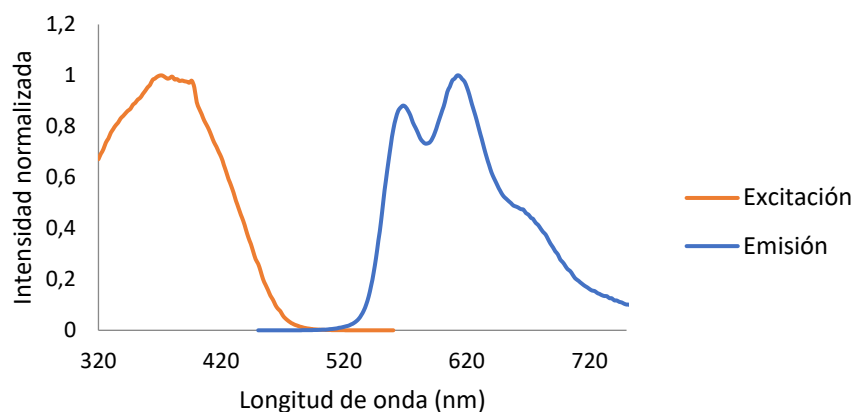


Figura AIII.64. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **26** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

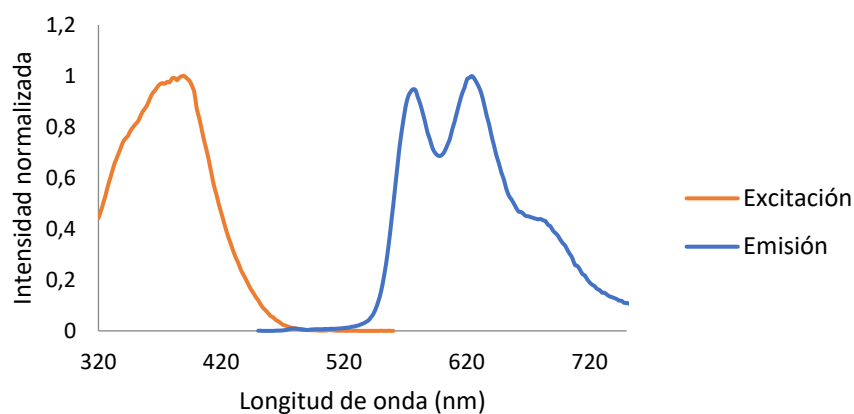


Figura AIII.65. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **26** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

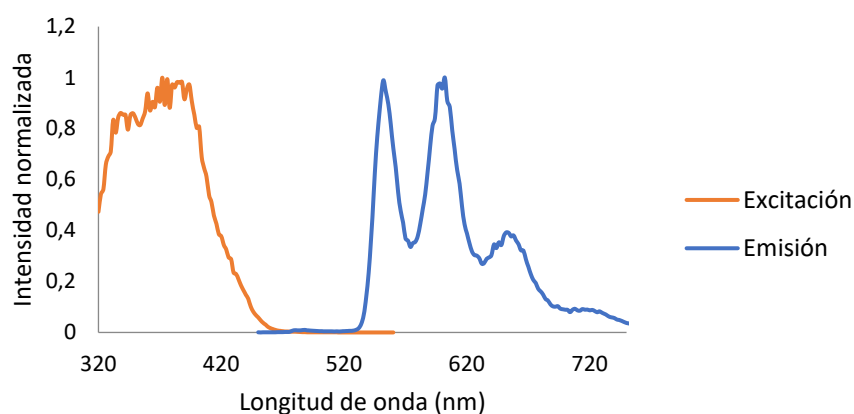


Figura AIII.66. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **26** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

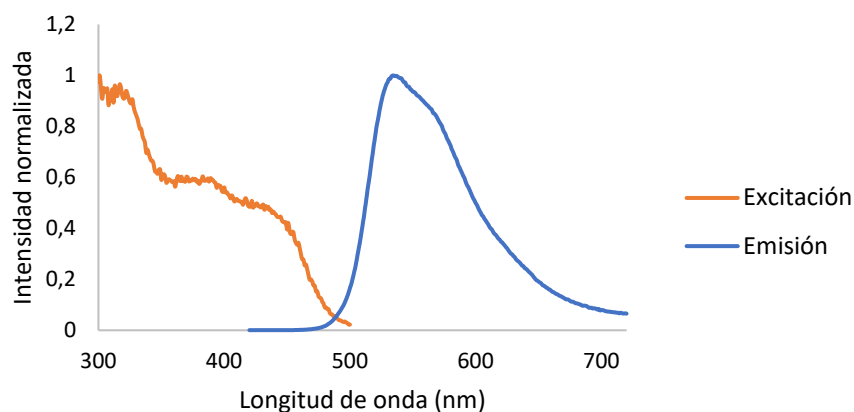


Figura AIII.67. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **27** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

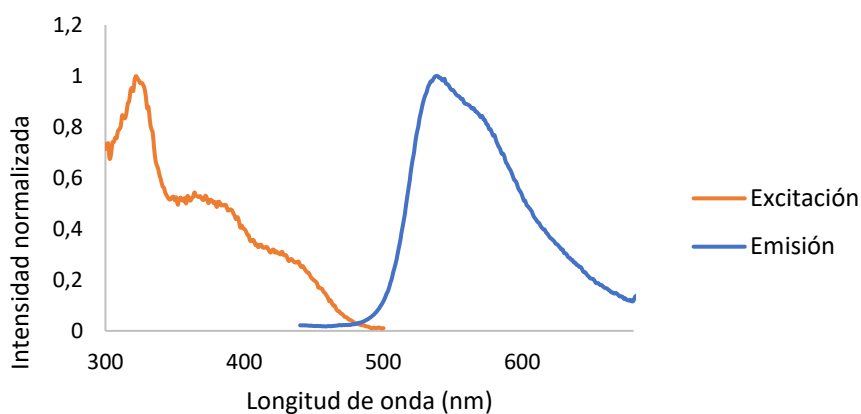


Figura AIII.68. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **27** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

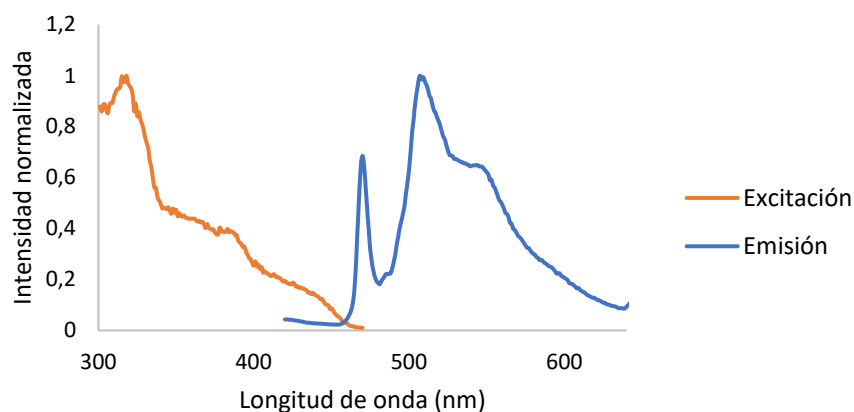


Figura AIII.69. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **27** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

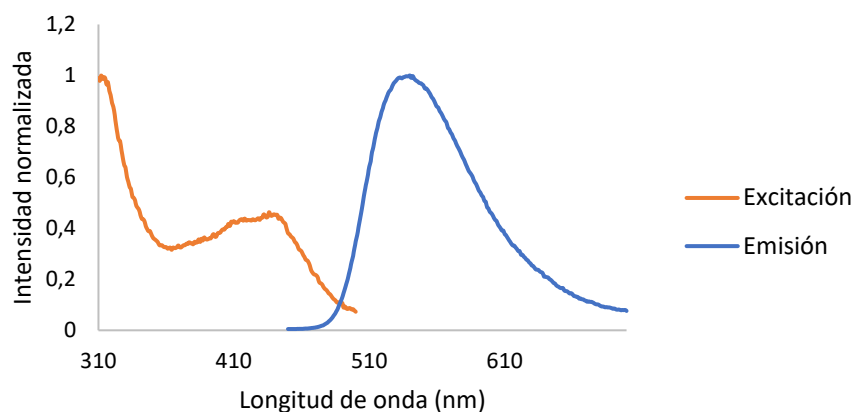


Figura AIII.70. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **29** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

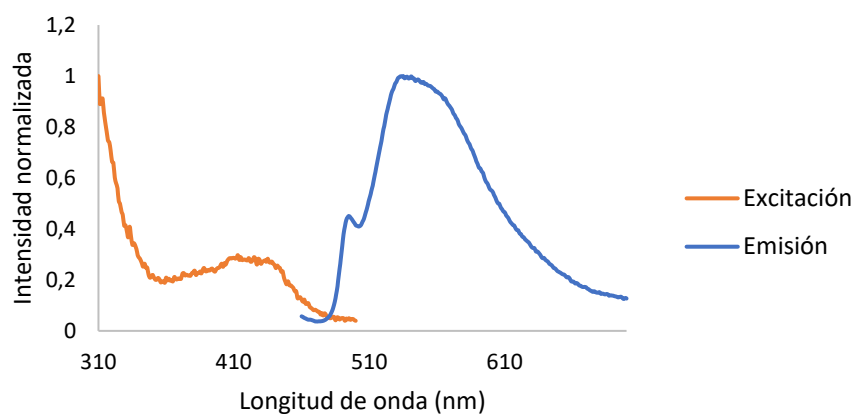


Figura AIII.71. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **29** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 298 K.

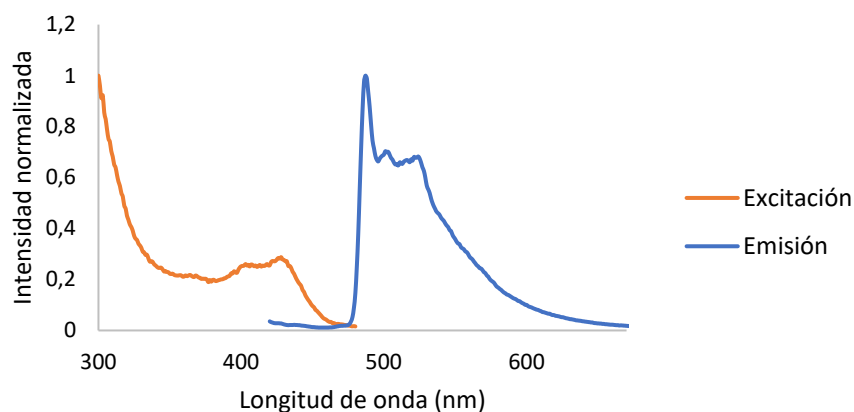


Figura AIII.72. Espectros de excitación y emisión normalizados del complejo **29** en una disolución 10^{-5} M de 2-MeTHF a 77 K.

DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA FOTOLUMINISCENCIA TRAS LA EXCITACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LOS COMPLEJOS 24-27 Y 29

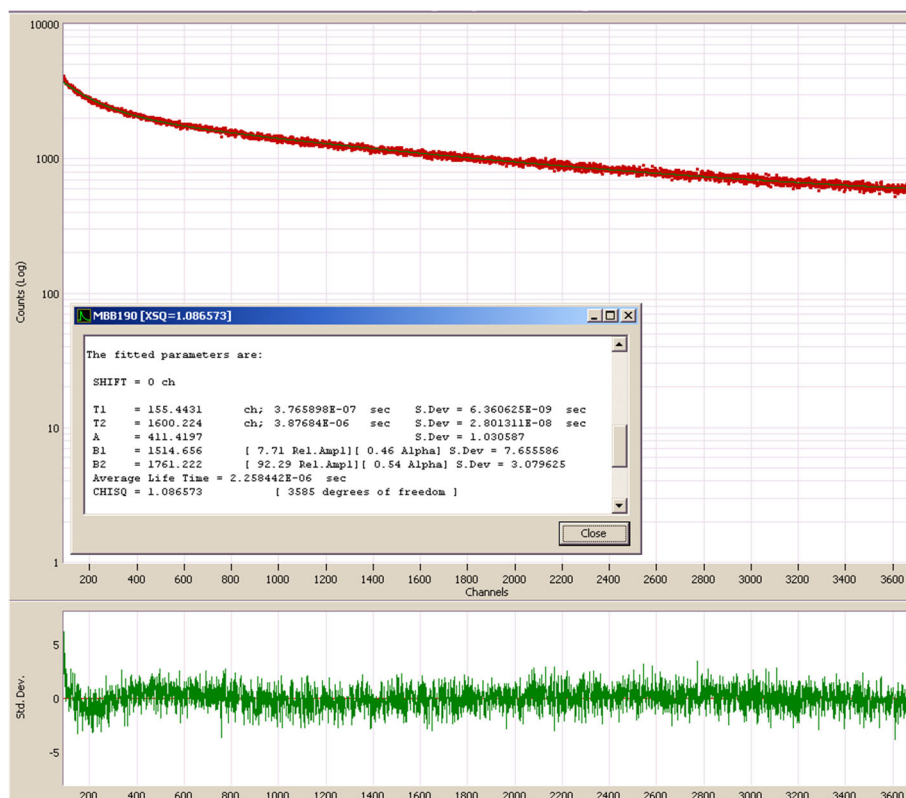
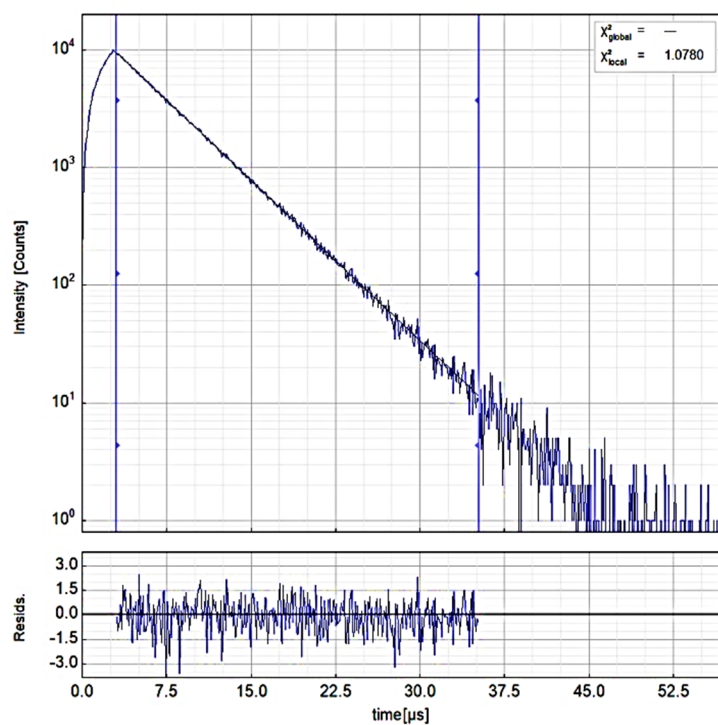
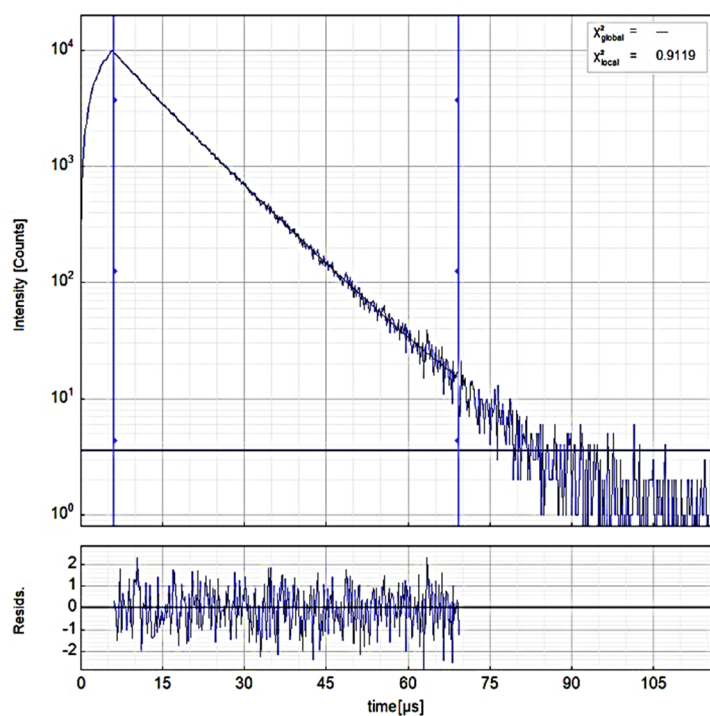


Figura AIII.73. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **24** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$), parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	9.329	± 0.022
τ_1 [ns]	4 776.5	± 8.9
I_1 [kCnts]	556.99	± 0.44
$Bkg_{f_{dec}}$ [kCnts]	0.0003	± 0.0012
τ_{Avint} [ns]	4 776.5	± 8.9

Figura AIII.74. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **24** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 627$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	7.84	± 0.57
τ_1 [ns]	9 710	± 160
I_1 [kCnts]	476	± 27
A_2 [kCnts/Chnl]	1.71	± 0.59
τ_2 [ns]	5 320	± 640
I_2 [kCnts]	57	± 28
Bkg _{rDec} [kCnts]	0.0036	± 0.0015
τ_{AvInt} [ns]	9 238	± 45

Figura AIII.75. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **24** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 617$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

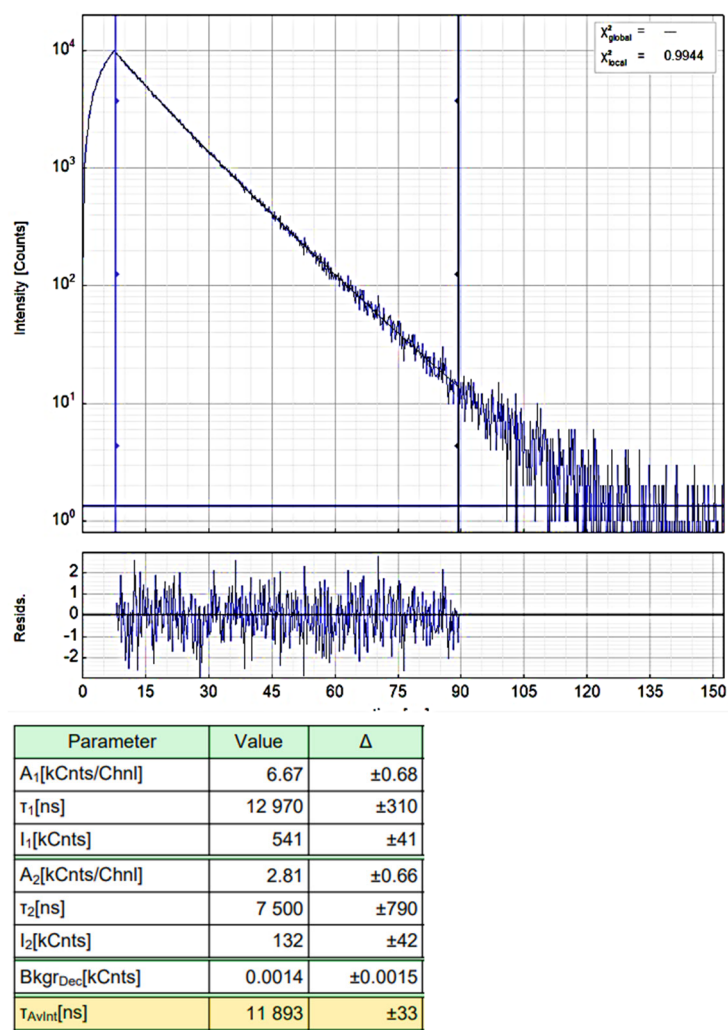


Figura AIII.76. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **25** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 529$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

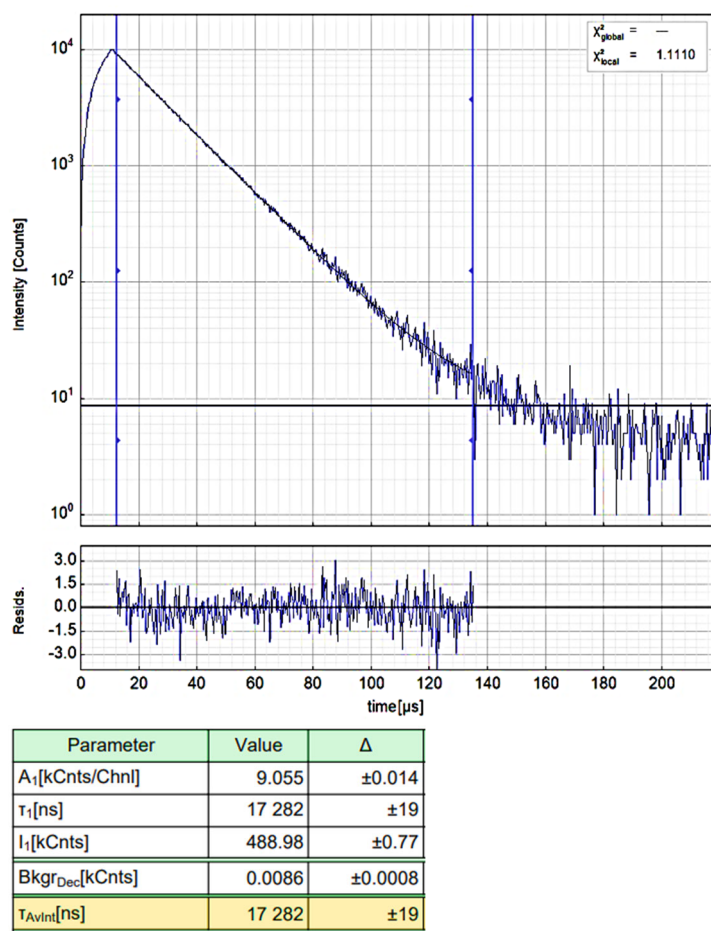
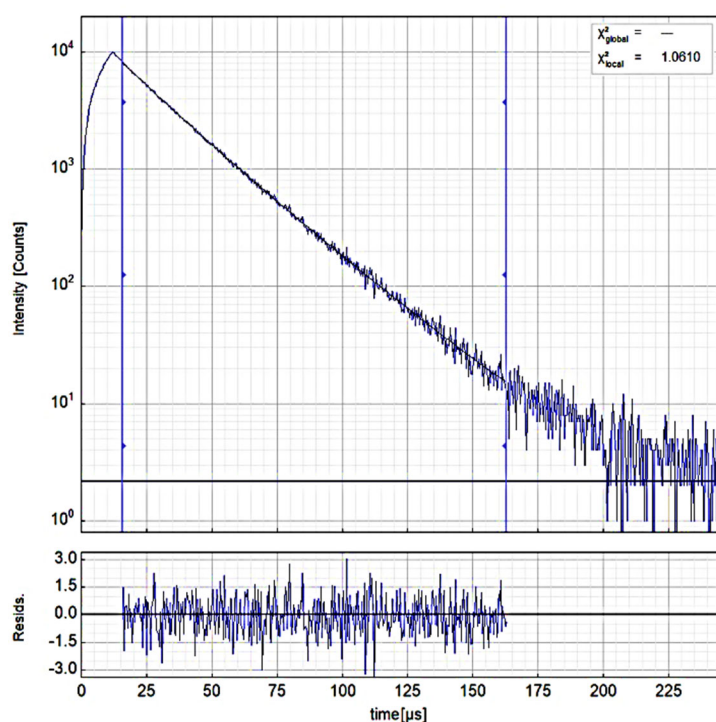


Figura AIII.77. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **25** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 534$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	5.4	± 2.3
τ_1 [ns]	24 400	$\pm 3\,000$
I_1 [kCnts]	410	± 140
A_2 [kCnts/Chnl]	2.8	± 2.3
τ_2 [ns]	15 400	$\pm 2\,800$
I_2 [kCnts]	140	± 150
Bkgr _{Dec} [kCnts]	0.0022	± 0.0032
τ_{Avint} [ns]	22 170	± 240

Figura AIII.78. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **25** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 529$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

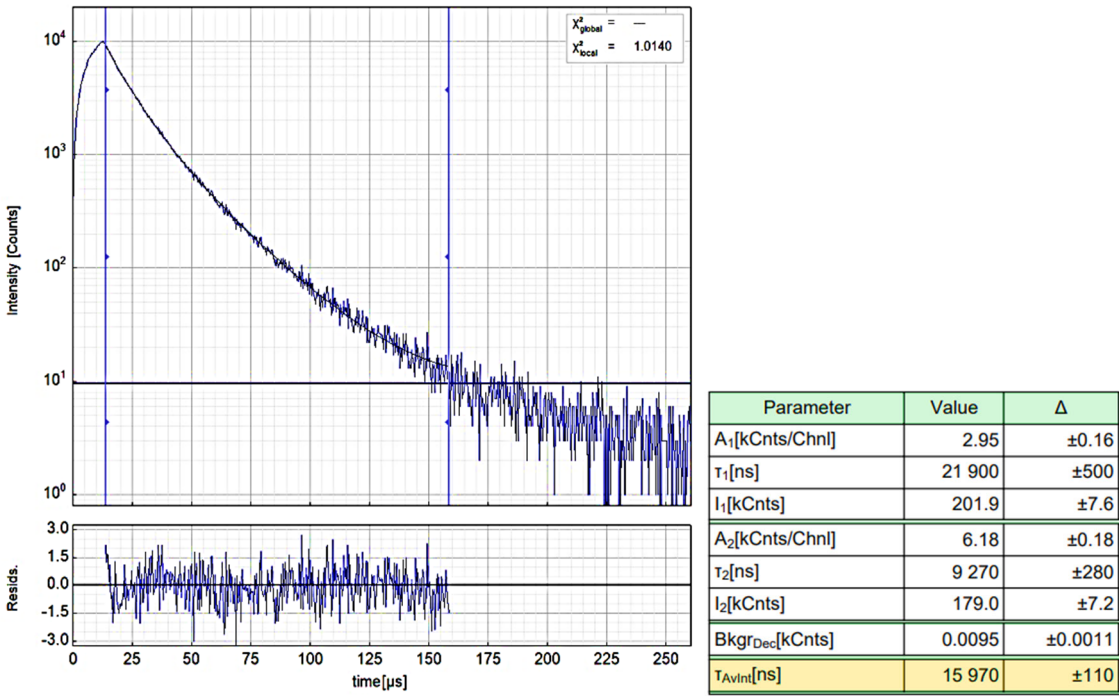


Figure AIII.79. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **26** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 565$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

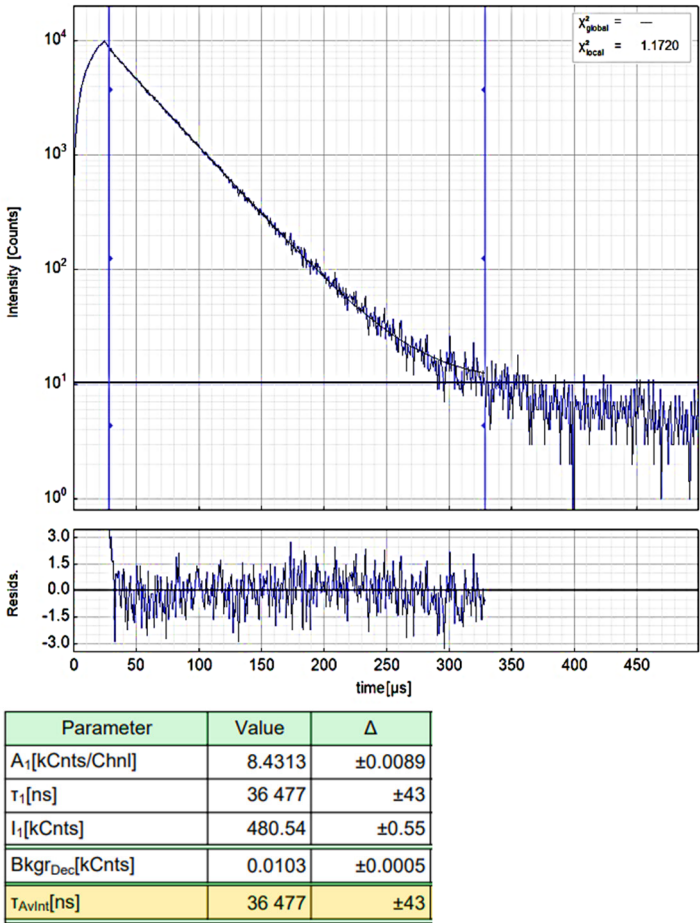
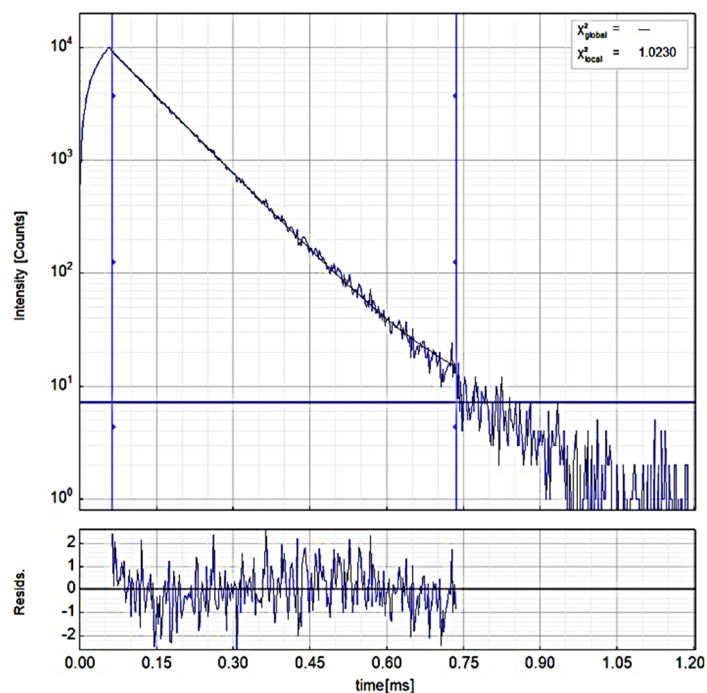


Figura AIII.80. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **26** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 575 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
$A_1[\text{kCnts/Chnl}]$	9.089	± 0.016
$\tau_1[\text{ns}]$	95 030	± 200
$I_1[\text{kCnts}]$	337.36	± 0.47
$\text{Bkg}^{\text{rDec}}[\text{kCnts}]$	0.0072	± 0.0006
$\tau_{\text{Avint}}[\text{ns}]$	95 030	± 200

Figura AIII.81. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **26** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

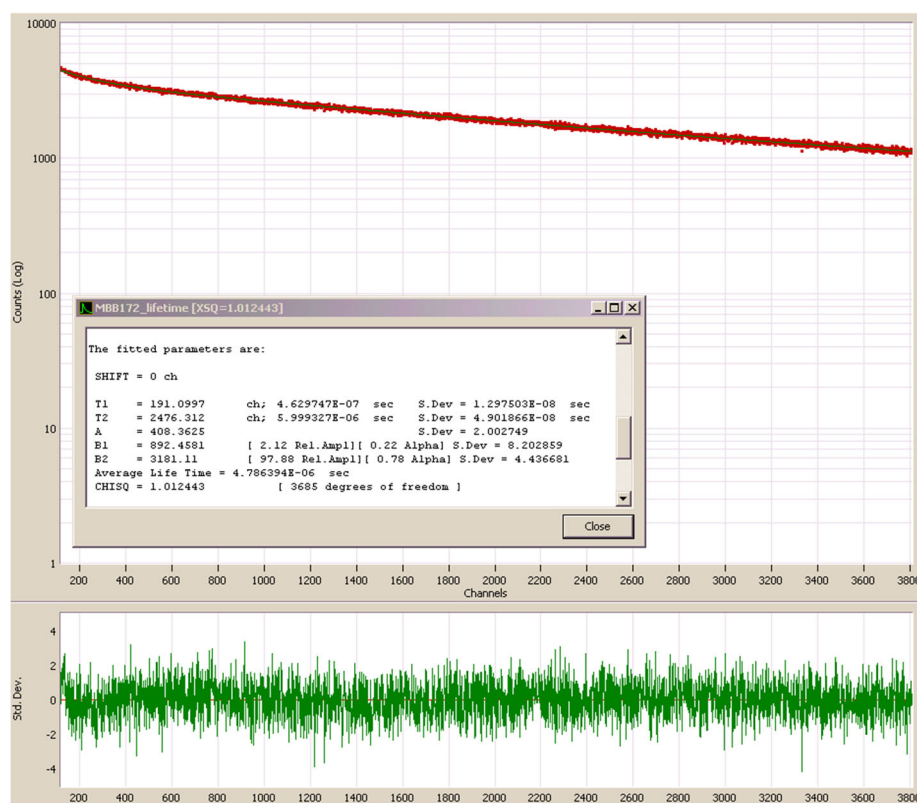
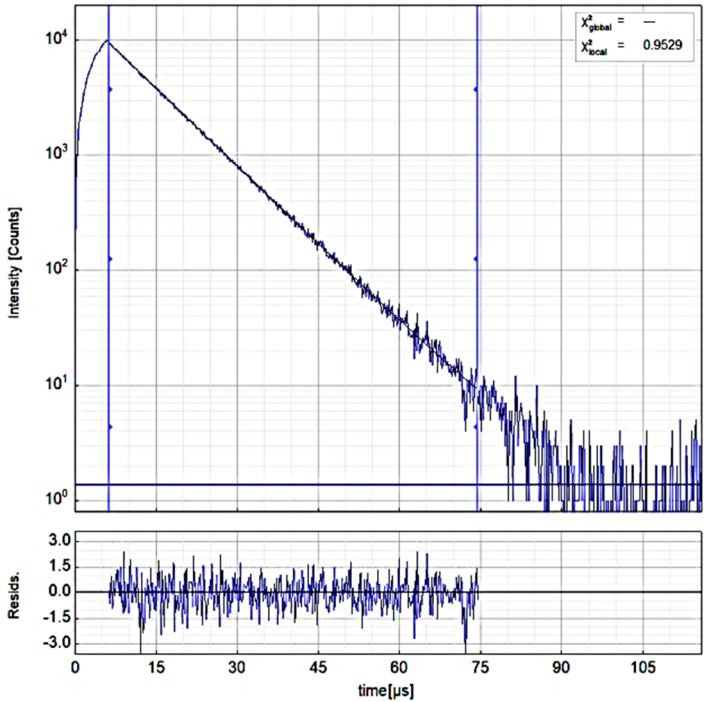
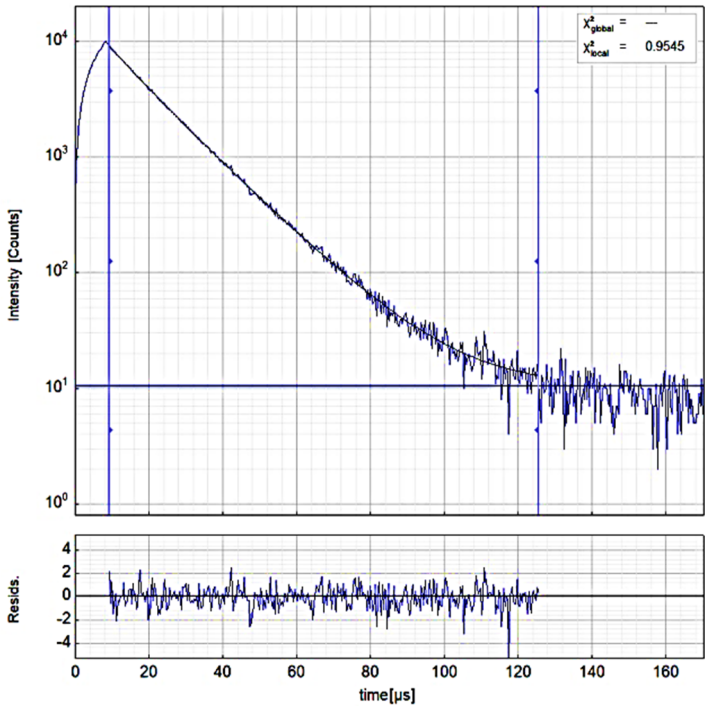


Figura AIII.82. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **27** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 540$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	9.450	± 0.025
τ_1 [ns]	9 626	± 15
I_1 [kCnts]	568.48	± 0.85
Bkgr _{Dec} [kCnts]	0.0014	± 0.0003
τ_{Avint} [ns]	9 626	± 15

Figura AIII.83. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **27** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 534$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	6.3	± 1.7
τ_1 [ns]	14 800	± 740
I_1 [kCnts]	290	± 59
A_2 [kCnts/Chnl]	2.8	± 1.7
τ_2 [ns]	9 400	$\pm 2 000$
I_2 [kCnts]	81	± 59
Bkgr _{Dec} [kCnts]	0.0105	± 0.0012
τ_{Avint} [ns]	13 615	± 63

Figura AIII.84. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **27** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 514$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

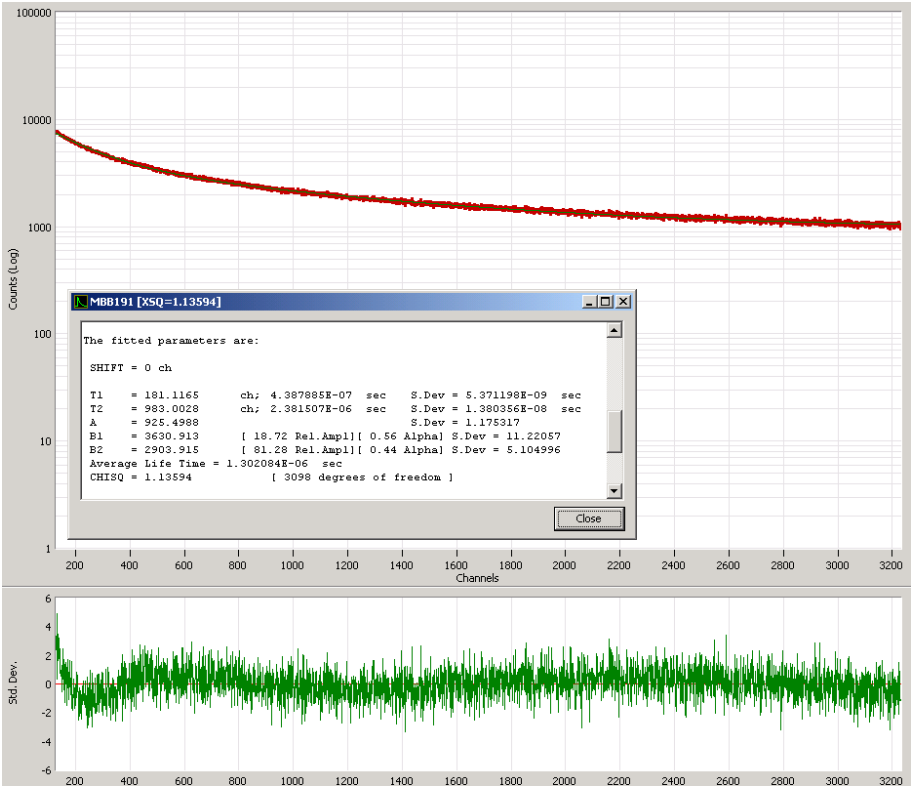


Figura AIII.85. Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **29** en film de PMMA (5% peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 540$ nm), parámetros de ajuste y límites de confianza

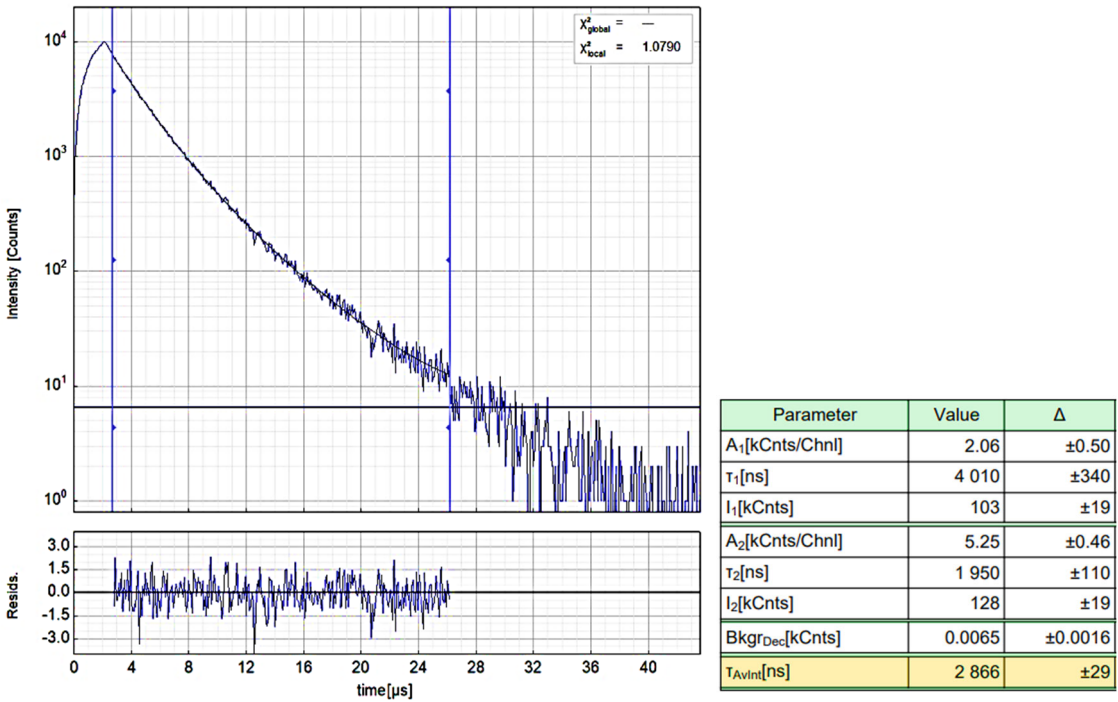
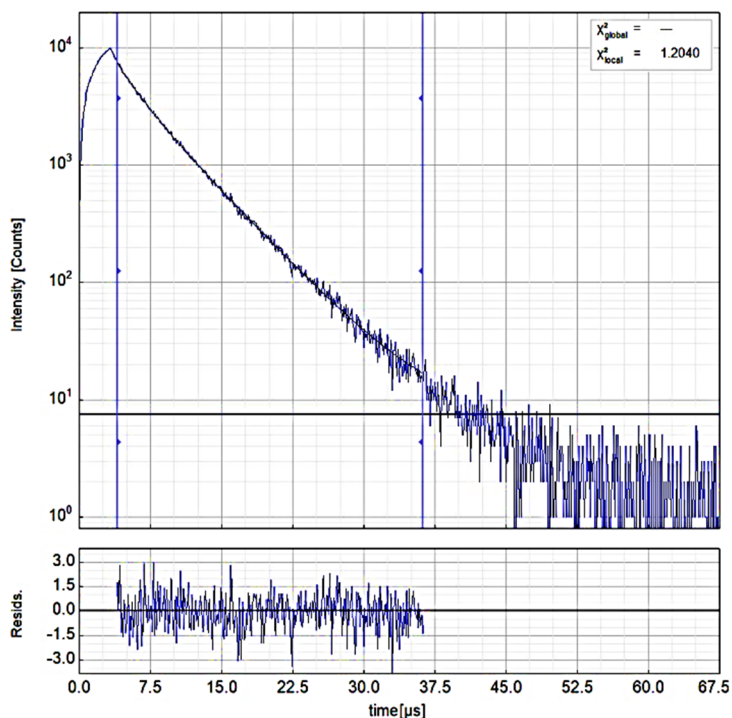


Figura AIII.86. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **29** en 2-MeTHF a 298 K ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.



Parameter	Value	Δ
A_1 [kCnts/Chnl]	5.08	± 0.20
τ_1 [ns]	5 128	± 59
I_1 [kCnts]	325.3	± 7.7
A_2 [kCnts/Chnl]	2.39	± 0.16
τ_2 [ns]	1 990	± 120
I_2 [kCnts]	59.2	± 7.9
Bkgr _{Dec} [kCnts]	0.0075	± 0.0010
τ_{Avini} [ns]	4 644	± 14

Figura AIII.87. Izquierda: Disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia (experimental) tras la excitación en función del tiempo de **29** en 2-MeTHF a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

