

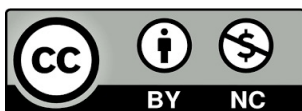
Esther Raga Orti

Reacciones de Complejos de Iridio y Osmio en el Contexto “Cero Emisiones”

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
López de Lama, Ana Margarita

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

REACCIONES DE COMPLEJOS DE IRIDIO Y OSMIO EN EL CONTEXTO “CERO EMISIONES”

Autor

Esther Raga Orti

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
López de Lama, Ana Margarita

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2025

Tesis Doctoral

Reacciones de Complejos de Iridio y Osmio en el Contexto “*Cero Emisiones*”

Autora

Esther Raga Ortí

Directores

Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo
Ana Margarita López de Lama

Departamento de Química Inorgánica / Facultad de Ciencias / ISQCH
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

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

HACEN CONSTAR:

que la presente memoria titulada: *Reacciones de Complejos de Iridio y Osmio en el Contexto “Cero Emisiones”* ha sido desarrollada en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como tesis doctoral.

Zaragoza, 3 de diciembre de 2024

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Prof. Ana M. López

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

- *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.* Pierre-Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, Esther Raga, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 15877–15887. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c02395>
- *Preparation and Photophysical Properties of Bis(tridentate) Iridium(III) Emitters: Pincer Coordination of 2,6-Di(2-pyridyl)phenyl.* Pierre Luc T. Boudreault, Miguel A. Esteruelas, Daniel Gómez-Bautista, Susana Izquierdo, Ana M. López, Enrique Oñate, Esther Raga, and Jui-Yi Tsai. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 3838–3849. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.9b03509>
- *Metathesis between E-C(spⁿ) and H-C(sp³) σ -Bonds (E = Si, Ge; n = 2, 3) on an Osmium-Polyhydride.* Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Esther Raga. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e2022040. <https://doi.org/10.1002/anie.202204081>
- *Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by an OsmiumPolyhydride: Relevance of Acid Assistance in the CO₂ Formation Stage.* Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, and Esther Raga. *Organometallics* **2024**, 43, 1110–1118. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.4c00064>
- *Organic Electroluminescent Materials and Devices.* Zhiqiang Ji, Pierre-Luc T. Boudreault, Jui-Yi Tsai, Miguel A. Esteruelas, Ana M. López, Enrique Oñate, Esther Raga and Wei-Chun Shih. US12075691 **B2** (27/08/2024). Fecha de prioridad: 29/04/2020.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Zaragoza mi contratación como personal investigador con cargo a financiación conseguida por el grupo Organometálicos y Catálisis, a través de un contrato OTRI con la empresa *Universal Display Corporation*, y al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades la ayuda del Programa de Formación de Personal Investigador (Referencia: PRE2018-085398) en el centro de adscripción Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Instituto de Síntesis Química y Catálisis homogénea (CSIC-ISQCH). Este contrato y ayuda me han permitido la realización de la presente tesis doctoral.

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

- Gobierno de Aragón: E06_17R, E06_20R, LMP148_18 y LMP23_21.

- Ministerio de Economía y Competitividad: CTQ2017-82935-P, PID2020-115286GB-I00, RED2018-102387-T y RED2022-134287

A mis padres,
Por darme la mejor educación, valores y libertad para vivir plenamente.
Si volviera a nacer, querría ser vuestra hija otra vez.

“Todo ser humano, si se lo propone, puede ser escultor de su propio cerebro”

Santiago Ramón y Cajal

Resumen	I
Summary.....	II
Abreviaturas.....	III
Prólogo.....	1
Capítulo 1	
Emisores Fosforescentes de Iridio(III): Preparación de Nuevos Complejos Heterolépticos [3b+3b+3b'] y [4t+5t']	
	7
1.1. Introducción.....	9
1.1.1. Emisores [3b+3b+3b'].....	12
1.1.2. Emisores [4t+5t'].....	17
1.2. Preparación y propiedades fotofísicas de complejos heterolépticos [3b+3b+3b'] con un ligando β -dicetonato asimétrico.....	20
1.2.1. Preparación del complejo precursor hidroxido.....	21
1.2.2. Generación del ligando β -dicetonato asimétrico	23
1.2.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos β -dicetonato asimétricos.....	30
1.3. Preparación y propiedades fotofísicas de complejos heterolépticos [4t+5t'] con el ligando 2,6-di(2-piridil)fenilo.....	36
1.3.1. Coordinación pincer del ligando dpyb a iridio(III)	36
1.3.2. Preparación de los emisores [4t+5t'].....	41
1.3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los emisores [4t+5t']	46
1.4. Conclusiones.....	52
Capítulo 2	
Complejos Polihidruro de Osmio: Reacciones de Metátesis de Enlaces σ y Deshidrogenación Catalítica de Ácido Fórmico	
	55
2.1. Introducción.....	57
2.1.1. Complejos polihidruro.....	57
2.1.2. Activación de enlaces σ	59
2.1.3. Catálisis homogénea con complejos polihidruro.....	63

2.2. Metátesis entre enlaces σ E–C(sp ⁿ) (E = Si, Ge; $n = 2, 3$) y H–C(sp ³) en un polihidruro de osmio.....	66
2.2.1. Reacciones de OsH ₆ (P ⁱ Pr ₃) ₂ con silanos R ₃ SiH	68
2.2.2. Reacciones de OsH ₆ (P ⁱ Pr ₃) ₂ con silanos R ⁺ R ₂ SiH	73
2.2.3. Reacciones de OsH ₆ (P ⁱ Pr ₃) ₂ con Et ₃ GeH	75
2.2.4. Mecanismo de las transformaciones.....	76
2.3. Deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por OsH ₄ { κ^1 -P, η^2 -GeH-[ⁱ Pr ₂ PCH(Me)CH ₂ GeEt ₂ H]}(P ⁱ Pr ₃)	80
2.3.1. Estudio cinético de la deshidrogenación	83
2.3.2. Cálculos DFT sobre el mecanismo.....	87
2.3.3. Reacciones estequiométricas con ácido benzoico y ácido acético	91
2.4. Conclusiones.....	94
Conclusiones Generales.....	97
Parte Experimental.....	101
E.1. Instrumentación.....	103
E.2. Cálculos computacionales.....	105
E.3. Materiales.....	107
E.4. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos	108
E.5. Estudios cinéticos.....	132
Bibliografía.....	135
Anexo I	
Datos Fotofísicos y Electroquímicos de los Compuestos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18 y Espectros RMN de los Complejos 1–7, 9, 11–13 y 15–18	A1
AI.1. Estructura optimizada de 3 mediante cálculos DFT.....	A3
AI.2. Espectros de absorción UV-VIS de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18	A4
AI.3. Análisis de los espectros de emisión UV-VIS calculados para los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18	A7
AI.4. Orbitales moleculares de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18.....	A16

AI.5. Voltamogramas cíclicos de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18	A36
AI.6. Espectros de emisión y excitación de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18	A38
AI.7. Espectros RMN de los complejos 1–7, 9, 11–13 y 15–18	A47

Anexo II

Estudios Cinéticos y Espectros RMN de los Complejos 20–29, 37 y 38..... A63

AII.1. Estudios cinéticos.....	A65
AII.2. Energías de las estructuras optimizadas del ciclo catalítico para la deshidrogenación de ácido fórmico promovida por 29	A67
AII.3. Espectros RMN de los complejos 20–29, 37 y 38	A68

Resumen

Esta tesis se contextualiza en la búsqueda de un modelo energético más sostenible. La tecnología OLED permite disminuir el consumo de energía eléctrica de pantallas de visualización y fuentes de iluminación. En esta línea, hemos desarrollado estrategias sintéticas para preparar emisores fosforescentes de iridio(III). Las adiciones *anti* de los enlaces O–H de un dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(3\text{b})_2]_2$ al triple enlace C–C de alquinos, sustituidos con un grupo carboxilato, y al doble enlace C–C de cetonas α,β -insaturadas generan grupos acetilacetato asimétricos, que actúan como el ligando 3b' en emisores $[3\text{b}+3\text{b}+3\text{b}']$. Adicionalmente, se ha utilizado un procedimiento de transmetalación para coordinar el ligando 1,3-di(2-piridil)fenilo a iridio(III), de modo pincer, siendo la especie resultante un nuevo precursor sintético de emisores $[4\text{t}+5\text{t}']$. Los complejos polihidruro de metales de transición son herramientas prometedoras para desarrollar *la economía del hidrógeno*. En este ámbito, hemos descubierto las reacciones de metátesis entre los enlaces σ E–C(spⁿ) (E = Si, Ge; $n = 2, 3$) y H–C(sp³), en la esfera de coordinación del ion d^2 del complejo de osmio $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que han dado lugar a compuestos tetrahidruro estabilizados por ligandos quelato, fosfinosilano y fosfinogermano. Uno de ellos se ha revelado como un catalizador eficiente en la deshidrogenación del ácido fórmico. La elucidación del mecanismo de la catálisis y su contextualización ha permitido demostrar que la deshidrogenación se acelera en presencia de ácidos débiles, siendo el propio ácido fórmico el acelerante cuando en el medio no existe otro centro ácido.

Summary

This thesis is framed in the search for a more sustainable energy model. OLED technology allows for a reduction in the electrical energy consumption of display screens and lighting sources. In this context, we have developed synthetic strategies to prepare iridium(III) phosphorescent emitters. The *anti*-additions of the O–H bonds from a dimer $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(3\text{b})_2]_2$ to the C–C triple bond of alkynes, substituted with a carboxylate group, and to the C–C double bond of α,β -unsaturated ketones generate asymmetric acetylacetonate groups as a 3b' ligand in $[3\text{b}+3\text{b}+3\text{b}']$ emitters. Additionally, a transmetallation procedure has been employed to coordinate the 1,3-di(2-pyridyl)phenyl ligand to iridium(III) as a pincer. The resulting species is a new synthetic precursor of $[4\text{t}+5\text{t}']$ emitters. Transition metal polyhydride complexes are promising tools for developing the *hydrogen economy*. In this area, we have discovered metathesis reactions involving E–C(spⁿ) σ bonds (E = Si, Ge; $n = 2, 3$) and H–C(sp³) bonds in the d^2 ion coordination sphere of the osmium complex $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. These reactions have led to tetrahydride compounds stabilized by chelating ligands, phosphinosilane and phosphinogermane. One of them is an efficient catalyst for the dehydrogenation of formic acid. The elucidation of the catalytic mechanism and its contextualization has demonstrated that the dehydrogenation process is accelerated in the presence of weak acids, being formic acid itself the accelerator when there is no other acidic center in the medium.

Abreviaturas

a	Señal ancha (RMN)
au	Unidades atómicas / <i>Atomic Units</i>
AIM	Teoría de átomos en moléculas / <i>Atoms in Molecules</i>
APT	Técnica espectroscópica de RMN de ^{13}C / <i>Attached Proton Test</i>
3b	Ligando bidentado dador de 3 electrones
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>
C _q	Carbono cuaternario
COE	Cicloocteno
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear ^1H - ^1H a un enlace / <i>Correlations Spectroscopy</i>
d	Intensidad débil (IR); Doblete (RMN)
dd	Doblete de dobletes (RMN)
ddd	Doblete de doblete de dobletes (RMN)
dt	Doblete de tripletes (RMN)
δ	Desplazamiento químico en ppm (RMN)
DFT	Teoría del funcional de densidad / <i>Density Functional Theory</i>
ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpía
ΔS	Variación de entropía
dpybH	1,3-di(2-piridil)benceno
dpyMebH	1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno
E	Potencial de oxidación y reducción
ε	Coeficiente de extinción molar
η^n	Indicador de la hapticidad de un ligando
f	Intensidad fuerte (IR)
f	Fuerza del oscilador
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferricinio

HIndpyC ₆ H ₅	2-(1 <i>H</i> -indol-2-il)-6-fenilpiridina
HLG	Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO / <i>HOMO-LUMO gap</i>
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ¹ H– ¹³ C a dos o más enlaces / <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HNBzimpypyC ₆ H ₅	2-(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-il)-6-fenilpiridina
HNImpyC ₆ H ₅	2-(1 <i>H</i> -imidazol-2-il)-6-fenilpiridina
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	Espectroscopía de correlación heteronuclear ¹ H– ¹³ C a un enlace / <i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
IR	Infrarrojo
Isoqui	Isoquinolina
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (RMN)
κ	Indicador de la denticidad de un ligando
<i>k</i>	Constante de velocidad
<i>k</i> _{nr}	Constante de velocidad no radiativa
<i>k</i> _r	Constante de velocidad radiativa
λ	Longitud de onda
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía / <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
μ	Puente
m	Intensidad media (IR); Multiplete (RMN)
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz-analizador de tiempo de vuelo / <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight</i>
MeTHF	2-metiltetrahidrofurano
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando / <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
<i>N</i>	Frecuencia de tensión de enlace (IR)
<i>N</i>	Constante de acoplamiento virtual (RMN)

NBO	Orbitales naturales de enlace / <i>Natural Bond Orbitals</i>
NHC	Carbeno N-heterocíclico / <i>N-heterocyclic Carbene</i>
NTOs	Orbitales Naturales de Transición / <i>Natural Transition Orbitals</i>
OLED	Diodo orgánico emisor de luz / <i>Organic Light Emitting Diode</i>
PhOLED	Diodo orgánico emisor de luz fosforescente / <i>Phosphorescent Organic Light Emitting Diode</i>
PMMA	Poli(metil metacrilato)
ϕ	Rendimiento cuántico
py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN)
S ₀	Estado fundamental singlete
S ₁	Estado excitado singlete de menor energía
t	Triplete (RMN)
4t	Ligando tridentado dador de 4 electrones
5t	Ligando tridentado dador de 5 electrones
T ₁	Estado excitado triplete de menor energía; Tiempo de relajación espín-red (RMN)
TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo / <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
τ	Tiempo de vida
vt	Triplete virtual (RMN)
xant(P ⁱ Pr ₂) ₂	9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno

Prólogo

La energía consumida actualmente a nivel mundial proviene de fuentes fósiles, en un porcentaje próximo al 80%, mientras que la biomasa aporta en torno al 12%. Las fuentes descarbonizadas son minoritarias; la energía nuclear representa alrededor del 4%, siendo la energía hidroeléctrica el 71% de la restante.¹ El uso mayoritario de fuentes basadas en el carbono tiene un impacto negativo en el medio ambiente, al generar dióxido de carbono; uno de los gases responsables del efecto invernadero. Fenómeno, que se considera la razón principal del cambio climático. Para prevenir las consecuencias, desarrollando un modelo energético más sostenible, deberíamos reducir drásticamente sus emisiones y las de otros gases de efecto invernadero. Los objetivos climáticos internacionales pretenden llegar a cero emisiones netas en la segunda mitad de este siglo. El logro requiere al menos dos acciones combinadas sobre la energía: optimizar su uso e incrementar el porcentaje de fuentes descarbonizadas.

Las aplicaciones de iluminación representan aproximadamente el 20% del consumo de electricidad del mundo. Su reducción implica el uso de elementos de iluminación más eficientes. La tecnología OLED (*Organic Light Emitting Diode*) apunta a ser una de las soluciones. Las lámparas OLED consumen alrededor de un 80% menos de energía que las lámparas incandescentes. Emiten de forma uniforme y difusa, reduciendo la fatiga ocular. Es una luz muy natural y confortable. Las bombillas OLED son extremadamente finas y permiten crear diseños de lámparas muy flexibles, delgadas y ligeras. Se pueden curvar y doblar muy fácilmente para integrarlas en cualquier superficie, lo que las hace particularmente útiles en la iluminación ambiental. La tecnología OLED aplicada a las pantallas de televisión, ordenador o relacionadas es la que genera la menor huella de carbono. Cada píxel emite su propia luz; cuando se apagan, ahorrando electricidad, representan el negro puro. Esta innovación redonda en colores más brillantes, realistas y detallados. Además, al no tener que recurrir a paneles complementarios o filtros difusores,

los paneles OLED pueden ser más delgados y flexibles, tener los mejores ángulos de visión y garantizar un consumo de energía mínimo. En este contexto, los complejos fosforescentes, ciclometalados, de iridio(III) están atrayendo un amplio interés debido a sus propiedades fotofísicas únicas. Como consecuencia, este siglo está siendo testigo de una explosión en el número de moléculas de este tipo. El interés se origina en su capacidad para la sintonización del color y su alto rendimiento cuántico de fosforescencia, que los hace especialmente atractivos como dopantes de dispositivos OLED.²

La contribución de las fuentes descarbonizadas y limpias, como el sol o el viento, a la producción energética mundial es actualmente testimonial. Su incremento parece sin embargo la única solución posible al problema medioambiental. Estas fuentes proporcionan energía, de forma discontinua, que depende de la meteorología en cada punto particular del globo terrestre. El hecho hace que sea necesario su almacenamiento y posterior transporte. En este contexto, la molécula de hidrógeno es un vector energético limpio, que genera agua en su combustión. Aunque el vapor de agua es también un gas de efecto invernadero, su estancia en la atmósfera es temporalmente corta. La molécula de hidrógeno no se encuentra directamente accesible en la naturaleza, pero se puede generar fácilmente mediante una amplia variedad de métodos. Actualmente, los hidrocarburos fósiles son su fuente principal. Así, la mayor parte del hidrógeno de uso industrial se genera mediante el reformado del gas natural y su uso principal es el proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco. Sin embargo, el agua es la fuente más abundante; la única medioambientalmente limpia y que puede proporcionar cantidades suficientes para el uso del hidrógeno como vector energético. Existen ya tecnologías adecuadas para llevar a cabo su *splitting* de manera medioambientalmente sostenible. Los centros de producción de hidrógeno verde y consumo se conectan mediante hidrogenoductos. El método es caro, necesita de una red de distribución que es limitada

y no tiene aplicación en la automoción. Por tanto, el almacenamiento y transporte del hidrógeno son los problemas principales, que se deben resolver para implementar a medio plazo la llamada *tecnología del hidrógeno*. El hidrógeno se puede almacenar para su transporte en forma gaseosa en tanques presurizados, en forma líquida en depósitos criogénicos a temperaturas por debajo de 20 K y adsorbido en materiales adecuados. Una alternativa química a estos métodos físicos es el uso de moléculas con alto contenido en hidrógeno, que a través de ciclos de deshidrogenación-hidrogenación, lo liberen a demanda de manera cinéticamente controlada.

El trabajo que se expone a continuación pretende contribuir al logro de los objetivos climáticos que se intentan alcanzar en este siglo, en los ámbitos de la optimización energética y el desarrollo del hidrógeno como vector de energía obtenida de fuentes descarbonizadas, limpias y renovables. Así, al inicio de la presente Tesis Doctoral nos propusimos dos objetivos: desarrollar métodos alternativos a los actualmente existentes para preparar nuevas familias de emisores fosforescentes de iridio(III) de las clases $[3b+3b+3b']$ y $[4t+5t']$ y desarrollar nuevas rutas sintéticas para obtener catalizadores de osmio capaces de liberar hidrógeno de moléculas sencillas y fácilmente accesibles como el ácido fórmico.

La exposición de los resultados se ha estructurado en dos capítulos. Cada uno de ellos es resultado del esfuerzo realizado para la consecución de un objetivo. La Memoria se completa con las conclusiones obtenidas, una sección que describe las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de las tareas y la preparación y datos característicos de los nuevos compuestos aislados o detectados, la bibliografía que permite contextualizar el trabajo y por último una sección de anexos. Esta última contiene la representación gráfica de los resultados obtenidos, de las diferentes técnicas utilizadas.

Capítulo 1

Emisores Fosforescentes de Iridio(III):

Preparación de Nuevos Complejos Heterolépticos

[3b+3b+3b'] y [4t+5t']

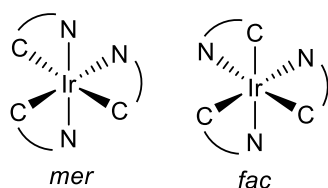
1.1. Introducción

Los complejos basados en metales *5d* del grupo del platino son de gran importancia en la fabricación de los diodos orgánicos emisores de luz que emplean emisores fosforescentes (PhOLEDs).^{2c,3} La razón es la capacidad de estos elementos para promover una rápida interconversión entre los estados excitados singlete S_1 y triplete T_1 del complejo, como consecuencia del fuerte acoplamiento spin-órbita que generan. De este modo, se aprovechan tanto los excitones singlete como triplete, alcanzando los dispositivos eficiencias cuánticas internas cercanas al 100%.⁴ Los emisores fosforescentes pueden ser homolépticos o heterolépticos. Los complejos homolépticos son aquellos que tienen los ligandos iguales, mientras que los complejos heterolépticos poseen al menos dos tipos de ligandos diferentes. Entre los emisores fosforescentes usados comercialmente, los complejos moleculares de iridio(III) ocupan un lugar destacado.^{2a,b,5}

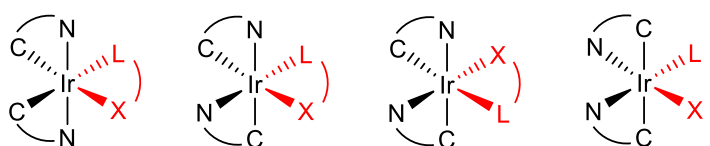
Los emisores homolépticos de iridio(III) más comunes contienen tres ligandos ciclometalados *C,N*, dadores de 3 electrones (3b) (Figura 1.1a). Estos complejos octaédricos se presentan como dos isómeros: uno de ellos con los átomos dadores de la misma naturaleza en disposición meridional (*mer*), mientras que el otro los muestra en caras paralelas (*fac*). El primero está favorecido cinéticamente, pero el segundo es más estable. La isomerización de *mer* a *fac* se puede provocar térmicamente o fotoquímicamente. Cada isómero tiene propiedades fotofísicas propias. Los isómeros *mer* generalmente muestran emisiones de menor energía, tiempos de vida más cortos y rendimientos cuánticos en disolución más bajos que los isómeros *fac*.⁶ La sustitución formal de uno de los ligandos ciclometalados *C,N* por un ligando quelato diferente, X-L, también dador de 3 electrones (3b') da lugar a los correspondientes complejos

heterolépticos $[3b+3b+3b']$, conocidos usualmente como emisores bis(heterolépticos). Al aumentar el número de ligandos diferentes en la esfera de coordinación aumenta el número de isómeros posibles. Los emisores de la clase $[3b+3b+3b']$ presentan hasta cuatro disposiciones diferentes de los átomos dadores, una con configuración *trans* de los grupos nitrogenados y otras tres con configuración *cis-N,N* (Figura 1.1b). La sustitución formal de un grupo ciclometalado *C,N* de un emisor de la clase $[3b+3b+3b']$ por otro ligando bidentado dador de 3 electrones diferente, Y-T ($3b''$), da lugar a los denominados complejos tris(heterolépticos) $[3b+3b'+3b'']$ (Figura 1.1c). En este caso, las disposiciones diferentes de átomos dadores en la esfera de coordinación del metal aumentan a ocho.

(a) Derivados homolépticos $[3b+3b+3b]$



(b) Derivados bis(heterolépticos) $[3b+3b+3b']$



(c) Derivados tris(heterolépticos) $[3b+3b'+3b'']$

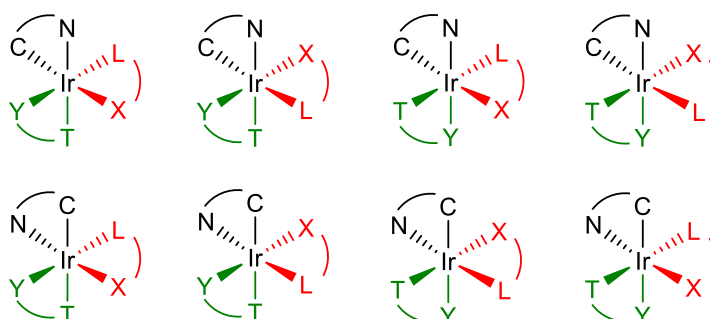


Figura 1.1. Estructuras de los complejos moleculares tris(bidentados) de iridio(III).

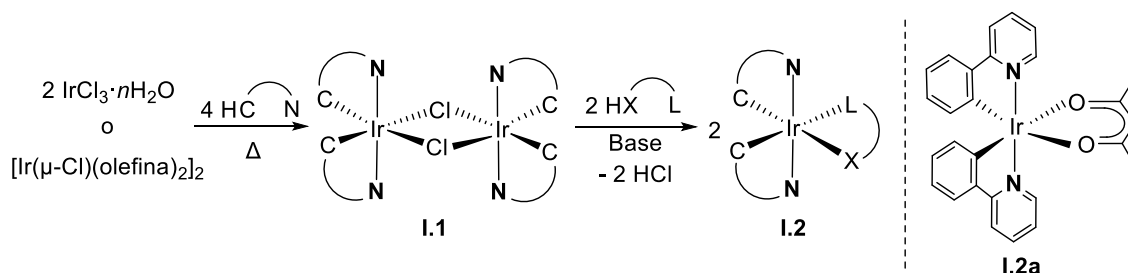
El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) de estos emisores involucra orbitales d del metal y orbitales π de los ligandos, mientras que el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) se deslocaliza principalmente sobre los orbitales π^* de los ligandos. Como consecuencia, la diferencia de energía HOMO-LUMO y la energía de los estados excitados dependen del metal y sus ligandos. Por tanto, las propiedades fotofísicas de los emisores deberían en principio poder ser gobernadas mediante diferentes combinaciones de ligandos en la esfera de coordinación del centro de iridio(III). Por ejemplo, se ha observado que emisores estabilizados mediante ligandos ortometalados con sustituyentes electroattractores en el grupo fenilo metalado emiten a energías mayores que los emisores con ligandos ortometalados similares sin este tipo de sustituyentes.⁷ Por el contrario, la presencia de sustituyentes electrodonadores o el aumento de la conjugación del heterociclo en ligandos heterocíclicos ciclometalados produce un desplazamiento hacia longitudes de ondas menos energéticas.⁸ Por este motivo, los emisores heterolépticos de iridio(III) de las clases $[3b+3b+3b']$ y $[3b+3b'+3b'']$ están despertando gran interés. Sin embargo, presentan el inconveniente de su elevado número de isómeros, que tienen propiedades fotofísicas distintas.⁹ Un problema adicional a la existencia de isómeros estructurales es la alta tendencia que muestran estos isómeros a sufrir reacciones de redistribución de ligandos.¹⁰ En este contexto, debe mencionarse que la preparación selectiva de complejos tris(heterolépticos) de iridio(III) $[3b+3b'+3b'']$ es un reto enorme. Las rutas basadas en métodos “*one-pot*” conducen a mezclas de productos, donde el rendimiento máximo de cada complejo es ya bajo antes de la separación cromatográfica necesaria para su aislamiento.¹¹ Por su parte, los métodos de preparación basados en la coordinación sucesiva de los distintos ligandos son procesos muy laboriosos que implican un gran número de pasos. Además, solo tienen éxito cuando los tres ligandos son de características muy diferentes.^{9,12} Estas limitaciones de los

complejos tris(heterolépticos) de la clase $[3b+3b'+3b'']$ hacen que los emisores bis(heterolépticos) $[3b+3b+3b']$ sean una opción más razonable; manteniendo cierta capacidad de modulación fotofísica, poseen menos estereoisómeros y presentan menos problemas asociados a los equilibrios de redistribución de ligandos.

1.1.1. Emisores $[3b+3b+3b']$

Estos emisores se preparan generalmente a partir de los dímeros *trans*- N,N - $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$ (**I.1**), que se obtienen mediante las reacciones de los precursores $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{olefina})_2]_2$ con las moléculas orgánicas que generan los ligandos 3b. La sustitución de los puentes cloruro de los dímeros **I.1** por el ligando 3b' da lugar a los emisores deseados **I.2** (Esquema 1.1).^{5a-e,k,13} En 2001, Thompson y colaboradores describieron la preparación, caracterización y propiedades fotofísicas del arquetipo de esta clase de emisores, el complejo **I.2a**, donde un centro de iridio(III) se estabiliza con dos ligandos 2-fenilpiridina ortometalados y un grupo acetilacetonato.^{13a}

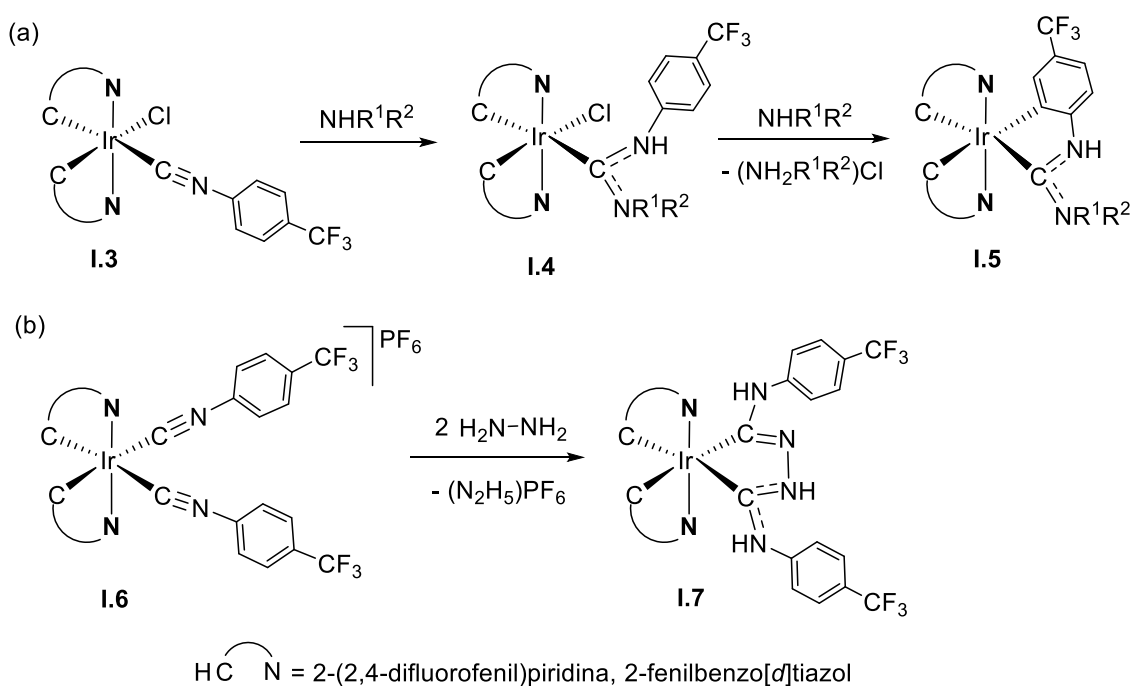
Esquema 1.1. Método de síntesis convencional de complejos $[3b+3b+3b']$



Una estrategia emergente para la síntesis de este tipo de complejos consiste en construir el ligando 3b' en la propia esfera de coordinación del metal, a través de reacciones de alguno de los ligandos previamente coordinados con nuevas moléculas. Este método permite incorporar ligandos 3b' no accesibles mediante el procedimiento convencional.¹⁴ Teets y colaboradores han preparado los emisores **I.5**, estabilizados con

un ligando ciclometalado **3b'** de tipo diaminocarbeno. Estos complejos se generan a partir de los precursores bis(ciclometalados) neutros **I.3**, en dos etapas (Esquema 1.2a).^{14c} La primera implica la adición nucleofílica de aminas primarias o secundarias al enlace $C\equiv N$ de un ligando monodentado arilsocianuro, para generar un grupo aril-diaminocarbeno, que se ciclometala en la segunda.^{14e} El uso de la sal **I.6** e hidracina ha dado lugar a los emisores **I.7** en una etapa (Esquema 1.2b).^{14a,b}

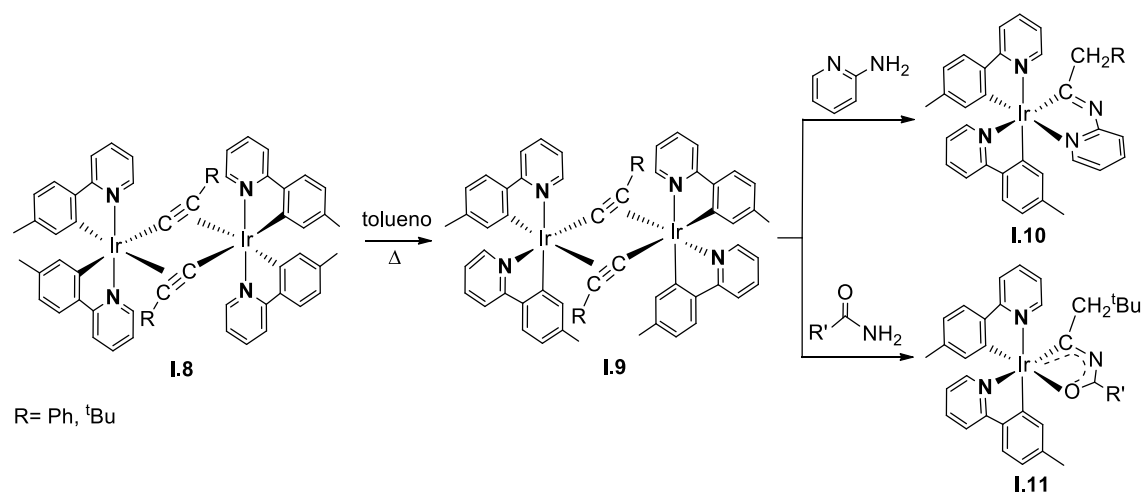
Esquema 1.2. Síntesis de complejos $[3b+3b+3b']$ mediante construcción del ligando **3b'** en la esfera de coordinación del metal



Una característica estructural común de los emisores $[3b+3b+3b']$ obtenidos mediante los procedimientos que resumen los Esquemas 1.1 y 1.2 es la disposición *trans* de los grupos piridilo, con muy pocas excepciones.¹⁵ La razón de este hecho es la retención de la estereoquímica de los fragmentos mononucleares de los dímeros **I.1**, durante las reacciones de preparación de los emisores. En la búsqueda de nuevos materiales de partida para la síntesis de emisores de tipo $[3b+3b+3b']$, con disposición *cis* de los heterociclos de los ligandos **3b**, nuestro grupo de investigación recientemente

ha reemplazado los ligandos cloruro de los dímeros **I.1** por grupos alquínilo.¹⁶ Este cambio conlleva dos mejoras sintéticas importantes. A diferencia de los dímeros con puentes cloruro, los dímeros con puentes acetiluro *trans*-*N,N*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR)(3b)₂]₂ (**I.8**) intercambian las posiciones relativas de los átomos dadores de uno de los ligandos 3b. El intercambio conduce a los dímeros más estables, *cis*-*N,N*-[Ir(μ^2 - η^2 -C \equiv CR)(3b)₂]₂ (**I.9**), con los grupos piridilo en disposición *cis*. Además, es posible aprovechar la reactividad de los ligandos alquínilo para transformarlos en nuevos tipos de ligandos. Así, las reacciones de los grupos alquínilo de estos dímeros con 2-amino piridina y amidas dan lugar a nuevos tipos de emisores fosforescentes [3b+3b+3b'], como los derivados iridaimidazo[1,2-*a*]piridina **I.10**¹⁶ e iridaoxazol **I.11**¹⁷ (Esquema 1.3).

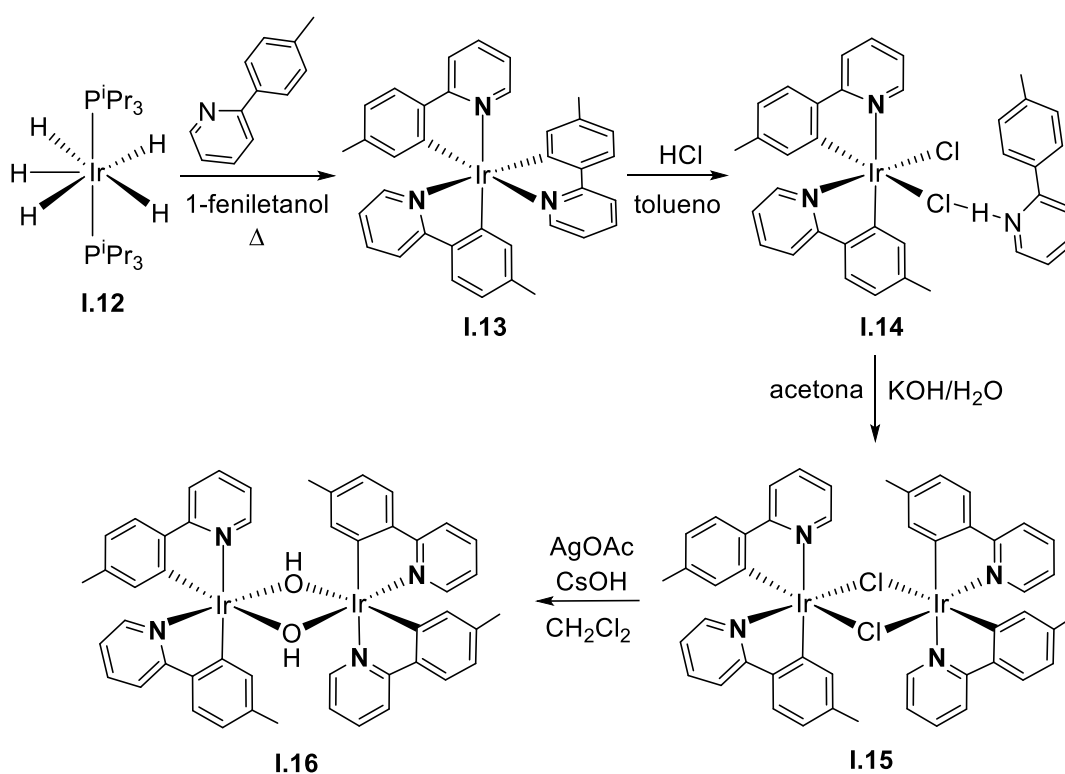
Esquema 1.3. Síntesis de complejos iridaimidazo[1,2-*a*]piridina e iridaoxazol [3b+3b+3b'] con los heterociclos en disposición *cis* a partir de precursores alquínilo



El descubrimiento anterior animó a nuestro grupo a buscar un procedimiento sintético para preparar un dímero con puentes cloruro *cis*-*N,N*-[Ir(μ -Cl)(3b)₂]₂, estructuralmente análogo al dímero **I.9**. El fin último era desarrollar un método de síntesis eficiente para la preparación de nuevos derivados [3b+3b+3b'], con una configuración *cis*-*N,N* de los heterociclos de los ligandos 3b. El complejo pentahidruro IrH₅(PⁱPr₃)₂

(**I.12**) resultó ser la clave del éxito para afrontar el reto (Esquema 1.4). Este polihidruro activa un enlace *orto*-CH de moléculas de tipo 2-arilpiridina para formar complejos homolépticos *fac*-[Ir(3b)₃] con rendimientos casi cuantitativos. La agitación del isómero *fac*-[Ir{ κ^2 -C,N-[C₆MeH₃-py]}₃] (**I.13**) en una disolución saturada de HCl en tolueno dio lugar al aducto *cis*-N,N-IrCl{ κ^2 -C,N-[C₆MeH₃-py]}₂{ κ^1 -Cl-[Cl-H-py-C₆MeH₄]} (**I.14**), estabilizado con cloruro de *p*-tolilpiridinio. Esta sal se puede extraer de la esfera de coordinación del iridio, en acetona, con una disolución de hidróxido de potasio en agua.

Esquema 1.4. Preparación de los precursores de partida para generar emisores [3b+3b+3b'] con disposición *cis* de los grupos piridilo

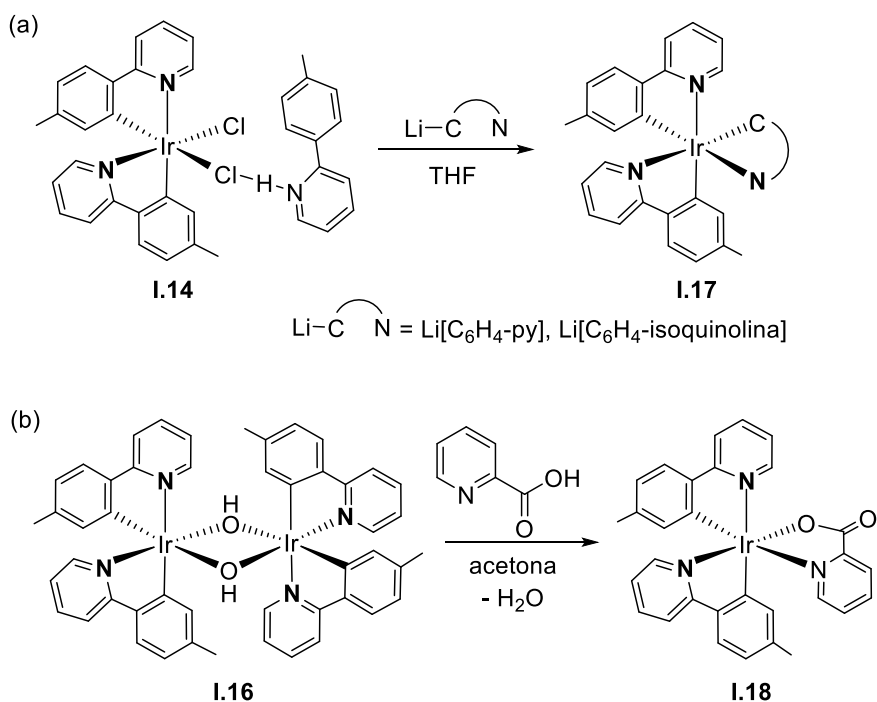


La extracción produce la dimerización inmediata del fragmento [IrCl(3b)₂] para dar lugar al dímero deseado *cis*-N,N-[Ir(μ -Cl){ κ^2 -C,N-[C₆MeH₃-py]}₂]₂ (**I.15**). Desafortunadamente, su baja solubilidad en los disolventes orgánicos usuales dificultó su utilización posterior. Los complejos con ligandos hidróxido proporcionan una gran

versatilidad en síntesis organometálica, debido a que la base interna OH^- facilita las reacciones de activación heterolítica de enlaces σ de moléculas orgánicas.¹⁸ Esta versatilidad inspiró la transformación de **I.15** en *cis*- N,N - $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{MeH}_3\text{-py}]\}_2]$ (**I.16**), mediante el intercambio de los puentes cloruro por puentes hidróxido.¹⁹

Los complejos **I.14** e **I.16** resultaron ser precursores eficientes para la síntesis de emisores $[\text{3b}+\text{3b}+\text{3b}']$ con disposición *cis* de los grupos piridilo, aunque desafortunadamente ninguno de los dos tiene aplicabilidad general. El aducto **I.14** genera emisores como **I.17**, donde **3b'** es un ligando ciclometalado *C,N* distinto de 2-*p*-tolilpiridina, mediante reacciones de transmetalación (Esquema 1.5a). Por su parte, el dímero **I.16** es como se esperaba un complejo de partida útil cuando la molécula precursora del ligando **3b'** posee un átomo de hidrógeno suficientemente ácido. Por ejemplo, su reacción con ácido picolínico genera el emisor **I.18** (Esquema 1.5b).¹⁹

Esquema 1.5. Síntesis de emisores $[\text{3b}+\text{3b}+\text{3b}']$ con disposición *cis* de los grupos piridilo



1.1.2. Emisores [4t+5t']

Una manera de evitar los problemas derivados de la formación de mezclas de estereoisómeros y productos, resultantes de los equilibrios de redistribución de ligandos, que presentan los complejos bis- y tris(heterolépticos) de iridio(III) es disminuir el número de ligandos de la esfera de coordinación del metal, aumentando el número de átomos dadores de algunos de ellos. En este contexto, la utilización de ligandos pincer es la aproximación más sencilla. Los complejos moleculares heterolépticos de iridio(III) de tipo [4t+5t'], en los que el ion central está rodeado por dos ligandos pincer 4t y 5t' dadores de 4 y 5 electrones son especialmente interesantes, ya que presentan un único isómero (Figura 1.2).²⁰ Aunque las distorsiones estructurales inducidas por la rigidez de estos ligandos inicialmente se consideraron un problema, ya que podrían reducir la eficiencia de la emisión,²¹ pronto se observó que el aumento de la fortaleza de la unión metal-ligando debido a la interacción metal-átomo dador triple tenía efectos positivos.²² Así, su uso está permitiendo diseñar nuevas familias de emisores que mejoran la estabilidad de los ya conocidos y presentan propiedades fotofísicas alternativas.^{20,23} Los complejos fosforescentes de iridio(III) de tipo [4t+5t'] son relativamente escasos en comparación con aquellos estabilizados por tres ligandos bidentados. Esto se debe en parte a la falta de rutas generales para su preparación.

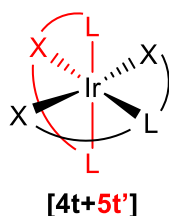
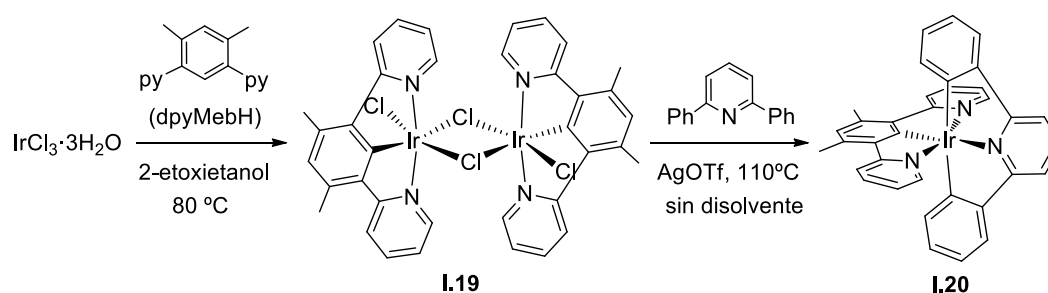


Figura 1.2. Estructura general de complejos moleculares bis(tridentados) de iridio(III).

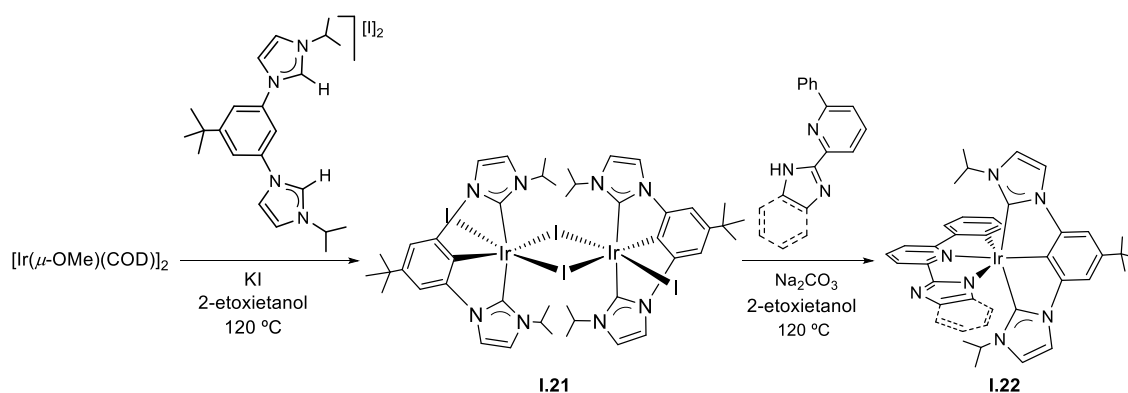
La molécula 1,3-di(2-piridil)benceno (dpybH) estuvo implicada en los primeros intentos de preparar emisores bis(tridentados) de iridio(III) de tipo $[4t+5t']$.^{20a,b} Inspirados en trabajos previos centrados en complejos de rutenio(II), osmio(II) y platino(II),²⁴ Williams y colaboradores llevaron a cabo en 2004 la reacción de esta molécula con $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bajo diversas condiciones experimentales. Sin embargo, observaron que la activación del enlace C–H, en la posición 4 del anillo aromático central, asistida por uno de los grupos piridilo daba lugar a un ligando bidentado, en lugar del pincer deseado.²⁵ Con el fin de impedir la activación C–H en dicha posición, prepararon el derivado 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno (dpyMebH), con las posiciones 4 y 6 del anillo central bloqueadas por grupos metilo. Como esperaban, la reacción de esta molécula alternativa, con $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en 2-etoxietanol condujo al complejo dinuclear deseado $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\text{dpyMeb})]_2$ (**I.19**) con un ligando tridentado *N,C,N*-dador coordinado de modo pincer.²⁵ Este dímero contiene dos fragmentos mononucleares de iridio(III), que coordinan un ligando $5t'$. Como consecuencia, se usa frecuentemente como precursor de emisores $[4t+5t']$, dado que promueve la fácil activación de un enlace σ de moléculas orgánicas precursoras de ligandos pincer $4t$, en presencia de bases. El Esquema 1.6 muestra la secuencia de reacciones que da lugar al derivado **I.20**, como ejemplo representativo del procedimiento general de preparación de emisores fosforescentes de iridio(III) con este ligando dimetilado y similares.^{25,26}

Esquema 1.6. Síntesis de un complejo de iridio(III) $[4t+5t']$ a través del procedimiento desarrollado por Williams y colaboradores



Nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente un procedimiento adaptado a la preparación de emisores verdes y amarillo-verdosos, en los que el ligando pincer 5t' posee dos unidades NHC en lugar de dos grupos piridina. Inspirado en estudios previos del propio grupo,²⁷ eligió el conocido precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) para introducir el ligando 5t' 5-*terc*-butil-1,3-bis(3-isopropilimidazolilideno)fenilo y preparar el dímero de iridio(III) $[\text{IrI}(\mu\text{-I})(5\text{t}')_2]_2$ (**I.21**), que recuerda al de Williams. En presencia de carbonato de sodio, las reacciones de este dímero con los precursores de los ligandos 4t 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina (HNImpyC₆H₅) y 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)-6-fenilpiridina (HNBzimpyC₆H₅) han dado lugar a los emisores **I.22** (Esquema 1.7).²⁸

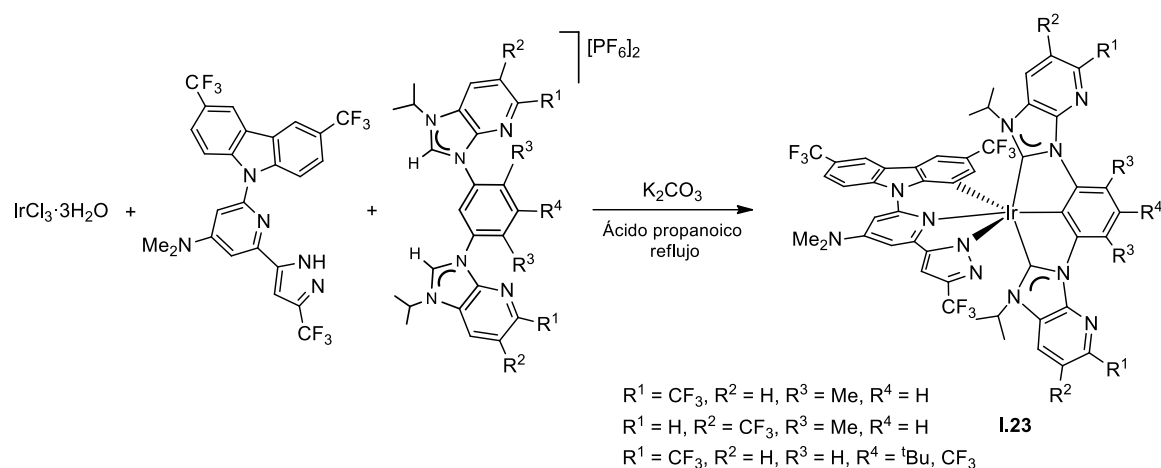
Esquema 1.7. Síntesis de emisores [4t+5t'] a través del procedimiento desarrollado por nuestro grupo de investigación



Chi, Chou y colaboradores han preparado paralelamente emisores [4t+5t'] que también contienen un ligando 5t' de tipo 1,3-bis(NHC)arilo, mientras que el otro componente pincer de la estructura tiene al menos un grupo pirazolato funcionalizado.²³ A diferencia del método que resume el Esquema 1.7, la síntesis de estos emisores se ha llevado a cabo mediante un procedimiento “*one-pot*” sin aislar el dímero intermedio. Los emisores azules **I.23** se han obtenido calentando una mezcla de IrCl₃·3H₂O, los

correspondientes precursores orgánicos de los ligandos 5t' y 4t y carbonato de potasio, en ácido propanoico, a reflujo (Esquema 1.8).^{23k}

Esquema 1.8. Síntesis de emisores [4t+5t'] a través del procedimiento desarrollado por Chi, Chou y colaboradores



1.2. Preparación y propiedades fotofísicas de complejos heterolépticos [3b+3b+3b'] con un ligando β-dicetonato asimétrico

Los complejos hidroxoo organometálicos de metales de transición son una clase de compuestos poco numerosos, que despiertan gran interés en catálisis.¹⁸ Su importancia se debe a dos características del ligando hidróxido, que gobiernan las reacciones de estos complejos:²⁹ la capacidad σ dadora, que se sitúa entre las de los ligandos cloruro y bromuro,³⁰ y su naturaleza de hidroxooácido débil, que tiene al grupo oxo como base conjugada, al mismo tiempo que es la base fuerte conjugada de la molécula de agua coordinada.³¹ En este apartado, demostramos que el ligando hidróxido es relevante no solo en catálisis sino también para la síntesis de emisores de iridio(III) de la clase

[3b+3b+3b'], ya que promueve transformaciones organometálicas, en la esfera de coordinación del metal, que son de interés en relación con el desarrollo de una amplia variedad de grupos β -dicetonato asimétricos, incluidos aquellos con sustituyentes π -dadores y π -aceptores en los grupos carbonilo. Así, en este apartado ponemos de manifiesto que la inserción del triple enlace C–C de los alquinos, sustituidos con grupos carboxilato, y del doble enlace C=C de las cetonas α,β -insaturadas en el enlace O–H de los ligandos hidróxido de los dímeros *trans*-*N,N*-[Ir(μ -OH)(3b₂)]₂ da lugar a los emisores mencionados.

1.2.1. Preparación del complejo precursor hidroxido

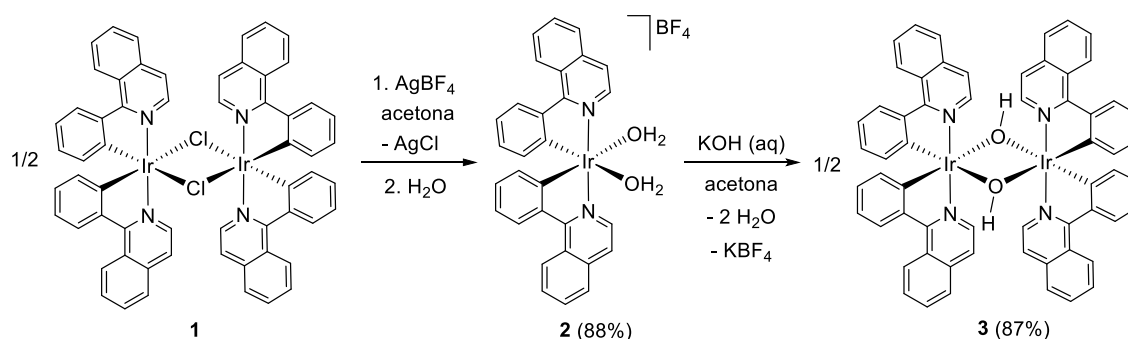
El procedimiento desarrollado está inspirado en un estudio previo de nuestro grupo de investigación sobre los complejos d^6 pentacoordinados hidroxido e hidrogenosulfuro de osmio(II) OsH(XH)(CO)(PⁱPr₃)₂. Estos compuestos reaccionan con acetilendicarboxilato de dimetilo para dar los respectivos derivados hexacoordinados OsH{ κ^2 -X,O-[XC(CO₂Me)CHC(OMe)O]}(CO)(PⁱPr₃)₂ (X = O^{29b} y S³²), como resultado de la inserción *anti* del triple enlace C–C del alquino en el enlace X–H. Razonamos que un fragmento metálico [Ir(OH)(3b)₂] con un ligando ortometalado 3b, de tipo 2-fenilpiridina, como la 1-fenilisoquinolina debería mostrar una reactividad similar, ya que tanto el osmio como el iridio son metales *5d* del grupo del platino y el centro metálico de dicha especie es también un ión d^6 pentacoordinado. Observamos además que McGee y Mann habían publicado en 2007 la preparación de algunos dímeros *trans*-*N,N*-[Ir(μ -OH)(3b)₂]₂, incluyendo el estabilizado con ligandos 2-fenilpiridina ortometalados. Estos dímeros son la forma saturada estable de las especies [Ir(OH)(3b)₂]. El procedimiento empleado implica: la solvatación de los precursores *trans*-*N,N*-[Ir(μ -Cl)(3b)₂]₂ con acetonitrilo, la extracción del ligando cloruro en forma de AgCl y la subsiguiente coordinación de una

segunda molécula de disolvente y el desplazamiento de las moléculas de acetonitrilo por un grupo hidróxido.³³ En 2016, el grupo de Godbert describió un procedimiento más directo, para la síntesis del dímero con los ligandos 2-fenilpiridina ortometalados, que conlleva el tratamiento del dímero con puentes cloruro con una disolución acuosa de KOH, en una mezcla 1:1 de tetrahidrofurano y 2-etoxietanol.³⁴

Nosotros ahora hemos empleado un procedimiento intermedio entre los de los grupos de McGee-Mann y Godbert para preparar el dímero hidroxido con ligandos 1-fenilisoquinolina ortometalados (Esquema 1.9). La extracción de los ligandos cloruro del dímero *trans*-*N,N*-[Ir(μ -Cl){ κ^2 -*C,N*-[C₆H₄-isoqui]}₂]₂ (**1**) con AgBF₄, en acetona, y la posterior adición de agua a la disolución resultante dió lugar al complejo mononuclear bis(acuo) *trans*-*N,N*-[Ir{ κ^2 -*C,N*-[C₆H₄-isoqui]}₂(H₂O)₂]BF₄ (**2**). Esta especie intermedia se aisló como un sólido rojo con un rendimiento del 88%. La presencia de las moléculas de agua coordinadas al centro metálico del catión está fuertemente respaldada por el espectro RMN de ¹H de la sal, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente, que muestra un singlete ancho a 4.31 ppm. En el espectro RMN de ¹³C{¹H}, la resonancia correspondiente a los átomos de carbono metalados aparece a 147.2 ppm. La coordinación del átomo de oxígeno de las moléculas de agua al centro ácido de **2** aumenta la acidez de Brønsted de estos ligandos, facilitando su desprotonación. Así, la adición de KOH, en agua, a una disolución de acetona de la sal da lugar al dímero deseado con puentes hidróxido, *trans*-*N,N*-[Ir(μ -OH){ κ^2 -*C,N*-[C₆H₄-isoqui]}₂]₂ (**3**), que se aisló como un sólido marrón con un rendimiento del 87%; es decir, 77% con respecto a **1**. Sus espectros RMN de ¹H y ¹³C{¹H} en diclorometano-*d*₂ indican la presencia de un solo tipo de ligando quelato en el complejo. Debido a que la ruptura de los puentes, en el disolvente halocarbonado, a temperatura ambiente es poco probable, esto sugiere una estructura dimérica simétrica. Manteniendo la disposición *trans* de los enlaces Ir–N del dímero

inicial, son posibles un par enantiomérico y una forma *meso* (Figura AI.1).^{33,35} Cálculos DFT (B3LYP-GD3//SDD(f)6-31G**) revelan que los enantiómeros, menos congestionados estéricamente, son 14.8 kcal mol⁻¹ más estables que la forma *meso*. En el espectro RMN de ¹H destaca un singlete a -1.31 ppm, debido al átomo de hidrógeno de los puentes hidróxido, mientras que en el espectro RMN de ¹³C{¹H} se observa un singlete a 126.7 ppm, correspondiente a los átomos de carbono metalados.

Esquema 1.9. Preparación del dímero precursor hidroxilo **3**



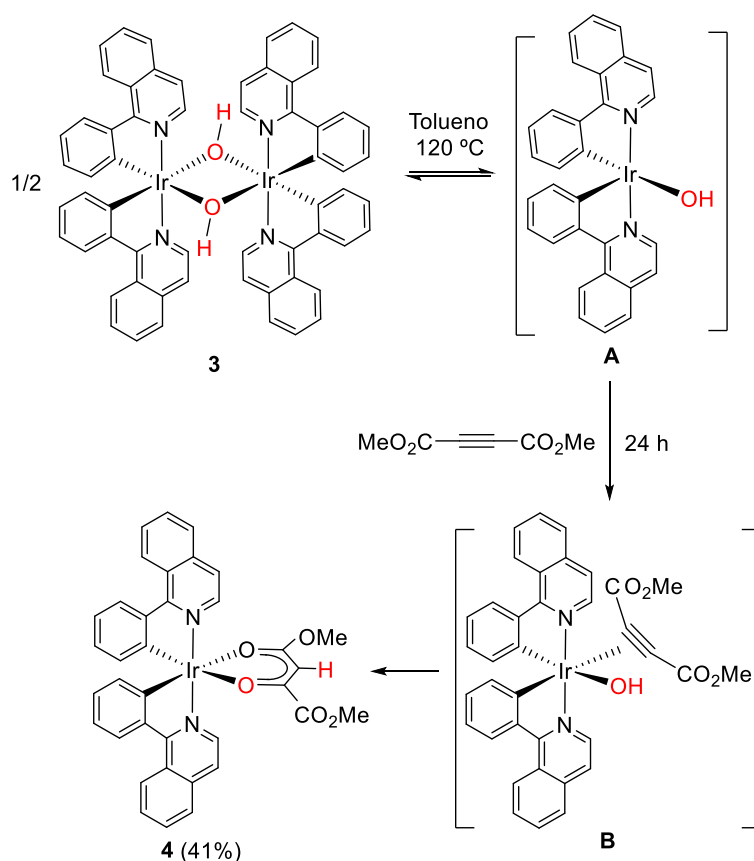
1.2.2. Generación del ligando β -dicetonato asimétrico

Es posible formar complejos de iridio(III) de la clase $[3b+3b+3b']$, con dos ligandos 1-fenilisoquinolina ortometalados y un grupo β -dicetonato asimétrico, mediante reacciones de inserción de los enlaces C–C múltiples de acetilendicarboxilato de dimetilo y cetonas α,β -insaturadas en los enlaces O–H de **3**, de acuerdo con nuestra hipótesis inicial (Esquemas 1.10–1.12).

El tratamiento de suspensiones de **3**, en tolueno, con 1.2 mol de alquino por mol de iridio, a 120 °C, durante 24 h conduce al derivado mononuclear $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-O},O\text{-}[\text{OC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHC}(\text{OMe})\text{O}]\}$ (**4**). Su formación podría racionalizarse a través del intermedio mononuclear pentacoordinado $\text{Ir}(\text{OH})\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2$ (**A**),

que debería generarse a la temperatura de la reacción. Así, la coordinación posterior del triple enlace C–C del alquino al centro insaturado de iridio podría generar la especie saturada $\text{Ir}(\text{OH})[\eta^2\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})\equiv\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]\{\kappa^2\text{-C},\text{N-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2$ (**B**), que evolucionaría al complejo **4** mediante la adición *anti* del enlace O–H al triple enlace C–C del alquino y la coordinación monodentada de uno de los sustituyentes carboxilato de este último al centro metálico (Esquema 1.10). El complejo **4** se aisló como un sólido rojo oscuro con un rendimiento del 41%, después de su purificación por cromatografía en columna de gel de sílice.

Esquema 1.10. Preparación del complejo **4**



El complejo **4** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.3) confirma la inusual inserción y la formación del ligando β -dicetonato asimétrico, que contiene un sustituyente dador de electrones en uno de los grupos carbonilo y un sustituyente electroceptor en el otro. La geometría alrededor del centro metálico es la octaédrica esperada con los grupos isoquinolina situados mutuamente *trans* ($\text{N}(1)\text{--Ir--N}(2) = 176.39(15)^\circ$) y los átomos de oxígeno del ligando β -dicetonato dispuestos *trans* a los átomos de carbono metalados ($\text{O}(1)\text{--Ir--C}(16) = 175.40(16)^\circ$ y $\text{O}(2)\text{--Ir--C}(1) = 174.75(15)^\circ$). Los sustituyentes del ligando β -dicetonato tienen una fuerte influencia en la estructura electrónica del metaladiheterociclo resultante de su coordinación, que se revela por las longitudes de los enlaces C–C y C–O. El grupo carboxilato aceptor de electrones en el átomo C(31) favorece el doble enlace C=C con respecto al doble enlace C=O, mientras que el grupo metoxi electrodador en el átomo C(35) hace lo contrario. Así, la distancia C(35)–C(34) es aproximadamente 0.05 Å más larga que la longitud del enlace C(31)–C(34) (1.423(6) frente a 1.370(6) Å), mientras que la distancia C(35)–O(1) es aproximadamente 0.04 Å más corta que la longitud del enlace C(31)–O(2) (1.246(5) frente a 1.281(5) Å). Esta asimetría en el quelato *O,O* explica la disimilitud en las longitudes de los enlaces Ir–O: 2.183(3) (Ir–O(1)) frente a 2.152(3) (Ir–O(2)) Å. En concordancia con la asimetría de la molécula, su espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en diclorometano- d_2 muestra dos singletes a 147.9 y 150.1 ppm, correspondientes a los átomos de carbono metalados no equivalentes, y tres resonancias debidas a grupos carbonilo a 170.9, 169.2 y 166.3 ppm.

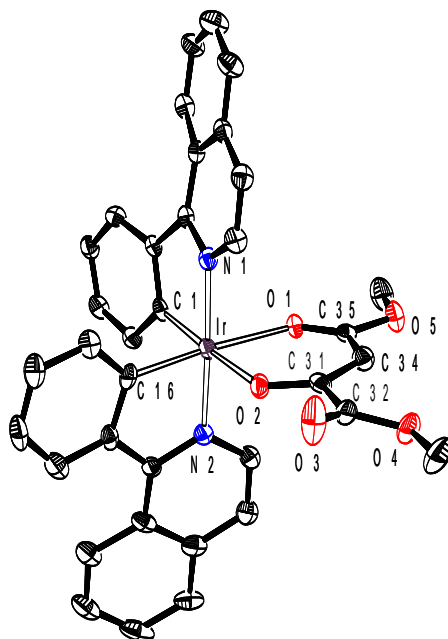
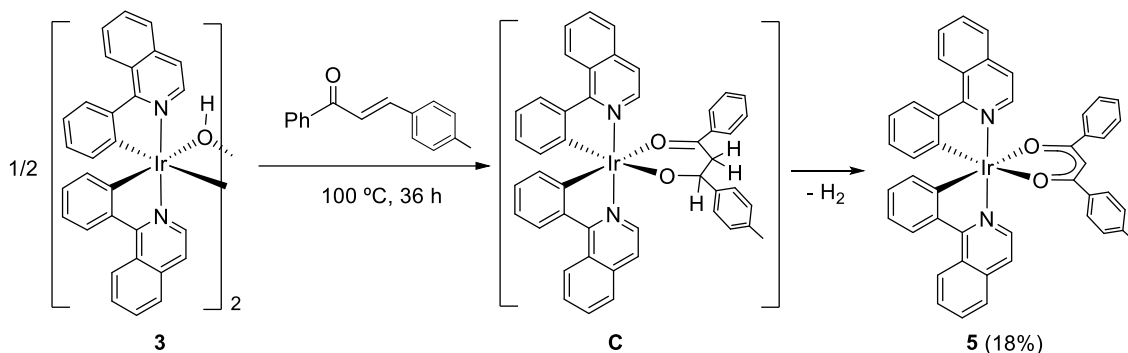


Figura 1.3. Diagrama molecular del complejo **4**, con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 1.976(4), Ir–C(16) = 1.966(4), Ir–N(1) = 2.033(4), Ir–N(2) = 2.027(4), Ir–O(1) = 2.183(3), Ir–O(2) = 2.152(3), O(1)–C(35) = 1.246(5), O(2)–C(31) = 1.281(5), C(31)–C(34) = 1.370(6), C(34)–C(35) = 1.423(6); N(1)–Ir–N(2) = 176.39(15), O(1)–Ir–C(16) = 175.40(16), O(2)–Ir–C(1) = 174.75(15).

El doble enlace C–C de las cetonas α,β -insaturadas también se inserta en el enlace O–H del grupo hidróxido del monómero **A** (Esquema 1.11). La inserción debería dar inicialmente intermedios **C**, con ligandos dihidro- β -dicetonato, que resultan de la adición regioselectiva del átomo de hidrógeno al carbono C_α y del átomo de oxígeno al carbono C_β . Estos grupos dihidro- β -dicetonato podrían eliminar rápidamente hidrógeno molecular para formar los ligandos β -dicetonato asimétricos. La aromatización del quelato *O,O* en las condiciones de reacción parece ser la fuerza impulsora de la eliminación.³⁶ Como prueba de concepto de este interesante proceso, observamos que la agitación del dímero **3** en 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona, a 100 °C, durante 36 h conduce al derivado $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}C,N\text{-}[C_6H_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-}O,O\text{-}[OC(C_6H_5)CHC(p\text{-}C_6H_4Me)O]\}$ (**5**). Este complejo con sustituyentes fenilo y *p*-tolilo en los grupos carbonilo se aisló como un sólido rojo

oscuro, en un bajo rendimiento del 18%, después de un laborioso proceso de purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice, durante el cual sufre una descomposición parcial.

Esquema 1.11. Preparación del complejo **5**



El complejo **5** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.4) confirma la formación del ligando β -dicetonato asimétrico. La geometría alrededor del centro metálico se asemeja a la del complejo **4**, con un ángulo N(1)–Ir–N(2) de $174.06(9)^\circ$ y ángulos O–Ir–C de $170.63(9)^\circ$ (O(1)–Ir–C(16)) y $172.61(9)^\circ$ (O(2)–Ir–C(1)). El espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en diclorometano- d_2 muestra una resonancia singlete a 147.3 ppm para ambos átomos de carbono metalados no equivalentes, mientras que las señales correspondientes a los átomos de carbono carbonílicos del grupo β -dicetonato se observan a 180.1 y 179.9 ppm.

La metil vinil cetona muestra un comportamiento dual. De una parte, se comporta como la 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona, experimentando la inserción *anti*-Markovnikov del doble enlace C=C en el enlace O–H del monómero **A** para generar un intermedio análogo a **C**, que libera hidrógeno molecular. De otra, sufre la condensación de dos moléculas y la eliminación de etileno, para dar hex-5-en-2,4-diona. El proceso de

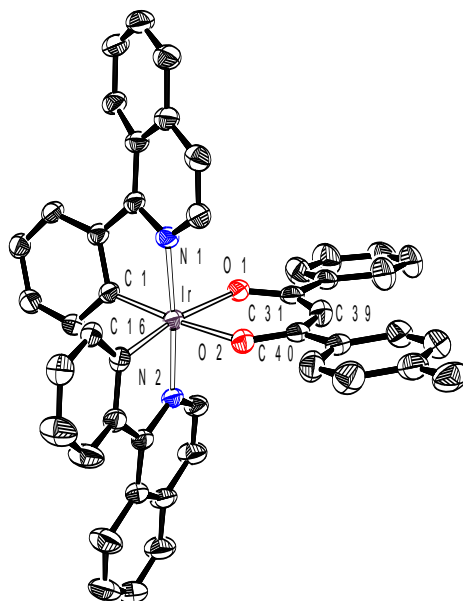
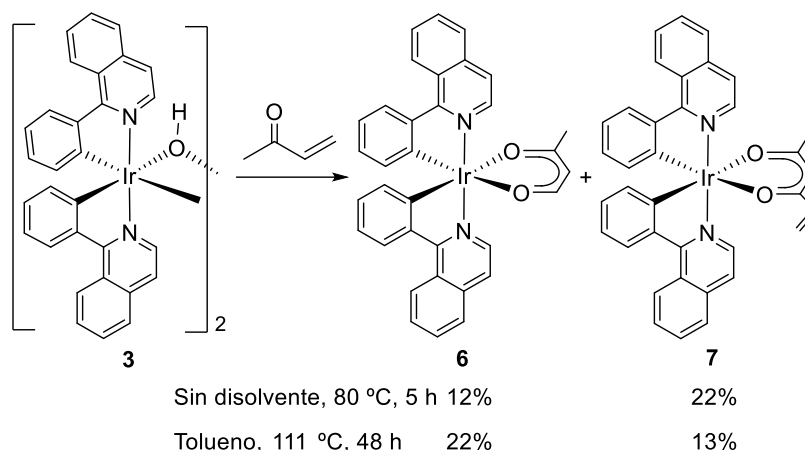


Figura 1.4. Diagrama molecular del complejo **5**, con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 1.986(3), Ir–C(16) = 1.982(4), Ir–N(1) = 2.038(2), Ir–N(2) = 2.026(2), Ir–O(1) = 2.1555(18), Ir–O(2) = 2.124(2), O(1)–C(31) = 1.279(3), O(2)–C(40) = 1.276(3), C(31)–C(39) = 1.388(4), C(39)–C(40) = 1.387(4); N(1)–Ir1–N(2) = 174.06(9), O(1)–Ir–C(16) = 170.63(9), O(2)–Ir–C(1) = 172.61(9).

condensación-eliminación implica la desprotonación del grupo metilo de una de ellas, por los ligandos hidroxilo del precursor, y la sustitución nucleofílica del grupo vinilo de la otra por el carbanión generado. Como consecuencia de esta dualidad, la agitación de **3** en metil vinil cetona como disolvente, a 80 °C, durante 5 h da una mezcla de los complejos $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui]}\}_2\{\kappa^2\text{-O},O\text{-[OC(Me)CHCHO]}\}$ (**6**), procedente del proceso de inserción-deshidrogenación, e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui]}\}_2\{\kappa^2\text{-O},O\text{-[OC(Me)CHC(CH=CH}_2\text{)O]}\}$ (**7**), fruto de la desprotonación de la dicetona asimétrica y la coordinación del β -dicetonato resultante al centro de iridio. El uso de tolueno como disolvente provoca la disminución de la cantidad que se forma de **7** y un aumento en la de **6**, aunque se requieren tiempos de reacción más largos (Esquema 1.12). Los complejos **6** y **7** se separaron y purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se aislaron como sólidos rojos puros.

Esquema 1.12. Reacciones de **3** con metil vinil cetona

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **6**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente apoyan firmemente la formación de su inusual grupo quelato O,O' monosustituido. En el espectro RMN de ^1H , las señales características de este último son dos dobletes ($^3J_{\text{H-H}} = 4.7 \text{ Hz}$) a 7.90 y 5.20 ppm, correspondientes a los átomos de hidrógeno OCH- y CH- , respectivamente, y un singlete a 1.82 ppm debido al grupo metilo. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las resonancias asignadas a los grupos carbonilo y al átomo de carbono central del ligando β -dicetonato son tres singletes a 186.4, 175.0 y 103.1. Ambos átomos de carbono metalados no equivalentes dan lugar a un singlete a 151.9 ppm. El complejo **7** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.5 presenta una vista de la molécula. La coordinación alrededor del átomo de iridio es similar a la de **4** y **5**, con un ángulo $\text{N}(1)\text{-Ir-N}(2)$ de $174.1(3)^\circ$ y ángulos O-Ir-C de $176.5(3)^\circ$ ($\text{O}(1)\text{-Ir-C}(1)$) y $174.2(3)^\circ$ ($\text{O}(2)\text{-Ir-C}(16)$). De acuerdo con la presencia de un sustituyente vinilo en el ligando β -dicetonato, el espectro RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente contiene tres resonancias olefínicas a 6.14, 5.67 y 5.15 ppm, que se correlacionan con señales a 140.3 y 118.0 ppm en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En este último, las resonancias correspondientes a los átomos de

carbono metalados aparecen a 126.9 y 154.3 ppm, mientras que las correspondientes a los átomos de carbono carbonílico se observan a 169.1 y 164.1 ppm.

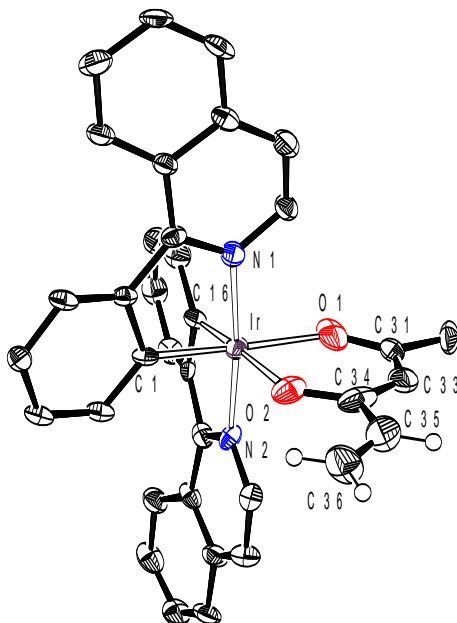


Figura 1.5. Diagrama molecular del complejo **7**, con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.006(9), Ir–C(16) = 1.959(10), Ir–N(1) = 2.040(7), Ir–N(2) = 2.029(7), Ir–O(1) = 2.131(8), Ir–O(2) = 2.126(7), O(1)–C(31) = 1.308(12), O(2)–C(34) = 1.333(13), C(31)–C(33) = 1.388(4), C(33)–C(34) = 1.387(4), C(34)–C(35) = 1.429(17), C(35)–C(36) = 1.233(17); N(1)–Ir1–N(2) = 174.1(3), O(1)–Ir–C(1) = 176.5(3), O(2)–Ir–C(16) = 174.2(3).

1.2.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos β -dicetonato asimétricos

La Figura AI.2 exhibe los espectros de absorción UV-vis de las disoluciones 1×10^{-4} M, en 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF), de los complejos **4–7**, mientras que las Tablas 1.1 y AI.1–AI.4 recogen una selección de las bandas de absorción junto con las transiciones que las generan. Estas últimas se han asignado con la ayuda de cálculos DFT

dependientes del tiempo (B3LYPGD3//SDD(f)6-31G**), considerando tetrahidrofurano como disolvente. Las Figuras AI.4–AI.7 ofrecen vistas de los orbitales moleculares. Por su parte, las Tablas AI.10–AI.13 recogen la cuantificación de sus distribuciones. Es de señalar que el HOMO está situado sobre el centro metálico ($\approx 44\%$), los grupos fenilo metalados (49–52%), y los grupos β -dicetonato (4–7%). Por el contrario, el LUMO está principalmente deslocalizado en los grupos isoquinolina.

Tabla 1.1. Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **4–7** en MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF

λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición
Complejo 4					
292	40850	282	0.0686	HOMO-9 \rightarrow LUMO+2 (43%) HOMO-9 \rightarrow LUMO (31%)	$3b' \rightarrow 3b' + 3b$
342	24360	334	0.1683	HOMO-4 \rightarrow LUMO (76%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
404	9860	416	0.0648	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (59%)	$\text{Ir} + 3b' \rightarrow 3b$
474	7190	502 (S_1)	0.0792	HOMO \rightarrow LUMO (97%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
584	900	576 (T_1)	0	HOMO \rightarrow LUMO (61%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
Complejo 5					
298	9730	294	0.0569	HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 (37%) HOMO-6 \rightarrow LUMO+2 (29%)	$3b + 3b' \rightarrow 3b$
324	7050	320	0.2156	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (49%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b'$
384	3500	390	0.0632	HOMO-2 \rightarrow LUMO (61%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
482	1430	511 (S_1)	0.0766	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
588	230	578 (T_1)	0	HOMO \rightarrow LUMO (66%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
Complejo 6					
294	16180	277	0.0587	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (40%)	$3b + 3b' \rightarrow 3b$
340	10310	334	0.1554	HOMO-4 \rightarrow LUMO (80%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
380	5250	388	0.1238	HOMO-2 \rightarrow LUMO (80%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
480	2840	504 (S_1)	0.0817	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
570	490	576 (T_1)	0	HOMO \rightarrow LUMO (63%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
Complejo 7					
294	12880	278	0.1809	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2 (43%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (32%)	$3b \rightarrow 3b + 3b'$
340	7560	335	0.1303	HOMO-4 \rightarrow LUMO (84%)	$\text{Ir} + 3b' \rightarrow 3b$
394	3780	391	0.118	HOMO-2 \rightarrow LUMO (80%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
482	2400	507 (S_1)	0.0792	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$
600	350	577 (T_1)	0	HOMO \rightarrow LUMO (65%)	$\text{Ir} + 3b \rightarrow 3b$

Los espectros presentan los perfiles típicos de las especies de iridio(III) hexacoordinadas, conteniendo bandas de absorción distribuidas en las tres zonas de energías usuales: <300, 320–520 y >550 nm. Las absorciones de mayor energía se deben a transiciones intra- e interligando $^1\pi-\pi^*$. Aquellas situadas en la región de energía moderada corresponden a transiciones, permitidas por espín, que implican transferencias de carga del metal a los heterociclos (MLCT), combinadas con transiciones isoquinolina-isoquinolina y β -dicetonato-isoquinolina. Las absorciones muy débiles, que aparecen en la zona de menor energía, más allá de 550 nm, se atribuyen a transiciones $^3\text{MLCT}$, formalmente prohibidas por espín, que son consecuencia del gran acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de iridio, con alguna contribución de transiciones $^3\pi-\pi^*$.

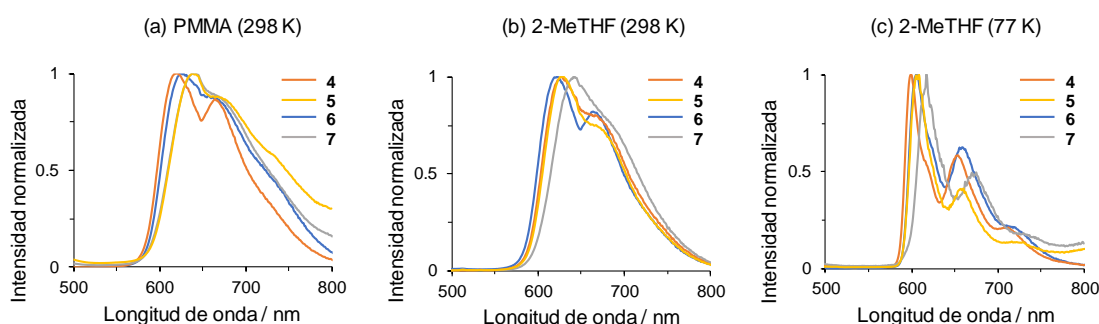
El comportamiento electroquímico de los complejos **4–7** se estudió mediante voltametría cíclica, con el fin de obtener información experimental adicional sobre los orbitales frontera. Los potenciales de oxidación y reducción se midieron bajo argón, en diclorometano o acetonitrilo, y se referenciaron frente al par Fc/Fc^+ . La figura AI.15 reúne los voltamogramas, mientras que la Tabla 1.2 recopila los potenciales. Esta tabla incluye también la energía del HOMO de los complejos, estimada a partir de los respectivos potenciales de oxidación, y la energía de los LUMO, calculada a partir de los gaps ópticos obtenidos del inicio de los espectros de emisión,^{26a,37} además de los valores obtenidos mediante cálculos DFT. Los cuatro complejos presentan una oxidación Ir(III)/Ir(IV) reversible, entre 0.26 y 0.51 V, y dos reducciones irreversibles, entre –2.12 y –2.60 V, características de los ligandos isoquinolina en este tipo de compuestos.^{8b,13j,38}

Tabla 1.2. Datos electroquímicos y energías de los orbitales moleculares para los complejos **4–7**

Complejo	$E^{\text{ox}}_{1/2}$ (V)	E^{red} (V)	obs (eV)			calcd (eV)		
			HOMO ^a	E_{00} ^b	LUMO ^c	HOMO ^d	LUMO ^d	HLG ^{d,e}
4	0.51 ^f	-2.12, -2.24 ^f	-5.31	2.10	-3.21	-5.05	-1.87	3.18
5	0.34 ^g	-2.29, -2.49 ^g	-5.14	2.10	-3.04	-4.96	-1.83	3.13
6	0.43 ^g	-2.13, -2.35 ^f	-5.23	2.13	-3.10	-5.01	-1.84	3.17
7	0.26 ^f	-2.32, -2.60 ^g	-5.06	2.08	-2.98	-4.98	-1.82	3.16

^aHOMO = $-[E^{\text{ox}}$ vs Fc/Fc⁺ + 4.8] eV. ^b E_{00} = inicio de la emisión en MeTHF a 77 K. ^cLUMO = HOMO + E_{00} . ^dValores calculados mediante DFT. ^eHLG = LUMO – HOMO. ^fMedido en disoluciones de acetonitrilo vs Fc/Fc⁺. ^gMedido en disoluciones de diclorometano vs Fc/Fc⁺.

Los complejos **4–7** son emisores fosforescentes en la región del rojo (599–672 nm), bajo fotoexcitación, en films de poli(metilmetacrilato) (PMMA), dopados al 5% en peso, a temperatura ambiente y en MeTHF, a temperatura ambiente y a 77 K (Figuras 1.6 y AI.17–AI.28). La Tabla 1.3 recoge las longitudes de onda de emisión calculadas y experimentales, los tiempos de vida observados (τ), los rendimientos cuánticos (ϕ) y las constantes de velocidad radiativas (k_r) y no radiativas (k_{nr}).

**Figura 1.6.** Espectros de emisión de los complejos **4–7**.

Los sustituyentes de los grupos carbonilo de los ligandos β -dicetonato ejercen una influencia mínima en el color de la emisión. Así, los espectros de los cuatro compuestos son similares. Este hecho es consistente con la escasa diferencia existente en los gaps

HOMO-LUMO calculados mediante DFT (3.13–3.18 eV). Por el contrario, los grupos de Ziessel-Castellano³⁹ y Doucet-Guerchais⁴⁰ han observado que la incorporación de un fragmento poliaromático al ligando β -dicetonato de complejos 2-fenilpiridina relacionados tiene una influencia drástica en las propiedades fotofísicas de los derivados de iridio resultantes. Los espectros de emisión, particularmente en MeTHF a 77 K, presentan estructuras vibrónicas. Esto es consistente con la emisión desde estados excitados triplete, resultado de la combinación de estados originados por transiciones

Tabla 1.3. Datos de emisión para los complejos 4–7

calcd λ_{em}^a (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	ϕ^b	k_r^b (s ⁻¹)	k_{nr}^b (s ⁻¹)	k_r/k_{nr}
Complejo 4								
638	PMMA (298)	619, 665	445	1.1	0.52	4.7×10^5	4.4×10^5	1.1
	MeTHF (298)	622, 667	445	1.4	0.62	4.4×10^5	2.7×10^5	1.6
	MeTHF (77)	599, 653, 712 (h)	445	2.5				
Complejo 5								
644	PMMA (298)	638, 670	445	1.0	0.32	3.2×10^5	6.8×10^5	0.5
	MeTHF (298)	628, 668	445	0.8	0.35	4.4×10^5	8.1×10^5	0.5
	MeTHF (77)	608, 658, 723 (h)	445	2.4				
Complejo 6								
641	PMMA (298)	626, 669	480	0.9	0.50	5.6×10^5	5.6×10^5	1.0
	MeTHF (298)	627, 668	460	1.2	0.52	4.3×10^5	4.0×10^5	1.1
	MeTHF (77)	605, 659, 719 (h)	460	2.5				
Complejo 7								
644	PMMA (298)	642, 672	445	0.9	0.31	3.4×10^5	7.6×10^5	0.4
	MeTHF (298)	641	445	1.3	0.35	2.7×10^5	5.0×10^5	0.5
	MeTHF (77)	617, 672, 733 (h)	445	2.1				

^aObtenido a partir de cálculos TD-DFT en THF, a 298 K, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T₁ y S₀. ^bCalculado de acuerdo a $k_r = \phi/\tau$ y $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$.

$^3\pi-\pi^*$, centradas en los ligandos, con estados $^3\text{MLCT}$, que involucran transferencias de carga metal-ligando.^{23a,b,26a,28,41} Dado que las emisiones se pueden atribuir a estados excitados T_1 , existe una buena concordancia entre las longitudes de onda experimentales y las calculadas mediante la estimación de la diferencia de energía entre los estados optimizados T_1 y S_0 , en tetrahidrofurano. Los tiempos de vida observados son cortos, situándose entre 0.8–2.5 μs . A diferencia del color de la emisión, los rendimientos cuánticos dependen de los sustituyentes presentes en los grupos carbonilo del quelato O,O . Los cuatro complejos son emisores más eficientes, tanto en películas de PMMA como en disoluciones de MeTHF ($\phi = 0.31\text{--}0.62$), que el compuesto previamente reportado $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}C,N\text{-}[\text{C}_5\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-}O,O\text{-}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]\}$, con el clásico ligando acetilacetonato simétrico ($\phi = 0.2$).^{8a-c} Son particularmente notables los rendimientos cuánticos del complejo **4**, que posee un grupo carboxilato electroaceptor y un grupo metoxi electrodador como sustituyentes del ligando β -dicetonato ($\phi = 0.62$ en MeTHF y $\phi = 0.52$ en film de PMMA al 5%), y los del complejo **6**, que solo lleva un sustituyente metilo ($\phi = 0.52$ en MeTHF y $\phi = 0.50$ en film de PMMA al 5%). La sustitución de los grupos carboxilato y metoxi en los grupos carbonilo de **4** por grupos fenilo y *p*-tolilo para dar **5** provoca el aumento de la constante no radiativa a la vez que disminuye la radiativa. Un efecto similar se observa cuando el grupo carbonilo no sustituido de **6** se funcionaliza con un sustituyente vinilo para generar **7**. De acuerdo con lo anterior, la relación entre las constantes de velocidad radiativa y no radiativa para los complejos **4** y **6** (1.6–1.0) es mayor que para los complejos **5** y **7** (0.4–0.5).

1.3. Preparación y propiedades fotofísicas de complejos heterolépticos [4t+5t'] con el ligando 2,6-di(2-piridil)fenilo

El HOMO de los emisores [4t+5t'] se distribuye en el metal y los ligandos pincer, mientras que el LUMO está centrado predominantemente en los orbitales π^* de uno de los ligandos pincer.^{23,28} Como consecuencia, la naturaleza y los sustituyentes del grupo 5t' influyen significativamente en la separación HOMO-LUMO y en las propiedades fotofísicas de estos emisores. Además, es bien conocido que la sustitución de los ligandos ortometalados 2-fenilpiridina por 2-(*o*-tolil)piridina en los emisores homolépticos Ir{ κ^2 -C,N-[C₆H₃R-py]}₃ produce un desplazamiento de la emisión hacia el rojo, a la vez que modifica la eficiencia del emisor.⁴² Estos precedentes y el interés de nuestro grupo de investigación en las propiedades de los emisores estabilizados con ligandos de tipo 2-piridil-azolato,^{28,43} nos inspiraron para reemplazar el ligando 5t' de los complejos **I.22** del Esquema 1.7 por dpyb y dpyMeb y analizar de forma comparativa las propiedades fotofísicas de los nuevos emisores. El primer reto era por tanto encontrar un procedimiento para coordinar el ligando dpyb de modo pincer a un centro de iridio(III). Este apartado revela el procedimiento desarrollado y muestra un método para preparar emisores [4t+5t'] estabilizados por grupos de tipo 2-piridil-azolato, que tienen el ligando dpyb como componente 5t' de la estructura. Además, muestra la síntesis de los análogos con el ligando dimetilado dpyMeb y las propiedades fotofísicas de ambas familias.

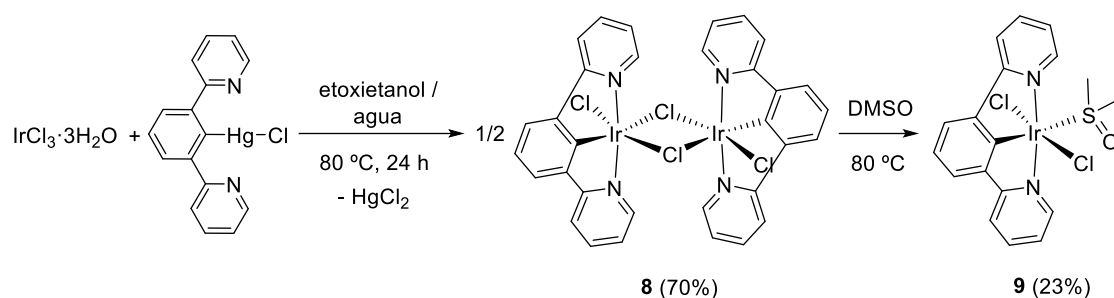
1.3.1. Coordinación pincer del ligando dpyb a iridio(III)

Williams parece ser de la opinión de que el ion central decide la reactividad de la dipiridina dpybH y por tanto el modo de coordinación del ligando dpyb. Mientras que rutenio(II), osmio(II) y platino(II) favorecen la coordinación de tipo pincer-N,C,N, iridio(III), rodio(III) y paladio(II) promueven la coordinación bidentada κ^2 -C,N.^{20b}

Aunque la activación C–H de las posiciones 4 y 6 del anillo fenilo está cinéticamente favorecida por razones estéricas, respecto a la activación de la posición 2, no existe una preferencia termodinámica clara por la coordinación bidentada, respecto a la forma pincer. Como consecuencia, la naturaleza del compuesto formado depende enormemente de la reacción particular que se lleva a cabo; esto es, para un ion determinado, se pueden obtener diferentes tipos de complejos. En este contexto, Cárdenas y Echavarren han observado que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ promueve la doble activación del anillo fenilo, mientras que $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ solo experimenta la coordinación de los grupos piridilo.⁴⁴ Por su parte, Soro, Stoccoro, Manassero y colaboradores han puesto de manifiesto que el tratamiento de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, con el reactivo organomercurial $\text{Hg}(\text{dpyb})\text{Cl}$ y LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), en etanol conduce a los complejos $\text{Pd}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}\text{X}$ que presentan una coordinación tipo pincer- N,C,N del ligando dpyb.⁴⁵

Nos inspiramos en el trabajo de Soro, Stoccoro, Manassero y colaboradores para abordar el desafío de coordinar el ligando dpyb a iridio(III), en forma de pincer- N,C,N . En primer lugar, intentamos la reacción de transmetalación desde el derivado organomercurial a $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con el fin de obtener un dímero similar al de Williams con dpyMeb. El tratamiento de 1.0 equiv de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con 1.2 equiv de $\text{Hg}(\text{dpyb})\text{Cl}$, en 2-etoxietanol/agua (3:1), a 80 °C, durante 24 h genera un sólido naranja que corresponde al complejo dinuclear deseado $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}]_2$ (**8**), de acuerdo con su análisis elemental de C,N,H (Esquema 1.13). Aunque este dímero se obtiene con alto rendimiento (70%), es extremadamente insoluble en los disolventes orgánicos habituales. Solo pudimos disolverlo en dimetilsulfóxido, a 80 °C. Bajo estas condiciones, se forma la especie mononuclear $\text{IrCl}_2\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}\{\kappa^1\text{-}S\text{-}[\text{DMSO}]\}$ (**9**), pero desafortunadamente la mayor parte del dímero se descompone dando productos no identificados.

Esquema 1.13. Preparación de los complejos **8** y **9**



El complejo **9** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 23% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.7) demuestra la coordinación tipo pincer del ligando dpyb. El poliedro alrededor del centro de iridio(III) se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos cloruro mutuamente *trans* ($\text{Cl}(1)\text{--Ir--Cl}(2) = 178.99(2)^\circ$). El plano perpendicular está formado

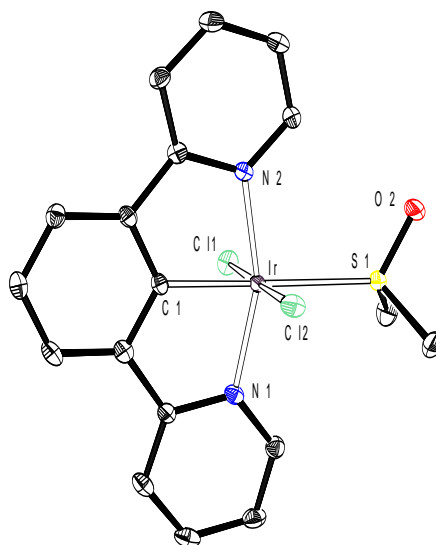
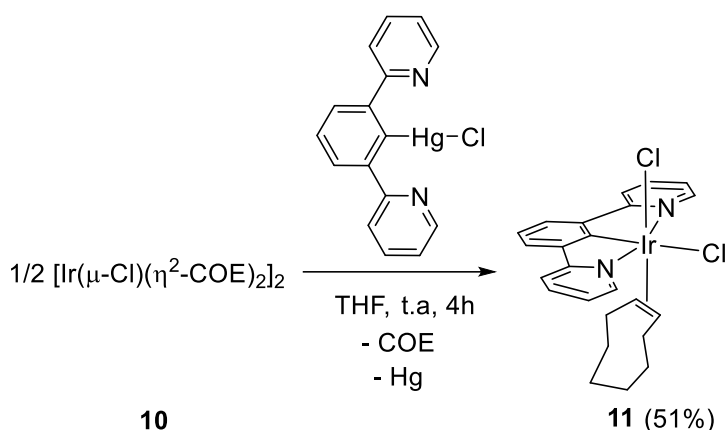


Figura 1.7. Diagrama molecular del complejo **9** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: $\text{Ir--C}(1) = 1.952(2)$, $\text{Ir--N}(1) = 2.0873(19)$, $\text{Ir--N}(2) = 2.0772(19)$, $\text{Ir--Cl}(1) = 2.3605(6)$, $\text{Ir--Cl}(2) = 2.3533(6)$, $\text{Ir--S}(1) = 2.4380(6)$, $\text{S}(1)\text{--O}(2) = 1.4920(18)$; $\text{N}(1)\text{--Ir--N}(2) = 159.05(8)$, $\text{N}(1)\text{--Ir--C}(1) = 79.50(9)$, $\text{N}(2)\text{--Ir--C}(1) = 79.55(9)$, $\text{Cl}(1)\text{--Ir--Cl}(2) = 178.99(2)$, $\text{C}(1)\text{--Ir--S}(1) = 177.94(7)$.

por el ligando pincer-*N,C,N*, que actúa con ángulos N(1)–Ir–N(2), N(1)–Ir–C(1) y N(2)–Ir–C(1) de 159.05(8), 79.50(9) y 79.55(9)°, respectivamente, y la molécula de dimetilsulfóxido coordinada por el átomo de azufre y dispuesta *trans* al átomo de carbono metalado (S(1)–Ir–C(1) = 177.94(7)°). De acuerdo con la coordinación del ligando DMSO a través del átomo de azufre,⁴⁶ el espectro IR del compuesto contiene una banda $\nu(\text{S–O})$ a 1011 cm⁻¹, que es consistente con la longitud de enlace S(1)–O(2) de 1.4920(18) Å. La distancia del enlace entre el centro metálico y el átomo de carbono metalado es 1.952(2) Å (Ir–C(1)). Otra característica distintiva del complejo **9** es una señal a 165.2 ppm, correspondiente a dicho átomo de carbono, en el espectro RMN de ¹³C{¹H}, en DMSO-*d*₆.

Los complejos **8** y **9** demuestran que el ligando dpyb también puede coordinarse de modo pincer a centros de iridio(III). Sin embargo, la insolubilidad del dímero **8** limita significativamente su uso como precursor sintético de emisores [4t+5t']. En este punto, recordamos que el dímero [Ir(μ-Cl)(η²-COE)₂]₂ (COE = cicloocteno, **10**) es una alternativa frecuente, al uso de IrCl₃·3H₂O, en los procedimientos de preparación de complejos dinucleares homolépticos [Ir(μ-Cl)(3b)₂]₂ y heterolépticos [Ir(μ-Cl)(3b)(3b')]₂,^{11a,12c,47} que son la entrada habitual a los emisores de iridio(III) tris(bidentados). El éxito de estos procedimientos nos animó a intentar la transmetalación al centro de iridio(I) del dímero **10**. La adición de 1.0 equiv del compuesto organomercurial Hg(dpyp)Cl a 0.5 equiv del dímero, en tetrahidrofurano, a temperatura ambiente condujo al derivado de iridio(III) IrCl₂{κ³-*N,C,N*-[dpyp]}(η²-COE) (**11**), como resultado de la ruptura de los puentes cloruro de **10** y la transferencia de los ligandos dpyb y cloruro del centro de mercurio al de iridio (Esquema 1.14). El proceso implica la oxidación de iridio(I) a iridio(III) y la reducción de mercurio(II) a mercurio(0).

Esquema 1.14. Preparación del complejo **11**

El complejo **11** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 51% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.8 presenta una vista de la estructura, que es una nueva evidencia de que la coordinación tipo pincer del ligando dpyb al ion iridio(III) es posible. El poliedro de coordinación alrededor del centro de iridio es el octaedro esperado para un ion central d^6 hexacoordinado. El ligando N,C,N se une al centro metálico de forma *mer*, con ángulos N(1)–Ir–N(2), N(1)–Ir–C(1) y N(2)–Ir–C(1) de 157.7(5), 79.3(7) y 80.6(7)°, respectivamente. El grupo fenilo está dispuesto *trans* a uno de los ligandos cloruro (C(1)–Ir–Cl(2) = 175.5(5)°), que se encuentran mutuamente *cis* (Cl(1)–Ir–Cl(2) = 87.37(14)°) a diferencia de lo observado en el complejo **9**. El otro ligando cloruro se sitúa *trans* a la olefina, que se coordina de manera simétrica (Ir–C(17) = Ir–C(18) = 2.243(18) Å). La coordinación aumenta la longitud del enlace C(17)–C(18) hasta 1.40(2) Å. La distancia entre el centro metálico y el átomo metalado del grupo arilo de 1.932(16) Å (Ir–C(1)) es comparable con la encontrada en **9**. Los átomos de carbono coordinados dan lugar a señales a 166.9 (C(1)) y 89.8 (C(17) y C(18)) ppm en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente.

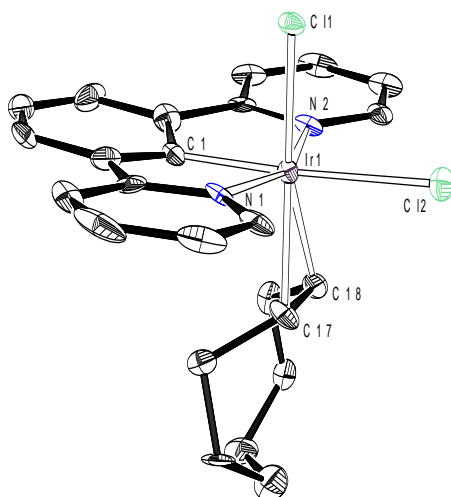


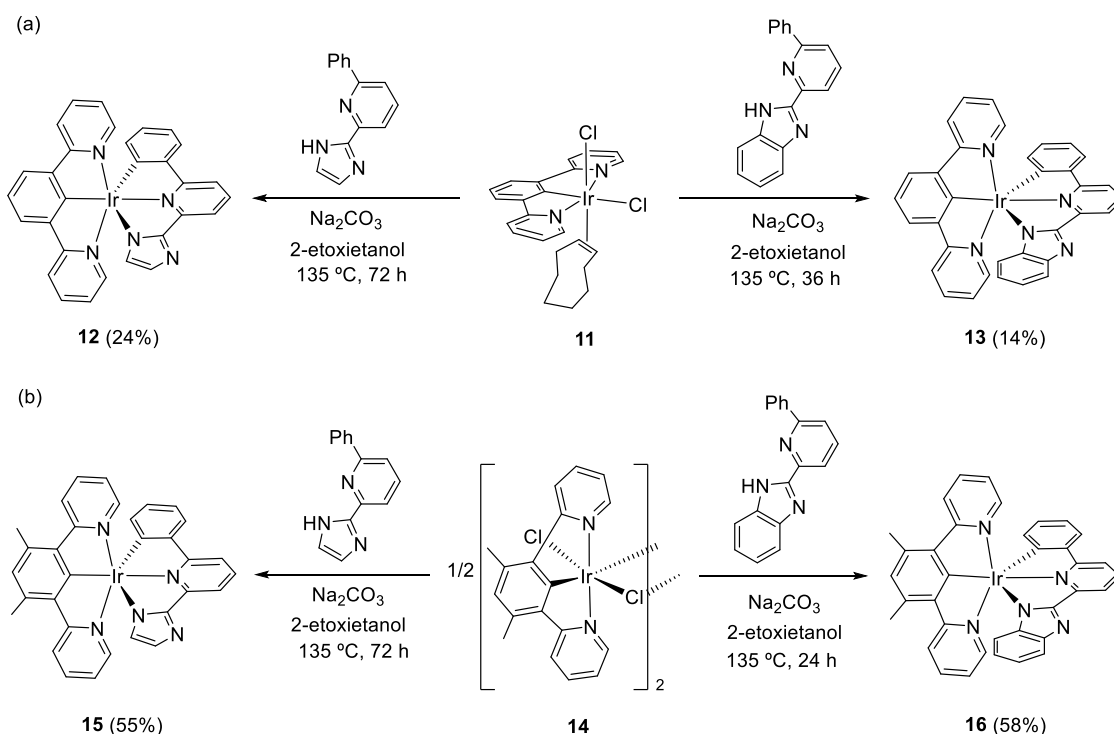
Figura 1.8. Diagrama molecular del complejo **11** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 1.932(16), Ir–N(1) = 2.082(13), Ir–N(2) = 2.068(13), Ir–Cl(1) = 2.376(4), Ir–Cl(2) = 2.491(4), Ir–C(17) = 2.243(18), Ir–C(18) = 2.243(18), C(17)–C(18) = 1.40(2); N(1)–Ir–N(2) = 157.7(5), N(1)–Ir–C(1) = 79.3(7), N(2)–Ir–C(1) = 80.6(7), C(1)–Ir–Cl(2) = 175.5(5), Cl(1)–Ir–Cl(2) = 87.37(14).

1.3.2. Preparación de los emisores [4t+5t']

El complejo **11** es un precursor eficiente, para preparar emisores [4t+5t'], a diferencia de **8** y **9**. Su tratamiento con 1.0 equiv de HNImpyC₆H₅ y 5.0 equiv de carbonato de sodio, en 2-etoxietanol, a 135 °C, durante 3 días conduce al compuesto deseado Ir{ κ^3 -C,N,N-[NImpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyb]} (**12**), que se aisló como un sólido amarillo con un 24% de rendimiento, después de la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice. Bajo las mismas condiciones, la reacción de **11** con HNBzimpyC₆H₅ proporciona el compuesto análogo Ir{ κ^3 -C,N,N-[NBzimpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyb]} (**13**) con un rendimiento del 14% (Esquema 1.15a). Los complejos equivalentes con dpyMeb, Ir{ κ^3 -C,N,N-[NImpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyMeb]} (**15**) e Ir{ κ^3 -C,N,N-[NBzimpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyMeb]} (**16**), se prepararon de manera similar mediante la reacción del dímero de Williams, [IrCl(μ -

Cl) $\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[dpyMeb]}\}_2$ (**14**), con HNImpyC₆H₅ y HNBzimpyC₆H₅, respectivamente, en presencia de carbonato de sodio. Los derivados **15** y **16** se obtuvieron con rendimientos más altos, 55–58%, que los compuestos **12** y **13**, también como sólidos amarillos (Esquema 1.15b).

Esquema 1.15. Preparación de los emisores [4t+5t'] **12**, **13**, **15** y **16**



La formación de los compuestos objetivo se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos X de monocristales de **15** y **16**. Las Figuras 1.9 y 1.10 muestran las respectivas estructuras. La coordinación de ambos ligandos pincer alrededor de cada centro de iridio da lugar a octaedros distorsionados con ángulos N(4)–Ir–N(5), C(21)–Ir–N(1) y C(1)–Ir–N(2) de 160.3(3), 176.0(3) y 155.8(3)° en **15** y 160.09(11), 177.70(13) y 156.22(13)° en **16**. Las longitudes de los enlaces Ir–C(21), entre el centro metálico y el carbono metalado del ligando 5t', de 1.931 (8) Å en **15** y 1.938 (3) Å en **16**

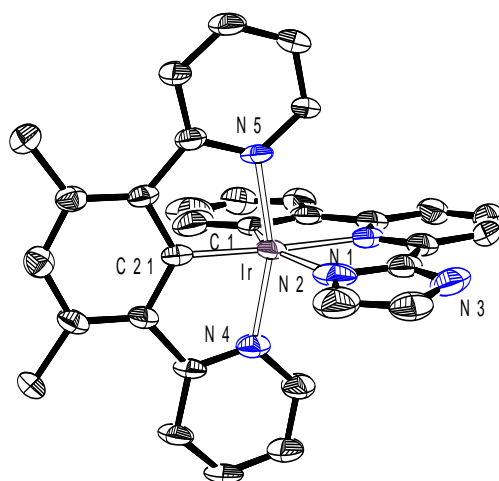


Figura 1.9. Diagrama molecular del complejo **15** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(21) = 1.931(8), Ir–N(4) = 2.048(6), Ir–N(5) = 2.042(6), Ir–C(1) = 2.043(10), Ir–N(1) = 2.065(7), Ir–N(2) = 2.116(8); C(1)–Ir–N(2) = 155.8(3), N(4)–Ir–N(5) = 160.3(3), N(1)–Ir–C(21) = 176.0(3).

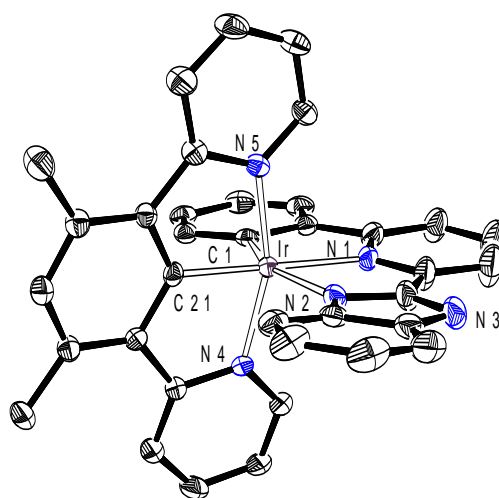


Figura 1.10. Diagrama molecular del complejo **16** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.023(3), Ir–N(1) = 2.075(3), Ir–N(2) = 2.134(3), Ir–C(21) = 1.938(3), Ir–N(4) = 2.038(3), Ir–N(5) = 2.045(3); C(1)–Ir–N(2) = 156.22(13), N(4)–Ir–N(5) = 160.09(11), N(1)–Ir–C(21) = 177.70(13).

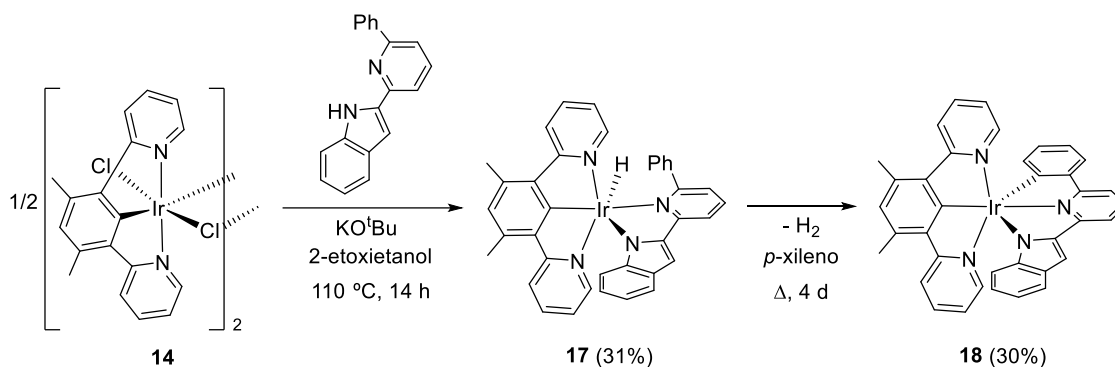
son similares a las de **9** y **11** y aproximadamente 0.1 Å más cortas que las distancias Ir–C(1), entre el centro metálico y el carbono metalado del ligando 4t, de 2.043(10) Å en

15 y 2.023(3) Å en **16**. En los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **12**, **13**, **15** y **16**, la resonancia correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando 5t' aparece entre 190 y 185 ppm, mientras que la debida al grupo 4t se observa entre 148 y 146 ppm.

También nos interesaba conocer la influencia del átomo de nitrógeno libre, del sustituyente heterocíclico, del anillo de piridina, del ligando 4t, en las propiedades fotofísicas de esta clase de emisores. Con tal fin, decidimos preparar un complejo análogo a **16**, que formalmente sería el resultado de reemplazar el grupo bencimidazolato del ligando NBzimpyC₆H₄ por un grupo indolato. Por esta razón decidimos usar el indol 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina (HIndpyC₆H₅) como precursor orgánico del ligando 4t. Para la preparación del nuevo complejo, diseñamos un procedimiento de síntesis similar al descrito para **16**. Sin embargo, la del emisor deseado resultó ser bastante más compleja que la de **16**, necesitando dos pasos y una base más fuerte que el carbonato como el *terc*-butóxido de potasio (Esquema 1.16). El tratamiento de 0.5 equiv de **14** con 1.0 equiv de HIndpyC₆H₅ y 2.5 equiv de KO^tBu en 2-etoxietanol, a 110 °C, durante 14 h conduce al derivado hidruro $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{IndpyC}_6\text{H}_5]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$ (**17**), que se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 31%. La presencia del ligando hidruro en el complejo está fuertemente respaldada por el espectro RMN de ^1H del sólido naranja, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente, que contiene un singlete a -25.62 ppm. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando dpyMeb aparece a 188.5 ppm. De acuerdo con la capacidad de los complejos hidruro, de los metales del grupo del platino, para promover la activación intramolecular de enlaces C(sp²)-H,⁴⁸ el calentamiento de disoluciones de **17** en *p*-xileno, a 140 °C, durante 4 días da lugar a la activación del enlace *orto*-CH del sustituyente fenilo, del ligando bidentado $\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{indpyC}_6\text{H}_5]$, y la liberación de hidrógeno molecular. Como resultado se forma el compuesto deseado $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{IndpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}$

[dpyMeb]} (**18**), que se aisló como un sólido naranja con un 30% de rendimiento, después de la purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna de gel de sílice.

Esquema 1.16. Preparación del complejo **18**



El complejo **18** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.11 ofrece una vista de la molécula y corrobora la formación de la estructura deseada. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico es un octaedro distorsionado semejante a los de **15** y **16**. En este caso, los ángulos entre los átomos dadores dispuestos mutuamente *trans* son 160.70(19)° (N(3)–Ir–N(4)), 175.3(2)° (C(32)–Ir–N(1)) y 155.5(2)° (C(1)–Ir–N(2)). Las longitudes de los enlaces iridio-arilo de 1.933(6) Å (Ir–C(32)) y 2.031(6) Å (Ir–C(1)) son comparables a las de **15** y **16**. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados aparecen a 190.4 (5t') y 147.8 (4t) ppm, desplazamientos químicos similares a los observados para las resonancias relacionadas de **12**, **13**, **15** y **16**.

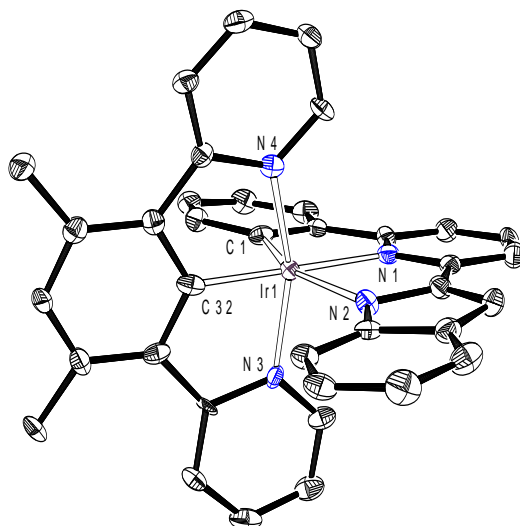


Figura 1.11. Diagrama molecular del complejo **18** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.031(6), Ir–N(1) = 2.078(5), Ir–N(2) = 2.122(5), Ir–N(4) = 2.037(5), Ir–C(32) = 1.933(6), Ir–N(3) = 2.038(5), Ir–N(4) = 2.037(5); C(1)–Ir–N(2) = 155.5(2), N(3)–Ir–N(4) = 160.70(19), N(1)–Ir–C(32) = 175.3(2).

1.3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los emisores [4t+5t']

Medimos los espectros UV-vis de los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18** en disoluciones 2.0×10^{-5} M, en MeTHF (Figura A.I.3). Como en el apartado anterior, estos espectros se analizaron con la ayuda de cálculos DFT, dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)6-31G**), que se realizaron considerando como disolvente tetrahidrofurano. Las Tablas 1.4 y AI.5–AI.9 contienen una selección de las absorciones observadas, las energías de excitación calculadas y las transiciones que generan las absorciones. Las Figuras AI.9–AI.13 ofrecen vistas de los orbitales moleculares, mientras que las Tablas AI.14–AI.18 contienen sus energías y la cuantificación de sus distribuciones. Es de señalar que en todos los casos el HOMO se extiende sobre el centro

Tabla 1.4. Absorciones UV-Vis seleccionadas para los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18** en MeTHF y energías de excitación verticales TD-DFT calculadas en THF

λ_{exp} (nm)	ϵ ($10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Carácter de la transición
Complejo 12					
276	40.0	276	0.1754	HOMO-6 \rightarrow LUMO (74%)	$5t' + 4t \rightarrow 5t'$
308	26.2	307	0.1206	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (70%)	$Ir + 5t' \rightarrow 4t$
418	12.3	422	0.1015	HOMO-1 \rightarrow LUMO (82%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
		424 (S_i)	0.0154	HOMO \rightarrow LUMO (96%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
500	2.6	482 (T_i)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (96%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
Complejo 13					
292	21.9	293	0.0793	HOMO-5 \rightarrow LUMO (78%)	$5t' + 4t \rightarrow 5t'$
352	20.5	348	0.2403	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (86%)	$Ir + 4t \rightarrow 4t$
400	11.8	397	0.1464	HOMO \rightarrow LUMO+2 (78%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
418	11.6	421	0.0801	HOMO-1 \rightarrow LUMO (72%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
		424 (S_i)	0.023	HOMO \rightarrow LUMO (84%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
494		481 (T_i)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (95%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
Complejo 15					
262	37.6	269	0.2803	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (52%)	$4t \rightarrow 4t$
				HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (25%)	$5t' \rightarrow 4t$
298	24.9	300	0.1431	HOMO-4 \rightarrow LUMO (73%)	$5t' + 4t \rightarrow 5t'$
396	8.4	396	0.1276	HOMO \rightarrow LUMO+1 (77%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
420	8.4	414	0.0267	HOMO \rightarrow LUMO (91%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
		418 (S_i)	0.0977	HOMO-1 \rightarrow LUMO (79%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
494	1.8	473 (T_i)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (95%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
Complejo 16					
272	22.4	273	0.1135	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (75%)	$5t' + 4t \rightarrow 5t'$
298	16.1	300	0.1085	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (82%)	$5t' + 4t \rightarrow 5t'$
396	6.7	395	0.1568	HOMO \rightarrow LUMO+2 (73%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
432	5.9	418 (S_i)	0.0848	HOMO-1 \rightarrow LUMO (79%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
492	1.3	472 (T_i)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO (95%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
Complejo 18					
272	46.1	272	0.1016	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (60%)	$4t \rightarrow 5t'$
				HOMO-3 \rightarrow LUMO+5 (15%)	$4t \rightarrow 5t'$
304	31.4	307	0.2163	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (74%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 4t$
410	19.1	416	0.2004	HOMO-1 \rightarrow LUMO (79%)	$Ir + 5t' + 4t \rightarrow 5t'$
472	6.2	456 (S_i)	0.0072	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
516	1.0	530 (T_i)	0	HOMO \rightarrow LUMO + 2 (39%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$
				HOMO \rightarrow LUMO + 3 (40%)	$Ir + 4t \rightarrow 5t'$

metálico (16–29%) y el ligando 4t (63–80%) y, en menor medida, sobre el ligando 5t' (4–8%). Por el contrario, el LUMO se extiende casi exclusivamente sobre el ligando 5t'

(96–97%). De acuerdo con otros emisores moleculares de iridio(III),^{23,25,28} se observan claramente tres regiones diferentes en los espectros (<300, 300–450 y >450 nm). Las absorciones más intensas y de mayor energía se atribuyen a transiciones $^1\pi\text{-}\pi^*$ intra e interligando. En tanto que las bandas de intensidad media situadas en la zona intermedia se deben a transferencias de carga, permitidas por espín, del metal al ligando 5t' junto con transiciones del ligando 4t al 5t' y del 5t' al propio 5t'. Las colas de absorción muy débiles en la zona de baja energía ($\lambda > 450$ nm) corresponden a transiciones $^3\text{MLCT}$, formalmente prohibidas por espín, causadas por el fuerte acoplamiento espín-órbita introducido por el centro de iridio, con alguna contribución de transiciones $^3\pi\text{-}\pi^*$.

Las propiedades electroquímicas de los complejos bis(tridentados) se estudiaron mediante voltametría cíclica, en disolución en diclorometano (**12**, **13**, **15** y **16**) o acetonitrilo (**18**), bajo argón. La figura AI.16 exhibe los voltamogramas, mientras que la Tabla 1.5 reúne los potenciales de oxidación, referenciados frente a Fc/Fc^+ . La tabla incluye también los niveles de energía HOMO y LUMO de los complejos, estimados a partir de los potenciales de oxidación y de los gaps ópticos obtenidos del inicio de los espectros de emisión, respectivamente, junto con los valores calculados mediante DFT. Todos los complejos muestran ondas de oxidación; sin embargo, no se observan picos de reducción dentro de la ventana electroquímica de los disolventes. Los compuestos **12**, **13**, **15** y **16** presentan un proceso de oxidación irreversible entre 0.41 y 0.52 V. Por su parte, el derivado indol **18** exhibe una onda de oxidación a 0.15 V.⁴⁹ Los niveles de energía de los HOMO determinados a partir de los potenciales de oxidación están de acuerdo con los obtenidos mediante cálculos DFT; el menor potencial de oxidación de **18** es consistente con la mayor energía de su HOMO, en comparación con las energías de los de **12**, **13**, **15** y **16**. En cambio, las energías de los LUMO obtenidas a partir del comienzo

de los espectros de emisión solo siguen la misma tendencia que las obtenidas a partir de los cálculos DFT.

Tabla 1.5. Potenciales de oxidación y energías de los orbitales moleculares para los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18**

Complejo	$E_{\text{pa}}^{\text{ox } a}$ (V)	obs (eV)			calcd (eV)		
		HOMO ^b	E_{00} ^c	LUMO ^d	HOMO ^e	LUMO ^e	HLG ^{e,f}
12	0.45	-5.25	2.57	-2.68	-5.08	-1.59	3.49
13	0.52	-5.32	2.56	-2.76	-5.14	-1.60	3.54
15	0.41	-5.21	2.53	-2.68	-5.06	-1.49	3.57
16	0.47	-5.27	2.53	-2.74	-5.11	-1.50	3.61
18	0.15	-4.95	2.33	-2.62	-4.76	-1.46	3.30

^aMedido en disoluciones de diclorometano (**12**, **13**, **15** y **16**) o acetonitrilo (**18**) vs Fc/Fc⁺. ^bHOMO = $-[E^{\text{ox}}$ vs Fc/Fc⁺ + 4.8] eV. ^c E_{00} = inicio de la emisión en MeTHF a 77 K. ^dLUMO = HOMO + E_{00} . ^eValores calculados mediante DFT. ^fHLG = LUMO – HOMO.

Los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18** son emisores fosforescentes bajo fotoexcitación, en films de PMMA, dopados al 5% en peso, a temperatura ambiente y en MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K (Figuras 1.12 y AI.29–AI.43). La Tabla 1.6 recopila las longitudes de onda de emisión calculadas y experimentales, los tiempos de vida observados, los rendimientos cuánticos y las constantes de velocidad radiativas y no radiativas.

Los complejos **12**, **13**, **15** y **16** son emisores fosforescentes verdes con máximos entre 490 y 550 nm. La presencia de grupos metilo en las posiciones 3 y 5 del anillo fenilo del ligando 5t' o la sustitución del grupo imidazol por benzimidazol en el grupo 4t no influye en el color de la emisión. Así, los espectros de los cuatro compuestos son casi idénticos, lo que es consistente con el hecho de que los gaps HOMO–LUMO sean similares (3.49–3.61 eV). Todos los espectros de emisión muestran estructuras

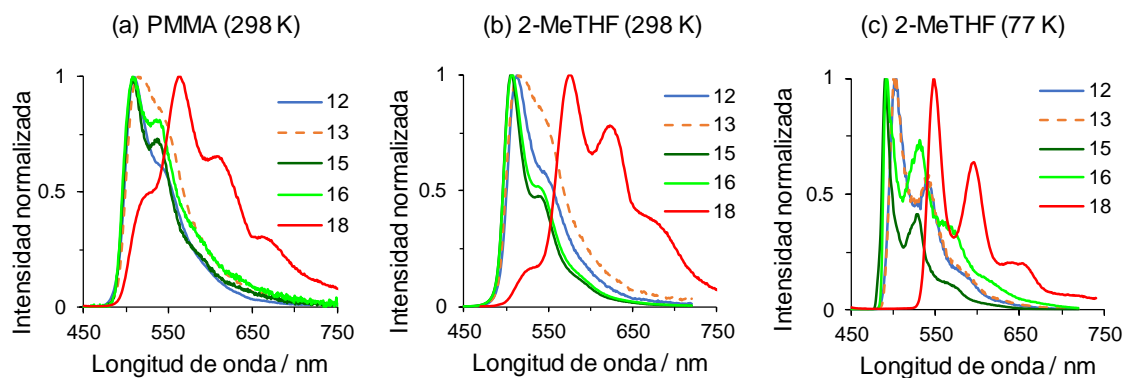


Figura 1.12. Espectros de emisión de los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18**.

Tabla 1.6. Datos de emisión para los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18**

calcd λ_{em} (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r^a (s^{-1})	k_{nr}^a (s^{-1})	k_r/k_{nr}
Complejo 12								
	PMMA (298)	510 (max), 541	429	1.2	0.37	3.1×10^5	5.3×10^5	0.6
537 ^b	MeTHF (298)	512 (max), 547	434	0.8	0.35	4.4×10^5	8.1×10^5	0.5
	MeTHF (77)	503 (max), 542	428	9.7				
Complejo 13								
	PMMA (298)	514 (max), 541	430	0.5	0.40	8.0×10^5	1.2×10^6	0.7
535 ^b	MeTHF (298)	514 (max), 547	432	0.6	0.37	6.2×10^5	1.1×10^6	0.6
	MeTHF (77)	502 (max), 540	427	8.8				
Complejo 15								
	PMMA (298)	509 (max), 534	439	2.5	0.61	2.4×10^5	1.6×10^5	1.6
517 ^b	MeTHF (298)	506 (max), 540	306	1.4	0.64	4.6×10^5	2.6×10^5	1.8
	MeTHF (77)	491 (max), 529	318	2.5				
Complejo 16								
	PMMA (298)	508 (max), 535	429	2.1	0.68	3.2×10^5	1.5×10^5	2.1
520 ^b	MeTHF (298)	507 (max), 538	300	1.5	0.52	3.5×10^5	3.2×10^5	1.1
	MeTHF (77)	493 (max), 532	310	3.6				
Complejo 18								
	PMMA (298)	564 (max), 609	379	2.5	0.30	1.2×10^5	2.8×10^5	0.4
559 ^c	MeTHF (298)	576 (max), 624	383	1.3	0.20	1.5×10^5	6.2×10^5	0.3
	MeTHF (77)	547 (max), 594	377	3.0				

^aCalculado de acuerdo a $k_r = \phi/\tau$ y $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$. ^bObtenido a partir de cálculos TD-DFT en THF, a 298 K, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T₁ y S₀. ^cObtenido a partir de cálculos TD-DFT en THF, a 298 K, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T₁ y singlete con la misma geometría.

vibrónicas, de acuerdo con una contribución significativa de transiciones $^3\pi-\pi^*$, centradas en los ligandos, a los estados excitados. Las emisiones tienen lugar desde los respectivos estados excitados T_1 , tal como sugiere la concordancia existente entre las longitudes de onda experimentales y aquellas calculadas, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T_1 y S_0 , considerando como disolvente tetrahidrofurano. A diferencia de los anteriores, el complejo **18** emite en la región del amarillo verdoso con máximos entre 547 y 624 nm. La sustitución del grupo benzimidazol de **16** por el grupo indol produce una desestabilización del HOMO, que ahora está centrado principalmente en el grupo indol (Figura AI.13). Como resultado de la desestabilización, se produce una disminución de la separación HOMO–LUMO (3.30 eV) que da lugar al desplazamiento de la emisión hacia energías más bajas. Los tiempos de vida de los cinco complejos son cortos, encontrándose en el rango de 0.5–9.7 μ s. Al contrario de lo que sucede con el color de la emisión, el rendimiento cuántico es sensible a los grupos metilo del ligando dpyMeb, pero no al cambio de imidazol por benzimidazol en el ligando pincer 4t. La presencia de los grupos metilo en el anillo fenilo del ligando 5t' aumenta la eficiencia de los emisores. Mientras que para **15** y **16** los rendimientos cuánticos están en el rango de 0.5–0.7, los de **12** y **13** disminuyen a casi 0.4. Un efecto similar se ha observado en emisores heterolépticos de iridio(III) con tres ligandos bidentados dadores de 3 electrones, dos fenilpiridinas ortometaladas y un acetilacetonato.^{12d,50} Los complejos análogos NHC **I.22** del Esquema 1.7 exhiben emisiones entre 482 y 590 nm con rendimientos cuánticos en film de PMMA y en disolución de MeTHF entre 0.73 y 0.49.²⁸ La sustitución del grupo benzimidazol de **16** por el grupo indol produce un desplazamiento de la emisión hacia el rojo y una reducción de la eficiencia del emisor. Los complejos con menor rendimiento cuántico (**12**, **13** y **18**) muestran una relación entre

las constantes de velocidad radiativa y no radiativa (0.3–0.7) inferior a la encontrada para los complejos con el ligando dpyMeb **15** y **16** (1.1–2.1).

1.4. Conclusiones

Este capítulo revela nuevas metodologías para la síntesis de emisores moleculares de iridio(III) [3b+3b+3b'], con un ligando β -dicetonato asimétrico, y [4t+5t'], incluyendo aquellos que resultan de la coordinación pincer-*N,C,N* del ligando 1,3-di(2-piridil)fenilo (dpyb).

El estudio llevado a cabo demuestra que el triple enlace C–C de los alquinos activados y el doble enlace C=C de las cetonas α,β -insaturadas experimentan la adición *anti* del enlace O–H de complejos hidroxio de iridio(III), de acuerdo con la naturaleza hidroxioácida de esta clase de compuestos de metales de transición. La presencia de un sustituyente carboxilato en el alquino, con capacidad para coordinarse al centro metálico del precursor hidroxio, junto con la adición al triple enlace C–C permite generar ligandos *O,O*- β -dicetonatos asimétricos. El mismo tipo de adición del grupo O–H al doble enlace C=C de las cetonas α,β -insaturadas junto con la capacidad de coordinación del grupo carbonilo da lugar a grupos *O,O*-dihidro- β -dicetonatos, que pierden hidrógeno molecular para aromatizarse formando diferentes ligandos β -dicetonatos asimétricos. La aplicación de estas reacciones a complejos hidroxio de iridio(III) con coligandos cromóforos permite preparar emisores fosforescentes con grupos β -dicetonatos asimétricos. Las reacciones del dímero hidroxio bis(fenilisoquinolato) $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui]}\}_2]_2$ con acetilendicarboxilato de dimetilo, 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona y metil vinil cetona para dar los emisores $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui]}\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[OC(R}^1\text{)CHC(R}^2\text{)O]}\}$ constituyen la prueba de concepto. Desde el punto de vista de las propiedades fotofísicas

de estos nuevos emisores rojos, destaca el rendimiento cuántico del complejo que posee un grupo carboxilato electroaceptor y un grupo metoxi electrodador como sustituyentes del ligando β -dicetonato ($\phi = 0.62$ en MeTHF y $\phi = 0.52$ en film de PMMA al 5%).

Este estudio también prueba que el ligando dpyb puede actuar como pincer, cuando se coordina a Ir(III). El tratamiento del dímero de iridio(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-COE})_2]_2$ con $\text{Hg}(\text{dpyb})\text{Cl}$ produce la transferencia de los ligandos dpyb y cloruro, del centro de mercurio al de iridio, para dar el derivado de iridio(III) $\text{IrCl}_2\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}(\eta^2\text{-COE})$, que es un producto de partida útil para preparar emisores de la clase $[4t+5t']$. Las reacciones de este compuesto con 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina ($\text{HNImpyC}_6\text{H}_5$) y 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)-6-fenilpiridina ($\text{HNBzimpyC}_6\text{H}_5$), en presencia de Na_2CO_3 , conducen a los complejos $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{NImpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}$ e $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{NBzimpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyb}]\}$, respectivamente, que son emisores en la región del verde con rendimientos cuánticos de alrededor de 0.4. La eficiencia de estos emisores mejora, sin afectar al color de sus emisiones, cuando se incorporan sustituyentes metilo en las posiciones 3 y 5 del anillo fenilo del ligando dpyb. Los rendimientos cuánticos de los emisores verdes resultantes $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{NImpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$ e $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{NBzimpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$ llegan a 0.5–0.7. Las propiedades emisivas de estos complejos también se pueden modificar cambiando la entidad azol del ligando 4t. La sustitución del grupo benzimidazol de $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{NBzimpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$ por indol genera $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-}C,N,N\text{-}[\text{IndpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$, que emite en la región del rojo con rendimientos cuánticos de 0.2–0.3.

Capítulo 2

Complejos Polihidruro de Osmio: Reacciones de Metátesis de Enlaces σ y Deshidrogenación Catalítica de Ácido Fórmico

2.1. Introducción

2.1.1. Complejos polihidruro

Los complejos polihidruro son compuestos de metales de transición con un número suficiente de átomos de hidrógeno, unidos directamente al centro metálico, para formar al menos dos tipos de ligandos H-dadores diferentes. Estos ligandos pueden ser de cuatro clases (Figura 2.1): dos de tipo dihidrógeno (dihidrógeno de tipo Kubas y dihidrógeno elongado) y otros dos de tipo hidruro (hidruros comprimidos e hidruros clásicos).

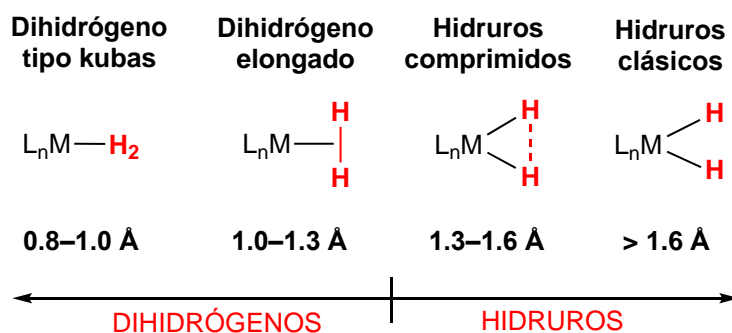


Figura 2.1. Clases de ligandos dadores de hidrógeno y sus distancias H–H.

Los ligandos dihidrógeno de tipo Kubas interaccionan débilmente con el centro metálico. La interacción produce una ligera elongación del enlace hidrógeno-hidrógeno (0.8–1.0 Å), respecto al enlace de la molécula de hidrógeno libre (0.74 Å).⁵¹ La química de los complejos con ligandos dihidrógeno de tipo Kubas es muy limitada, al estar dominada por la disociación de la molécula de hidrógeno coordinada.⁵² Los ligandos dihidrógeno elongados se unen al centro metálico con más fuerza que los dihidrógeno de tipo Kubas. La mayor fortaleza de la interacción provoca un debilitamiento mayor del enlace hidrógeno-hidrógeno, que se alarga significativamente hasta alcanzar el rango 1.0–1.3 Å.⁵³ La acidez de la molécula de hidrógeno coordinada también aumenta,⁵⁴ hasta adquirir el ligando la capacidad de transferir un protón intramolecularmente a un co-

ligando de la esfera de coordinación del metal o intermolecularmente a un reactivo externo. Los complejos polihidruro con ligandos dihidrógeno elongado presentan una química mucho más rica que aquellos que llevan ligandos dihidrógeno de tipo Kubas, siendo particularmente reseñable el comportamiento frente a alquinos terminales.⁵⁵

Los complejos polihidruro contienen hidruros comprimidos cuando dos o más átomos de hidrógeno unidos al centro metálico se ven obligados a estar cerca (1.3–1.6 Å), por requisitos impuestos por el poliedro de coordinación o por el impedimento estérico generado por otros co-ligandos. Por su parte, los hidruros clásicos son átomos de hidrógeno unidos al metal, con una separación entre ellos mayor de 1.6 Å. La principal diferencia entre los hidruros comprimidos y los clásicos es su comportamiento en disolución. A diferencia de los hidruros clásicos, los hidruros comprimidos sufren acoplamiento por intercambio cuántico.⁵⁶ El fenómeno, que es función de la separación entre los hidruros, se manifiesta en las constantes de acoplamiento hidruro-hidruro, observadas en los espectros RMN de ^1H , que son anormalmente elevadas y dependientes de la temperatura.

La distinción entre dihidrógeno elongado y dihidruro comprimido se consideraba hasta hace poco una cuestión formal, ya que la energía necesaria para acercar los átomos de hidrógeno desde 1.6 a 1.0 Å es tan solo de unas 2 kcal mol⁻¹.⁵⁷ Sin embargo, nuestro grupo ha demostrado recientemente que poseen comportamientos químicos distintos y, por tanto, diferente naturaleza química. Por ejemplo, a diferencia de los compuestos dihidrógeno elongado, los derivados dihidruros comprimidos presentan bajas energías de activación para las reacciones de eliminación reductora.⁵⁸

El carácter de dihidrógeno o dihidruro de una unidad MH_2 de un complejo polihidruro $\text{L}_n\text{MH}_{(2+x)}$ ($x \geq 1$) depende principalmente de la densidad electrónica del

centro metálico. Los centros metálicos ácidos de los metales $3d$ y $4d$, el carácter catiónico de los complejos, los co-ligandos π -aceptores y las geometrías definidas por ángulos ideales de 90° y 180° favorecen la formación de ligandos dihidrógeno, mientras que los centros metálicos básicos de los metales $5d$, la naturaleza aniónica de los complejos y ligandos π -dadores fuertes favorecen las formas hidruro.^{48,51e,52a,54b,59}

Una característica reseñable de los complejos polihidruro es la baja energía de activación, necesaria para el intercambio de posición, entre los átomos de hidrógeno unidos al centro metálico. Esto hace accesibles tales procesos, en disolución, incluso a bajas temperaturas.⁶⁰ Además, los diferentes ligandos H-dadores pueden transformarse unos en otros, a través de procesos que también requieren bajas energías de activación. Porque cada clase de ligando H-dador tiene un comportamiento químico diferente, estas transformaciones confieren a los complejos polihidruro una versatilidad química marcadamente superior a la de otras familias de complejos de metales de transición, que se manifiesta en la capacidad de los complejos polihidruro para activar una amplísima gama de enlaces σ ⁴⁸ y catalizar un extenso rango de reacciones orgánicas.⁶¹

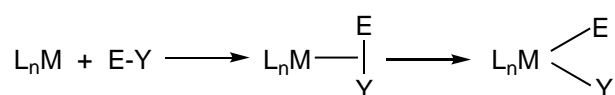
2.1.2. Activación de enlaces σ

La coordinación de un enlace σ E–Y al centro metálico de un complejo insaturado de un metal de transición es el primer paso en el proceso de activación de dicho enlace. Implica donación de densidad electrónica del orbital σ del enlace E–Y a orbitales vacíos del metal y retrodonación del metal al orbital vacío $\sigma^*(\text{E–Y})$. La ruptura homolítica o heterolítica del enlace coordinado depende de la naturaleza electrónica del centro metálico. Centros metálicos básicos, ricos en densidad electrónica, favorecen la retrodonación y por tanto la ruptura homolítica (Esquema 2.1a). Por el contrario, centros metálicos ácidos, pobres en densidad electrónica, favorecen la donación σ del enlace

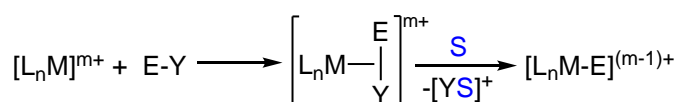
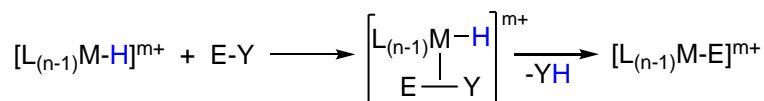
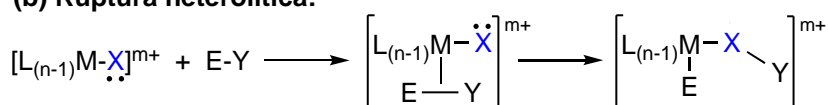
E–Y, que se polariza, facilitando así su ruptura heterolítica. El aceptor del fragmento Y^+ puede ser un ligando del polihidruro con carácter de base de Brønsted, incluyendo cualquiera de los hidruros, o una base externa, englobando el propio disolvente de la reacción (Esquema 2.1b). La metátesis de enlace σ constituye un tercer tipo alternativo de activación, usual en complejos de iones d^0 , que implica la transferencia de E o Y desde Y o E a otro ligando E' de forma concertada a través de un estado de transición de cuatro centros-cuatro electrones (Esquema 2.1c).⁶²

Esquema 2.1. Tipos de reacciones de activación de enlaces σ E–Y

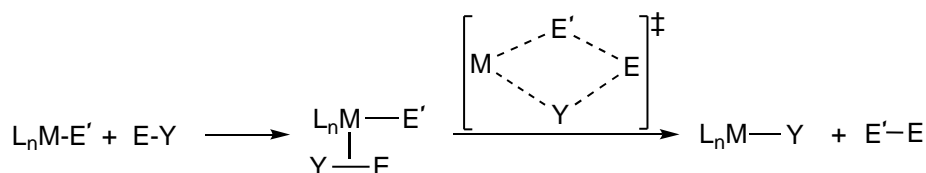
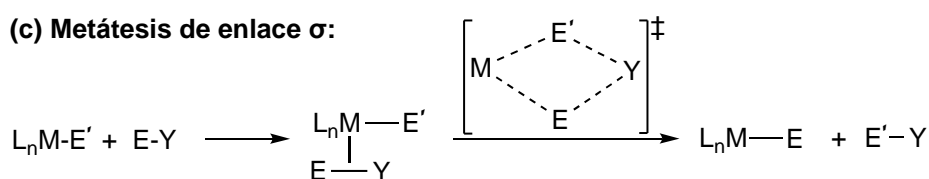
(a) Ruptura homolítica:



(b) Ruptura heterolítica:



(c) Metátesis de enlace σ :



Los complejos polihidruro saturados tienen la capacidad de perder hidrógeno molecular para generar especies insaturadas que activan numerosos enlaces σ , entre los que se incluyen enlaces E–H, tales como B–H, C–H, Si–H, N–H y O–H. En este contexto,

los metales del grupo del platino ocupan un lugar destacado entre los elementos de transición.⁴⁸ Las reacciones de activación de enlaces σ son de interés por su conexión con aplicaciones relevantes en diferentes campos como el almacenamiento de hidrógeno,⁶³ la síntesis orgánica basada en el uso de metales de transición⁶¹ o la ciencia de materiales,¹⁰ entre otros. Así por ejemplo, la activación del enlace B–H es una etapa fundamental en el acoplamiento deshidrogenativo de amoníaco-borano^{63a,64} y en la hidroboración y borilación de moléculas orgánicas;⁶⁵ la activación C–H es una reacción definitoria en química organometálica, debido a su conexión con la funcionalización de sustratos orgánicos no activados;⁶⁶ la ruptura del enlace Si–H está directamente relacionada con procesos tales como la hidrosililación de moléculas orgánicas insaturadas, la síntesis directa de clorosilanos y el acoplamiento SiH/OH;⁶⁷ la activación del enlace N–H promovida por metales del grupo del platino es una etapa clave en reacciones de hidroaminación de moléculas orgánicas insaturadas⁶⁸ y para el uso de amoníaco en catálisis homogénea;⁶⁹ la ruptura del enlace O–H tiene un gran potencial en procesos encaminados a la conversión de energía solar mediados por metales, en particular en el proceso de ruptura del agua.⁷⁰

El osmio juega un papel relevante en algunas de las reacciones mencionadas anteriormente. Es el elemento del grupo de los metales del platino con la química más rica en el campo de los complejos polihidruro. Los compuestos de esta familia exhiben el rango más amplio de estequiometrías, estructuras y reactividad. Esta situación se debe a tres hechos característicos generales presentes en la química de coordinación: (i) los metales de transición situados en el centro de la tabla periódica presentan la gama más amplia de estados de oxidación y en este sentido el osmio ocupa una posición especialmente privilegiada; (ii) el estado de oxidación del centro metálico determina el número de coordinación y la geometría de los complejos; y (iii) la estabilidad de los

estados de oxidación más altos aumenta a medida que se desciende en un grupo. De acuerdo con esto último, el osmio estabiliza preferentemente especies hidruro.⁷¹

El carácter clásico o no clásico de los complejos polihidruro es decisivo en su reactividad. En primer lugar, porque determina la energía de disociación de una molécula de hidrógeno, que es el paso necesario para generar las especies insaturadas que inician los procesos de activación de los enlaces σ . En segundo lugar, porque refleja la riqueza electrónica del centro metálico, que gobierna la basicidad de los hidruros restantes y predetermina la naturaleza de la interacción entre el centro metálico y el enlace σ , que después de su coordinación, se activará. En general, los polihidruros con ligandos dihidrógeno promueven la ruptura homolítica de los enlaces σ ya que el metal es capaz de alcanzar bajos estados de oxidación, mientras que los polihidruros clásicos favorecen la ruptura heterolítica a través de estados de oxidación intermedios del centro metálico. Así, por ejemplo, el derivado catiónico semisandwich dihidruro-dihidrógeno elongado $[\text{OsH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ activa enlaces $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ de cetonas aromáticas a través de un proceso de tres etapas que implica el desplazamiento de la molécula de hidrógeno coordinada por el sustrato, su subsecuente hidrogenación y finalmente la adición homolítica del enlace C-H al fragmento $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$.⁷² En cambio, el centro metálico del complejo tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2 = 9,9\text{-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno}$) no necesita sufrir una completa deshidrogenación para promover la activación C-H del mismo tipo de sustratos. En este caso está favorecida una activación C-H heterolítica sobre una especie OsH_4 -insaturada, con una fosfina *P,P*-bidentada, utilizando un hidruro como base interna.⁷³

Uno de los polihidruros mejor estudiados es sin duda el derivado hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que ha sido clave en el desarrollo de la química organometálica de osmio, tanto estequiométrica como catalítica. Este complejo activa enlaces σ tales como C-

H,^{43,58,74} N-H,^{43,75} O-H,⁷⁶ C-C,⁷⁷ C-N^{77a,b} y C-O^{52b} de un amplio rango de moléculas orgánicas. Además, reacciona con boranos estabilizando diferentes modos de coordinación, entre ellos: dihidruoborato bis(σ -elongado).⁷⁸ Es el precursor sintético de novedosos emisores fosforescentes de Os(II) y Os(IV)^{10,37b,43,74c,d,f,i,k,l} y el precursor del catalizador de una variedad de transformaciones orgánicas.

2.1.3. Catálisis homogénea con complejos polihidruro

Los catalizadores homogéneos basados en complejos polihidruro de metales de transición son escasos en comparación con el número de catalizadores homogéneos basados en complejos de otras familias. Sin embargo, se ha descrito su participación en cerca de cuarenta tipos de reacciones orgánicas diferentes, que involucran a casi todos los grupos funcionales.⁶¹ Complejos polihidruro de renio, rutenio, osmio, rodio e iridio catalizan la deshidrogenación de compuestos inorgánicos, como los aminoboranos, y orgánicos como las aminas, los alcoholes o el ácido fórmico, entre otros.^{29p,63a,64d,74l,79} Polihidruros de hierro, rutenio, osmio, cobalto e iridio promueven la reducción con hidrógeno molecular o mediante transferencia de hidrógeno de sustratos tan variados como olefinas, alquinos, hidrocarburos aromáticos, heterociclos aromáticos, nitrilos, iminas, cetonas, aldehídos, ésteres y CO₂.⁸⁰ De forma consistente con esta habilidad, los complejos polihidruro no son ajenos a los procesos catalíticos de préstamo de hidrógeno.⁸¹ Así, algunos derivados de renio, rutenio y osmio catalizan el acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes primarios con aminas y reacciones de α -alquilación de cetonas y arilacetnitrilos.^{80e} Asimismo, se ha desarrollado toda una serie de reacciones catalíticas basadas en procesos elementales de activación de enlaces C-H y acoplamiento C-C, en presencia de polihidruros de renio, hierro, rutenio, osmio e iridio.⁸² Varios polihidruros de renio y de los tres metales del grupo 8 catalizan la hidroboración de

olefinas, alquinos, N-heterociclos, nitrilos y CO₂.^{82g,h,83} Reacciones catalíticas de funcionalización C–H basadas en la activación secuencial de diferentes enlaces σ y posterior acoplamiento cruzado, tales como la sililación y la borilación de arenos, están dominadas por polihidruros de iridio.⁸⁴ Polihidruros de manganeso, elementos del grupo 8 e iridio catalizan la deuteración de distintas clases de moléculas orgánicas, utilizando un amplio rango de fuentes de deuterio.⁸⁵ Catalizadores polihidruro también han participado en reacciones de hidrodefluorinación de compuestos aromáticos, hidratación de nitrilos alifáticos, hidrólisis de difenilgermano y dimerización y trimerización de aldehídos para dar ésteres, entre otras reacciones.⁸⁶ Todas ellas constituyen procedimientos de síntesis, respetuosos con el medio ambiente, de moléculas relevantes en distintas áreas, que van desde la energía a la farmacología o la medicina.

Varias razones contribuyen a la gran versatilidad de esta familia de catalizadores. Una de las reacciones más típicas de las moléculas orgánicas insaturadas es la adición de un enlace M–H a su enlace múltiple. Tales inserciones son un paso clave en muchos procesos catalíticos de síntesis orgánica promovidos por complejos de metales de transición, como por ejemplo las hidrometalaciones y la hidrogenación de este tipo de sustratos.^{80,87} En este contexto, cabe señalar además que los ligandos dihidrógeno de tipo Kubas participan frecuentemente en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.⁸⁸ Se ha demostrado que algunos complejos dihidrógeno de tipo Kubas son los primeros intermedios en las reacciones de hidrogenación y los últimos en los procesos de deshidrogenación.^{64d} Las características químicas particulares de los distintos ligandos H-dadores hacen que los átomos de hidrógeno unidos al centro metálico del polihidruro puedan promover etapas elementales, que impliquen reacciones diferentes dentro del mismo ciclo catalítico. Por ejemplo, la combinación de las propiedades ácidas de las especies dihidrógeno elongado con el carácter de base de Brønsted de los polihidruros

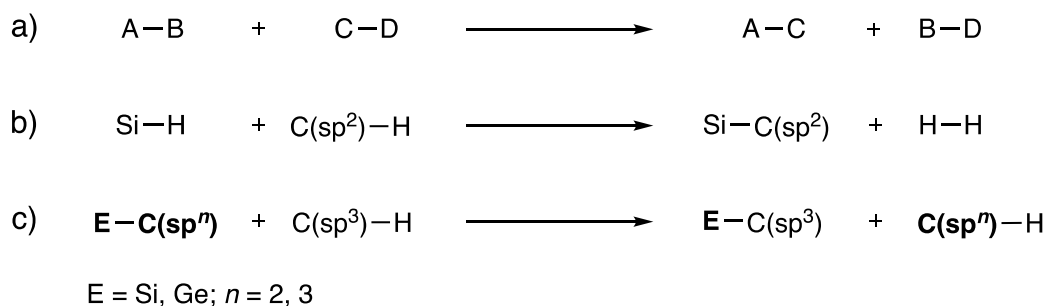
clásicos, en un mismo ciclo catalítico, da lugar a interesantes procesos de esfera externa, como ocurre en algunas reacciones de hidrogenación de quinolinas promovidas por complejos de iridio, en las que el anillo heteroaromático se hidrogena selectivamente mediante la transferencia secuencial de protones e hidruros.⁸⁹ La naturaleza básica de los ligandos hidruro clásicos también les confiere la capacidad de cooperar en la coordinación de moléculas ácidas como boranos,^{64c,78,90} lo cual es de gran relevancia para reacciones catalíticas que implican la activación de enlaces B–H.^{65d,82g,h,83a,b,d,84a,c} La elevada capacidad de los complejos polihidruro para activar enlaces σ los hace particularmente eficientes en reacciones que transcurren a través de etapas que implican la ruptura de enlaces σ . En este marco, cabe destacar su uso en reacciones de funcionalización de enlaces C–H, que tienen lugar mediante dos rupturas secuenciales de enlaces σ y el posterior acoplamiento cruzado de los fragmentos resultantes.⁸⁴

Los catalizadores polihidruro conocidos son complejos de metales de una pequeña región de la tabla periódica alrededor del grupo 8, siendo los metales más relevantes renio, osmio e iridio. Este hecho no es sorprendente, ya que las especies polihidruro muestran generalmente altos estados de oxidación y elevados números de coordinación, y los complejos con estas características son típicos de los metales *5d* situados justo a ambos lados del grupo 8. El complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es probablemente el catalizador más relevante. Es activo en la hidrogenación de nitrilos alifáticos para formar aminas secundarias simétricas y asimétricas;^{80h} la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas;⁹¹ la dihidroboración^{83c} e hidratación^{86d} de nitrilos alifáticos; la hidroboración migratoria de alquinos alifáticos internos;^{83f} la deuteración de piridinas^{85d} y la dimerización y trimerización de aldehídos para dar ésteres.^{86a}

2.2. Metátesis entre enlaces σ E–C(spⁿ) (E = Si, Ge; n = 2, 3) y H–C(sp³) en un polihidruro de osmio

Las reacciones de metátesis entre enlaces sencillos no polares mediadas por complejos de metales de transición son un desafío desde un punto de vista conceptual. Estas reacciones implican la activación de enlaces σ , en ambos sustratos, y el posterior acoplamiento cruzado de los fragmentos resultantes. Pueden describirse de forma general mediante la Ec. a del Esquema 2.2. La sililación catalítica de enlaces C–H con hidrosilanos es un tipo particular de esta clase de reacciones (Ec. b),⁹² que muestra una elevada selectividad.⁹³ Se ha centrado principalmente en la funcionalización de enlaces C(sp²)–H,^{84b,94} mientras que la funcionalización de enlaces C(sp³)–H se limita a unos pocos casos particulares. Esta última por tanto continúa siendo un gran reto.⁹⁵ La sililación catalítica o estequiométrica de enlaces C(sp³)–H a través de reacciones de metátesis que implican la ruptura de enlaces Si–C en lugar de enlaces Si–H (Ec. c) no se ha descrito, hasta donde nosotros sabemos. Esto se debe probablemente a que la activación de enlaces Si–H está cinéticamente y termodinámicamente favorecida respecto a la ruptura de enlaces Si–C.⁹⁶

Esquema 2.2. Reacciones de metátesis entre enlaces σ mediadas por complejos de metales de transición



La sililación de enlaces $C(sp^3)-H$ mediante la metátesis generalizada por la Ec. c requiere secuenciar la escisión de los enlaces σ Si-C y $C(sp^3)-H$ en la esfera de coordinación del metal. La activación de enlaces Si-C por complejos de metales de transición es difícil, siendo particularmente infrecuente la ruptura de enlaces Si- $C(sp^3)$ no activados, debido a su alta energía de disociación y baja polaridad. Tal activación requiere el uso de complejos con centros metálicos en bajo estado de oxidación, fuertemente nucleofílicos. Se conocen algunos ejemplos de adiciones oxidantes promovidas por la formación de ligandos pincer o quelato⁹⁷ y casos que involucran la ruptura de ciclos tensionados que contienen silicio.⁹⁸ Chapp y Schley han llevado a cabo recientemente la adición oxidante intermolecular de enlaces Si- $C(sp^3)$ de alquil-, alcoxi- y siloxisilanos, utilizando un complejo catiónico de iridio estabilizado con un ligando pincer.⁹⁹ Anteriormente, Puddephatt había observado que la protonólisis de un enlace (trimetilsilil)metil-platino conducía a un derivado trimetilsilil-platino-metil.¹⁰⁰ También ha sido una aproximación exitosa la eliminación α de un grupo alquilo de un ligando sililo, coordinado a centros metálicos insaturados de wolframio,¹⁰¹ rutenio¹⁰² o iridio.¹⁰³ La migración genera derivados silileno. La activación clásica de enlaces $C(sp^3)-H$ promovida por un metal tiene lugar a través de intermedios $M(\eta^2-CH)$. Estas especies evolucionan a derivados alquilo mediante adición oxidante, ruptura heterolítica^{66a,d,104} o metátesis de enlace σ .⁶² Un enfoque diferente implica la adición del enlace C-H a un enlace múltiple metal-ligando. Esta activación se ha llevado a cabo principalmente utilizando complejos imido de metales del principio de las series de transición y compuestos carbeno electrofílicos de tipo Schrock.¹⁰⁵ Por el contrario, las adiciones 1,2 de enlaces no polares $C(sp^3)-H$ a derivados metal-silileno son muy raras.⁶⁷ Sekiguchi ha detectado la formación de un complejo silileno de hafnio, que experimenta ciclometalación mediante la adición 1,2 de un enlace C-H de un sustituyente del silileno

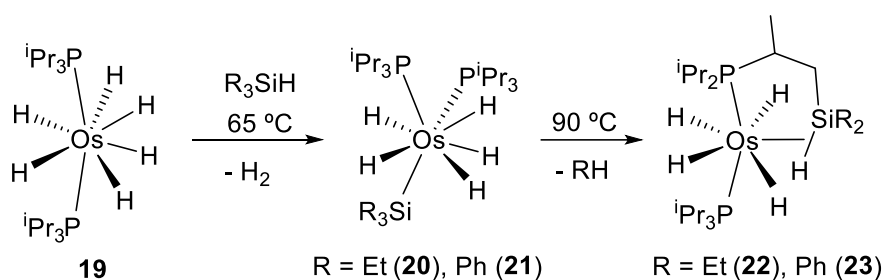
al enlace doble Hf=Si,¹⁰⁶ mientras que Tilley ha observado una activación intramolecular que implica una adición C–H similar en un complejo dimesitilfenilsilileno de hierro.¹⁰⁷

La química del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**) está dominada por las reacciones de activación de enlaces C–H.^{43,58,74} Sin embargo, las reacciones de ruptura de enlaces Si–H y Ge–H no se han explorado. Este hueco en su reactividad nos animó a estudiar su comportamiento frente a silanos y germanos terciarios. Este estudio muestra el descubrimiento de las reacciones de metátesis generalizadas por la Ec. c del Esquema 2.2.

2.2.1. Reacciones de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con silanos R_3SiH

El complejo **19** activa el enlace Si–H de silanos R_3SiH . El tratamiento de disoluciones del complejo hexahidruro, en octano, con 1.0 equiv de trietilsilano y trifenilsilano, a 65 °C, durante 4 h conduce a los derivados pentahidruro-osmio(VI)-sililo $\text{OsH}_5(\text{SiR}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (R = Et (**20**), Ph (**21**)), que son inestables en disolución y evolucionan a los complejos tetrahidruro-osmio(IV)-fosfinosilano $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (R = Et (**22**), Ph (**23**)). Esta última transformación es el resultado del desplazamiento de uno de los sustituyentes R del ligando sililo de **20** y **21** por un grupo metilo de un sustituyente isopropilo de una de las fosfinas. A 90 °C, en tolueno, estas reacciones de metátesis de enlaces σ (Ec. c) son cuantitativas después de 6 h (Esquema 2.3).

Las velocidades de formación de los derivados **20** y **22** son comparables. Como consecuencia, la transformación de **20** en **22** comienza antes de que la formación de **20** se complete. Por el contrario, la formación de **21** es significativamente más rápida que la de **23** y, por lo tanto, el intermedio **21** se puede aislar en forma de cristales analíticamente

Esquema 2.3. Preparación de los complejos **20–23**

puros, adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X. La Figura 2.2a muestra una vista de la molécula. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico se puede describir como un dodecaedro, en consonancia con las estructuras de especies hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{PR}_3)_2$ ¹⁰⁸ y otros polihidruros de osmio octacoordinados relacionados.^{82f,109} El dodecaedro está definido por dos planos trapezoidales BAAB ortogonales ($88(6)^\circ$). Uno de ellos contiene los átomos P(1), H(01), H(02) y H(03), mientras que el otro está formado por los átomos P(2), H(04), H(05) y Si. El ángulo entre los átomos pesados situados en el mismo plano, P(2)–Os–Si, de $133.72(3)^\circ$ es significativamente más abierto que los ángulos entre átomos pesados colocados en distintos planos, P(1)–Os–P(2) y Si–Os–P(1), de $110.92(3)$ y $109.70(3)^\circ$. Valores, que se desvían notablemente del valor ideal de 90° . La naturaleza clásica de los ligandos hidruro se confirmó mediante la estructura optimizada por cálculos DFT (B3LYP-D3/SDD/6-31G**), que muestra separaciones entre estos ligandos mayores de 1.80 \AA (Figura 2.2b). La estructura optimizada también reveló separaciones relativamente cortas entre el átomo de silicio y los ligandos hidruros H(02) y H(05). Los valores calculados, 2.174 y 2.123 \AA , son consistentes con la existencia de las denominadas “*interacciones secundarias entre átomos de silicio e hidrógeno (SISHA)*”.^{67b,110} Sin embargo, un análisis de las posibles interacciones de enlace entre estos átomos mediante el método AIM (*Atoms in Molecules*) no reveló ninguna trayectoria de enlace entre ellos. Su proximidad parece

estar relacionada con los tamaños de los átomos y la geometría del complejo, pero no con la existencia de alguna interacción de enlace.

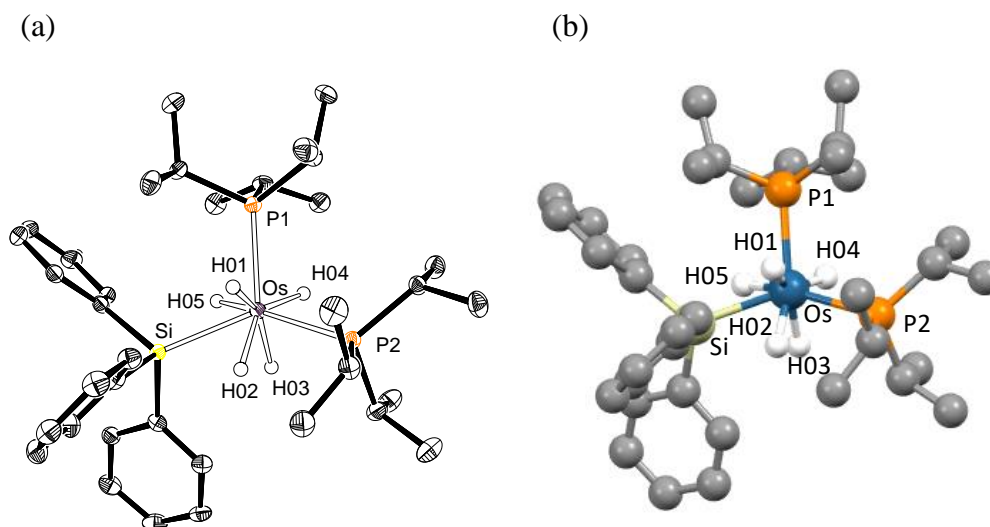


Figura 2.2. (a) Diagrama molecular del complejo **21** con los elipsoides al 50% de probabilidad. (b) Estructura optimizada de **21** por cálculos DFT. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): Os–H(01) = 1.581(10) [1.662], Os–H(02) = 1.582(10) [1.635], Os–H(03) = 1.593(10) [1.629], Os–H(04) = 1.593(10) [1.657], Os–H(05) = 1.582(10) [1.638], Os–P(1) = 2.3996(8) [2.448], Os–P(2) = 2.3965(8) [2.442], Os–Si = 2.4312(9) [2.458], Si–H(02) = [2.174], Si–H(05) = [2.123]; P(1)–Os–P(2) = 110.92(3) [109.84], Si–Os–P(1) = 109.70(3) [106.95], Si–Os–P(2) = 133.72(3) [134.04].

La estructura de **20** y **21** no es rígida en disoluciones de hidrocarburos. Los ligandos hidruro de estos compuestos participan en procesos de intercambio de posición activados térmicamente, incluso a 153 K, en metilciclohexano-*d*₁₄. De acuerdo con esto, sus espectros RMN de ¹H a temperatura ambiente muestran, en la región de campo alto, un triplete a –10.70 ppm (²J_{H,P} = 6.4 Hz) para **20** y a –9.67 ppm (²J_{H,P} = 8.4 Hz) para **21**. La disminución de la temperatura de la muestra produce un ensanchamiento de la resonancia. Sin embargo, no se alcanza la decoalescencia (Figura AII.11). Los ligandos fosfina

también intercambian sus posiciones en disolución. En el rango de temperaturas 293–153 K, los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un singlete debido a dichos ligandos inequivalentes, alrededor de 39 ppm. Un triplete ($^2J_{\text{Si,P}} \approx 4$ Hz) cercano a -2 ppm en los espectros RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ también es una característica distintiva de estos polihidruros.

La sililación de uno de los ligandos fosfina de los compuestos **22** y **23** se confirmó mediante análisis de difracción de rayos X de un monocristal de **23**. La Figura 2.3 muestra una vista de la molécula. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se

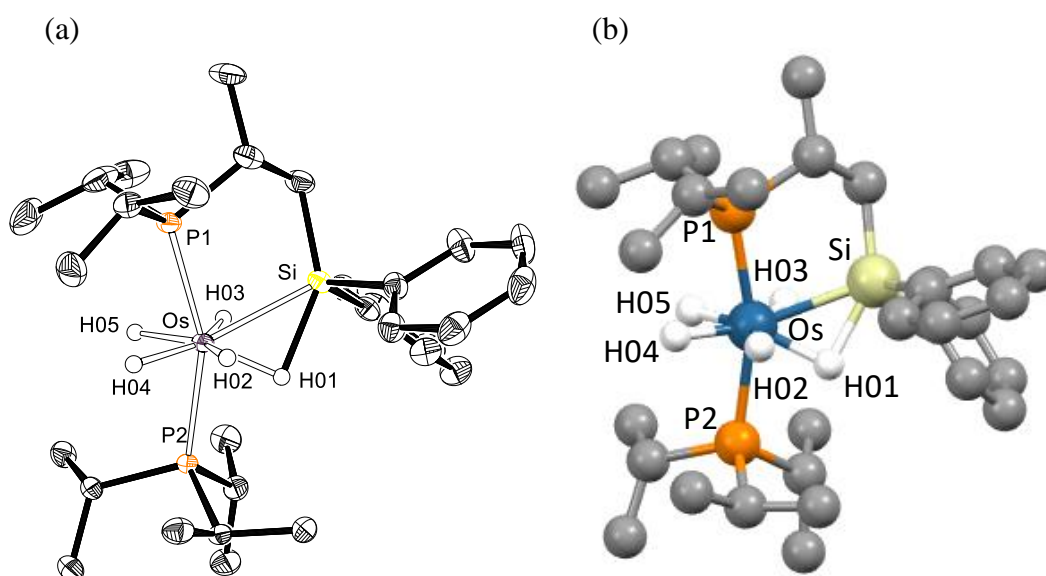


Figura 2.3. (a) Diagrama molecular del complejo **23** con los elipsoides al 50% de probabilidad. (b) Estructura optimizada de **23** por cálculos DFT. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): Os–H(01) = 1.584(9) [1.666], Os–H(02) = 1.577(9) [1.667], Os–H(03) = 1.580(9) [1.674], Os–H(04) = 1.592(9) [1.648], Os–H(05) = 1.590(9) [1.641], Os–P(1) = 2.3512(6) [2.376], Os–P(2) = 2.3449(6) [2.377], Os–Si = 2.4645(6) [2.512], Si–H(01) = 1.91(2) [1.847]; P(1)–Os–P(2) = 157.56(2) [164.01], Si–Os–P(1) = 80.98(2) [80.29], Si–Os–P(2) = 121.302(19) [115.56].

puede describir como una bipirámide pentagonal con los átomos de fósforo de los ligandos fosfina en las posiciones apicales ($P(1)-Os-P(2) = 157.56(2)^\circ$), mientras que los ligandos hidruro y el enlace Si-H definen la base del poliedro. La distancia Si-H(01) de $1.91(2) \text{ \AA}$ se encuentra dentro del rango aceptado para definir a los compuestos denominados “*productos de adición oxidante asimétrica (ASOAP)*”,^{67b,110b} que presentan una interacción de enlace Si-H. La estructura optimizada mediante cálculos DFT corrobora la existencia de una distancia Si-H(01) corta (1.847 \AA) e indica una naturaleza clásica de los ligandos hidruro, que están separados por más de 1.85 \AA (Figura 2.3b). El análisis AIM de la interacción osmio-hidrógeno-silicio reveló, la presencia de puntos críticos de enlace (BCPs) ubicados entre los átomos Os-Si, Si-H y H-Os, que están asociados a trayectorias de enlace entre ellos (Figura 2.4). Esta topología triangular

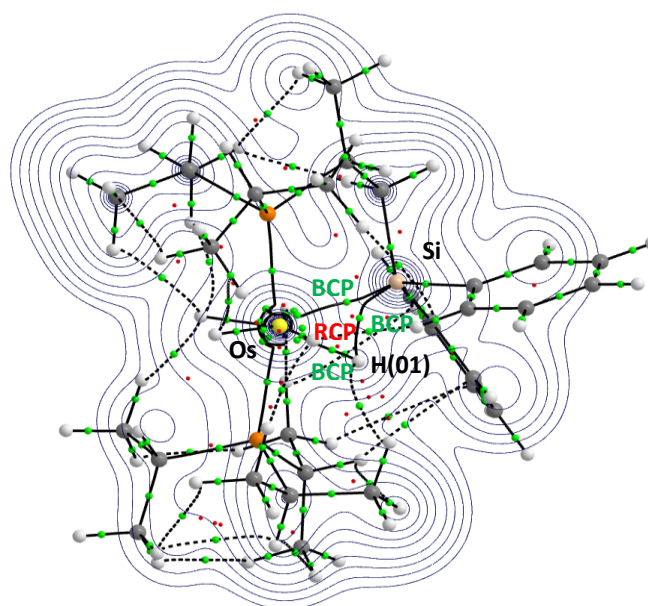


Figura 2.4. Diagrama de líneas de contorno de la Laplaciana de la distribución de densidad electrónica ($\nabla^2\rho(r)$) para el complejo **23** en el plano Os-H(01)-Si. Las líneas continuas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las pequeñas esferas verdes y rojas representan puntos críticos de enlace, BCP, y de anillo, RCP, respectivamente.

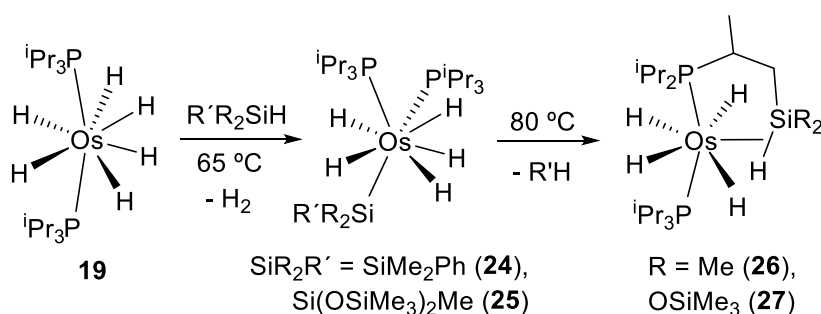
característica de enlaces σ elongados, que actúan como ligandos dadores de 2 electrones,^{78,90} se complementa con un punto crítico de anillo (RCP).

El enlace Si–H no impide que se produzca un intercambio de posición, de baja energía de activación, entre dicho átomo de hidrógeno y los ligandos hidruro, que a su vez están implicados en los movimientos típicos de esta clase de polihidruros, en disolución. Así, los espectros RMN de ^1H de **22** y **23**, en hidrocarburos, a temperatura ambiente muestran una única resonancia en la región de campo alto, debida a los cinco átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico. Esta resonancia aparece alrededor de -10.6 ppm, como un doblete de dobletes con constantes de acoplamiento H–P de aproximadamente 14 y 10 Hz. Aunque se observa un ensanchamiento de la señal al disminuir la temperatura de la muestra, su decoalescencia no tiene lugar incluso a 153 K, en metilciclohexano- d_{14} (Figura AII.16). A diferencia de los hidruros, los átomos pesados mantienen sus posiciones en la estructura. En el mismo rango de temperatura, los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un sistema de espín AB a 64.6 ppm ($\Delta\nu = 2541$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 152$ Hz) para **22** y a 63.8 ppm ($\Delta\nu = 2693$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 148$ Hz) para **23**, mientras que los espectros RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestran un doblete de dobletes a 26.1 ppm ($J_{\text{Si,P}} = 18.2$ y 13.9 Hz) para **22** y a 18.7 ppm ($J_{\text{Si,P}} = 19.6$ y 15.5 Hz) para **23**.

2.2.2. Reacciones de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con silanos $\text{R}'\text{R}_2\text{SiH}$

La metátesis entre enlaces σ resumida en la Ec. c se extendió a silanos terciarios con dos sustituyentes diferentes, $\text{R}'\text{R}_2\text{SiH}$. Las reacciones son selectivas, estando la selectividad controlada por la fuerza de los enlaces Si–sustituyente. El hidrocarburo que se libera es el generado de la ruptura del enlace Si–sustituyente más débil (Esquema 2.4), lo cual estaría de acuerdo con un proceso controlado cinéticamente por dicha eliminación. Así, el complejo **19** reacciona con dimetilfenilsilano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano

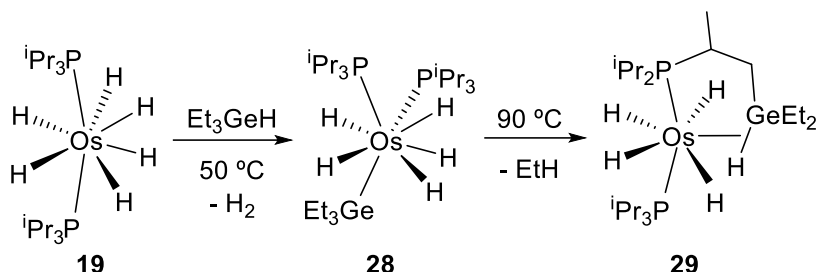
para dar inicialmente los complejos pentahidruro-osmio(VI)-sililo $\text{OsH}_5(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{SiR}_2\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{Ph}$ (**24**), $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Me}$ (**25**)). La eliminación selectiva de benceno y metano de estos compuestos da lugar a la formación cuantitativa de los productos de las correspondientes metátesis, los derivados tetrahidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**26**), OSiMe_3 (**27**)). Los espectros RMN de los complejos **24** y **25**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente están de acuerdo con los de **20** y **21**. Los espectros de ^1H muestran en la región de campo alto un triplete, a -10.13 ppm ($^2J_{\text{H,P}} = 9.2$ Hz) para **24** y a -10.31 ppm ($^2J_{\text{H,P}} = 8.5$) para **25**, característico de los ligandos hidruro que intercambian sus posiciones; mientras que los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un singlete, alrededor de 44 ppm, debido a los ligandos fosfina inequivalentes que también intercambian sus posiciones. El espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **24** contiene un triplete a -21.8 ppm ($^2J_{\text{Si,P}} = 1.5$ Hz). Por su parte, el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **25** muestra un triplete a -14.9 ppm ($^2J_{\text{Si,P}} = 5$ Hz), debido al átomo de silicio coordinado al centro metálico, y un singlete a -6.0 ppm, correspondiente a los sustituyentes siloxi del ligando sililo. Los espectros RMN de **26** y **27** concuerdan con los de **22** y **23**. Así, los espectros de ^1H , en hidrocarburos, a temperatura ambiente muestran un doblete de dobletes en la región de campo alto, a -10.70 ppm ($^2J_{\text{H,P}} = 13.8$ y 10.8 Hz) para **26** y a -10.58 ppm ($^2J_{\text{H,P}} = 13.3$ y 11.3 Hz) para **27**, que se ensancha a medida que disminuye la temperatura de la muestra sin llegar a decoalescer (Figura AII.37). Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un sistema de espín AB centrado a 66.2 ppm ($\Delta\nu = 2535$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 156$ Hz) para **26** y a 65.6 ppm ($\Delta\nu = 2869$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 159$ Hz) para **27**, mientras que los de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestran un doblete de dobletes a 10 ppm ($J_{\text{Si,P}} = 18.0$ y 14.7 Hz) para **26** y a 5.4 ppm ($J_{\text{Si,P}} = 23.6$ y 18.8 Hz) para **27**. Adicionalmente, el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **27** presenta dos singletes a -3.7 y -4.4 ppm, debidos a los sustituyentes trimetilsiloxi inequivalentes.

Esquema 2.4. Preparación de los complejos **24–27****2.2.3. Reacciones de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con Et_3GeH**

Una vez demostrada la generalidad para silanos terciarios de las reacciones de metátesis de enlaces σ , generadas mediante procesos tándem que implican activación σ -acoplamiento cruzado, decidimos investigar su extensión a germanos terciarios. El tratamiento de disoluciones de **19** en tolueno, a 50 °C, con 1.0 equiv de Et_3GeH conduce inicialmente al derivado $\text{OsH}_5(\text{GeEt}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**28**); el homólogo germilo de **20**. Al igual que este último, el complejo **28** pierde una molécula de etano para dar el producto de la metátesis de enlaces σ $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-GeH-}[\text{iPr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{GeEt}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**29** en el Esquema 2.5). Los espectros RMN de **28** en tolueno- d_8 están de acuerdo con los de los compuestos análogos de silicio. Así, el espectro de ^1H a temperatura ambiente muestra una resonancia característica de una especie polihidruro, a -10.40 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 9.0$ Hz) ppm, que se ensancha a medida que disminuye la temperatura de la muestra sin llegar a decoalescer (Figura AII.42). Por su parte, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 44.3 ppm debido a los ligandos fosfina. Los espectros RMN de **29** en tolueno- d_8 son similares a los de **22**, **23**, **26** y **27**. En el espectro de ^1H , a temperatura ambiente, la resonancia más relevante es un doblete de dobletes, a -11.0 ppm, con constantes de acoplamiento H–P de 14.5 y 9.3 Hz, mientras que el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra el

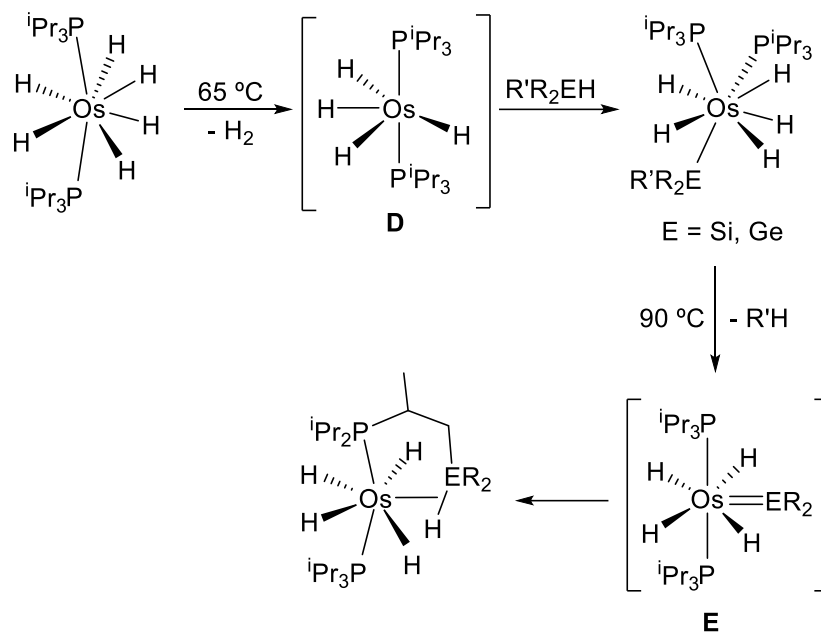
sistema de espín AB característico de esta clase de compuestos a 69.2 ppm ($\Delta\nu = 3148$ Hz y $J_{A,B} = 138$ Hz).

Esquema 2.5. Preparación de los complejos **28** y **29**



2.2.4. Mecanismo de las transformaciones

Las reacciones del complejo **19** con silanos y germanos terciarios para dar intermedios pentahidruro-osmio(VI)-sililo/germilo y su posterior transformación en especies tetrahidruro-osmio(IV)-fosfinosilano/germano son transformaciones generales. La formación de los complejos pentahidruro-osmio(VI)-sililo/germilo tiene lugar a través de la especie insaturada $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**D** en el Esquema 2.6), que experimenta la adición oxidante del enlace E–H (E = Si, Ge) de los silanos y los germanos. El tetrahidruro **D** se genera mediante la eliminación reductora de hidrógeno molecular de **19** y ha sido atrapado previamente con difenilfosfina,^{109a} piridinas,^{85d} 2,6-dimetilbenzonitrilo¹¹¹ y boranos.⁷⁸ La coordinación de ligandos fosfina y de bases de Lewis nitrogenadas da lugar a compuestos tetrahidruro de la clase $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{L}$, mientras que las moléculas de borano conducen a los complejos trihidruro-dihidruroborato $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-[H}_2\text{BR}_2]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. A diferencia de **D**, el complejo cloruro relacionado $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ reacciona con difenilsilano para formar $\text{OsH}_3(\text{SiClPh}_2)(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{OsH}_4(\text{SiClPh}_2)(\text{SiHPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ y con fenilsilano para dar $\text{OsH}_4(\text{SiClHPh})(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$.¹¹²

Esquema 2.6. Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **20–29**

La metátesis entre los enlaces σ E–C(sp^n) (E = Si, Ge; $n = 2, 3$) y C(sp^3)–H de los derivados pentahidruro-osmio(VI)-sililo/germilo $\text{OsH}_5(\text{ER}_2\text{R}')(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{ER}_2\text{R}' = \text{SiEt}_3$ (**20**), SiPh_3 (**21**), SiMe_2Ph (**24**), $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Me}$ (**25**), GeEt_3 (**28**)) para formar los complejos tetrahidruro-osmio(IV)-fosfinosilano/germano $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-EH-[}^i\text{Pr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{ER}_2\text{H]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ ($\text{ER}_2 = \text{SiEt}_2$ (**22**), SiPh_2 (**23**), SiMe_2 (**26**), $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**27**), GeEt_2 (**29**)), se puede racionalizar como un proceso de dos pasos. El primero sería la eliminación reductora del hidrocarburo $\text{R}'\text{-H}$ de los complejos pentahidruro, para dar los intermedios tetrahidruro-osmio(IV)-silileno/germileno $\text{OsH}_4(\text{ER}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (E = Si, Ge) (**E** en el Esquema 2.6). En este contexto debe mencionarse que se han aislado y caracterizado un número limitado de compuestos silileno de osmio(II). Tales especies generalmente se forman mediante eliminación α de hidrógeno en intermedios sililo secundarios.¹¹³ La salida de $\text{R}'\text{-H}$ (etano (**20** y **28**), benceno (**21** y **24**) o metano (**25**)) de los derivados pentahidruro debe verse como el proceso inverso a una adición 1,2 de un enlace C–H del hidrocarburo correspondiente al enlace doble Os–E (E = Si, Ge) del

intermedio silileno/germileno **E**. La eliminación podría estar favorecida por el gran número de átomos de hidrógeno coordinados al metal. Una vez formado el doble enlace Os–E, este experimentaría la adición 1,2 de un enlace C(sp³)–H de un grupo metilo de un sustituyente isopropilo de uno de los ligandos fosfina, en el segundo paso. Con el fin de obtener información sobre la metátesis, seguimos la conversión del derivado trifenilsililo **21** en **23**, en función del tiempo, mediante espectroscopía RMN de ³¹P{¹H}, en tolueno, entre 363 y 388 K. En este rango de temperaturas, el intermedio silileno **E** no se detectó. Esto indica que la liberación de R'–H debe ser el paso determinante de la velocidad de la metátesis, mientras que la adición del enlace C(sp³)–H de la fosfina al doble enlace Os–Si sería rápida. De acuerdo con esto, cuando el ligando sililo posee sustituyentes diferentes, se observa la liberación del hidrocarburo que se genera de la ruptura del enlace Si–sustituyente más débil. La Figura 2.5 muestra los espectros de la transformación a 378 K. La desaparición de **21** (Figura 2.6 y AII.1), con el correspondiente aumento de la concentración de **23**, es una función exponencial del tiempo, característica de un proceso de primer orden, que se ajusta a la Ec. 2.1:

$$\ln \frac{[\mathbf{21}]}{[\mathbf{21}]_0} = -kt \quad (2.1),$$

donde $[\mathbf{21}]_0$ es la concentración inicial de **21** y $[\mathbf{21}]$ es la concentración en el tiempo t . Los valores obtenidos para la constante de velocidad k en el rango de temperaturas estudiado se recopilan en la Tabla 2.1. Los parámetros de activación calculados a partir del análisis de Eyring (Figura 2.7) son $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -14 \pm 9 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que combinados dan un valor de $^{298}\Delta G^\ddagger$ de $27 \pm 6 \text{ kcal mol}^{-1}$. El valor negativo de la entropía de activación sugiere que se trata de un proceso intramolecular, que tiene lugar a través de un estado de transición altamente ordenado, consistente con una eliminación directa de R'–H a través de una interacción de cuatro centros.

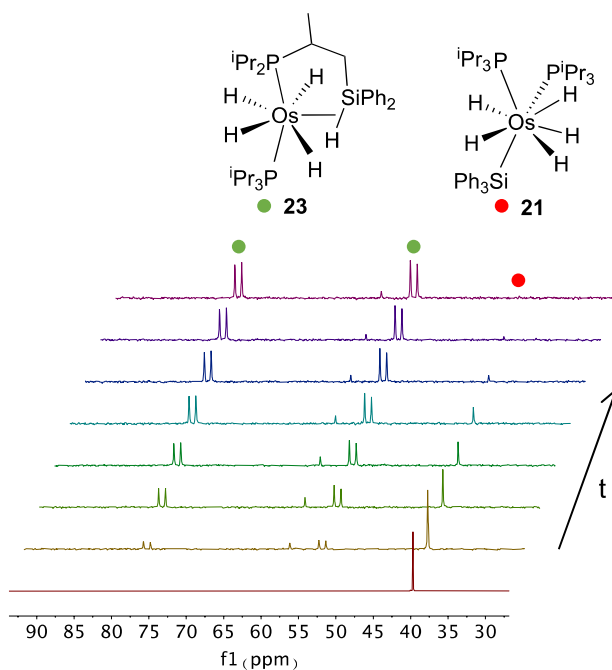


Figura 2.5. Espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz) mostrando la transformación de **21** en **23**, en tolueno a 378 K.

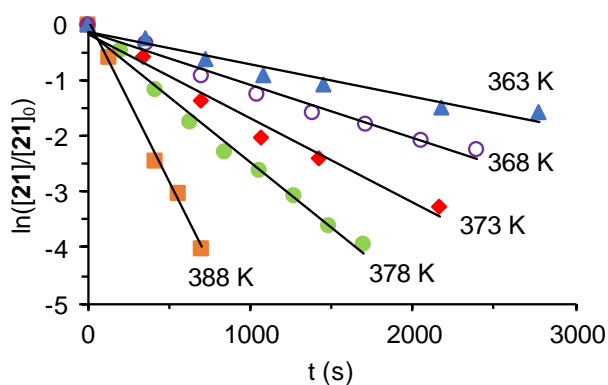


Figura 2.6. Representación de la Ec. 3.1 para la transformación de **21** en **23**, en tolueno, a diferentes temperaturas.

Tabla 2.1. Constantes de velocidad para la transformación de **21** en **23**, en tolueno, a diferentes temperaturas

T (K)	$[\mathbf{21}]_0$ (M)	k (s^{-1})
363	0.032	$(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
368	0.032	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
373	0.032	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
378	0.032	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
388	0.032	$(5.7 \pm 0.6) \times 10^{-3}$

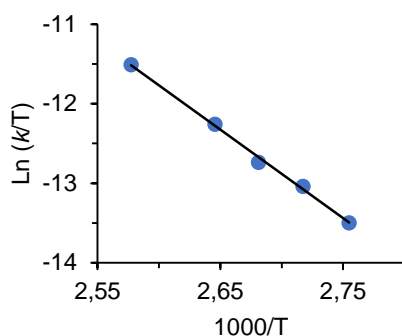


Figura 2.7. Representación de Eyring de la transformación de **21** en **23** en tolueno.

2.3. Deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-GeH-}[\text{iPr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{GeEt}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$

El hidrógeno molecular tiene un contenido energético por unidad de masa aproximadamente tres veces mayor que el de los combustibles fósiles, pero su contenido energético por volumen es bajo, a temperatura y presión estándar, lo que dificulta su almacenamiento y transporte. En este contexto, el concepto de almacenamiento químico de hidrógeno cobra sentido, porque varios compuestos químicos contienen una cantidad de hidrógeno razonable, que puede liberarse a conveniencia, en presencia de un catalizador.¹¹⁴ Los aminoboranos, y en particular el amoniaco-borano, están entre los candidatos químicos más prometedores debido a su alto contenido de hidrógeno. Algunos complejos polihidruro catalizan la deshidrogenación de estos materiales, de forma eficiente y cinéticamente controlada,^{63a,64d,115} pero su principal desventaja es que son difíciles de reciclar.¹¹⁶ Una alternativa viable es el uso de algunos líquidos orgánicos o sólidos de bajo punto de fusión, tales como alcanos, aminas, alcoholes o ácido fórmico.¹¹⁷ Estos depósitos químicos de hidrógeno también se deshidrogenan catalíticamente en presencia de algunos complejos polihidruro^{74l,79} y, a diferencia de los aminoboranos, pueden experimentar la hidrogenación reversible promovida por metales.⁶¹ Además, son

compatibles con las infraestructuras de transporte y repostaje existentes, gracias a su fácil manejo.

El ácido fórmico se considera una de las opciones más prometedoras. Aunque solo contiene un 4.4 % de hidrógeno en peso, proporciona un contenido volumétrico del vector equivalente a 1.77 kW h L^{-1} , en su descomposición en H_2 y CO_2 (Ec. 2.2 en la Figura 2.8), como consecuencia de su alta densidad (1.22 g mL^{-1}). Dicho valor supera el de los tanques de almacenamiento estándar actuales de la industria (H_2 a 70 MPa), alrededor de 1.4 kW h L^{-1} . Además, este ácido se produce a gran escala y es fácil de manejar en condiciones ambientales, debido a su baja inflamabilidad y toxicidad.¹¹⁸ Su reciclabilidad también se está mejorando constantemente. En ella juegan un papel destacado algunos polihidruros de hierro,¹¹⁹ rutenio¹²⁰ e iridio^{87a,121} a través de la hidrogenación de CO_2 . Por el contrario, el papel de los complejos polihidruro en la descomposición catalítica de ácido fórmico en H_2 y CO_2 es muy pobre. Se han empleado catalizadores basados en elementos representativos¹²² y metales $3d$.¹²³ No obstante, predominan los sistemas centrados en elementos $4d$ y $5d$,¹²⁴ principalmente rutenio,¹²⁵ rodio¹²⁶ e iridio,¹²⁷ con algunos ejemplos recientes basados en paladio;¹²⁸ ninguno de ellos pertenece a la familia de los complejos polihidruro. Los catalizadores para esta reacción basados en complejos polihidruro se reducen a los derivados de osmio **I**^{29p} y **II**^{79h} (Figura 2.8), en consonancia con la riqueza de la química de los complejos polihidruro de osmio.^{48,129}

El complejo **II** es un catalizador bifuncional formado por un metal básico y un ligando ácido σ -dador y π -aceptor.¹³⁰ Este complejo es pionero en invertir la dirección del flujo de densidad electrónica, ya que el enlace $\text{Os(IV)}\text{--Ge(II)}$ mejora la basicidad del centro básico de osmio y la acidez del ligando ácido germileno. Como consecuencia, funciona de manera diferente a los catalizadores bifuncionales tradicionales. La etapa rápida del proceso, que involucra la formación de H_2 , ocurre exclusivamente en la esfera

de coordinación del centro básico de osmio, mientras que tanto éste como el ácido de Lewis σ -dador promueven cooperativamente la liberación de CO_2 , que es la etapa determinante de la velocidad (Esquema 2.7).^{79h} Por lo tanto, este último paso puede verse como un proceso intramolecular asistido por ácido, ya que el grupo formiato rota alrededor del enlace Ge-O para aproximar su átomo de hidrógeno al centro de osmio.

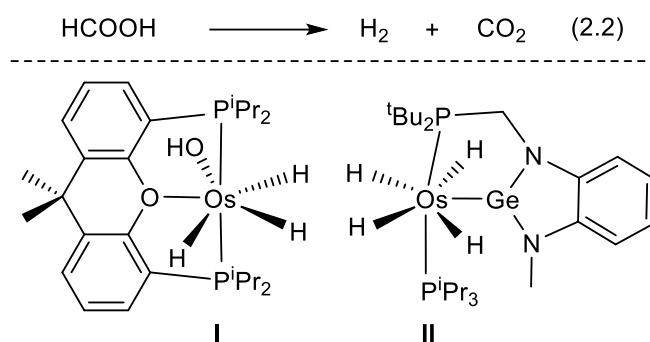
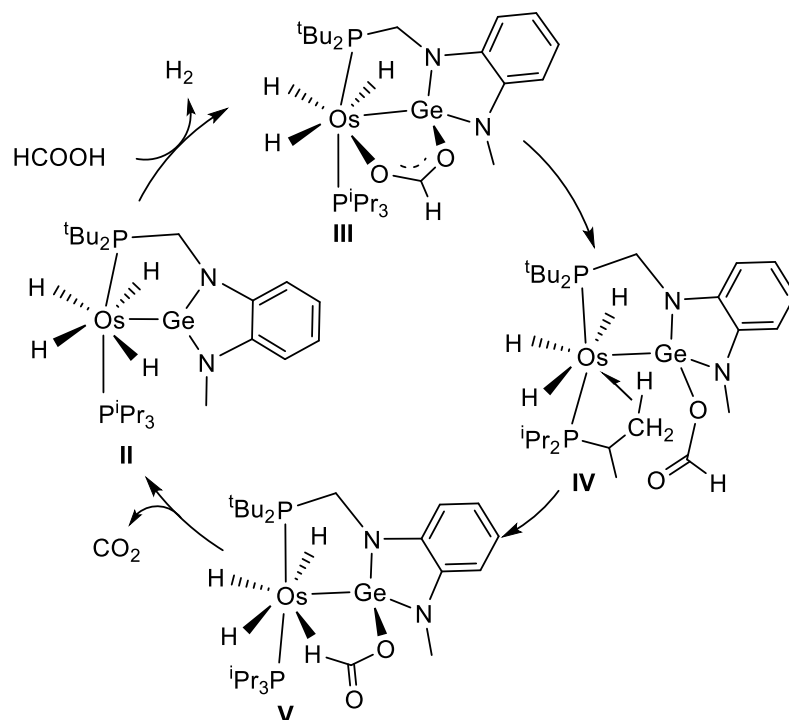


Figura 2.8. Catalizadores de la familia de los complejos polihidruro para la deshidrogenación de ácido fórmico.

Esquema 2.7. Ciclo catalítico para la deshidrogenación de ácido fórmico promovida por el complejo **II**



A diferencia del átomo de germanio del ligando bidentado fosfina-germileno de **II**, el átomo de germanio del ligando fosfina-germano de **29** tiene los electrones precisos para lograr la saturación electrónica. Con el fin de encontrar similitudes y diferencias entre ambos sistemas y profundizar en el papel que juega la asistencia ácida en el proceso de liberación de CO₂, decidimos investigar el comportamiento catalítico del complejo **29** en la deshidrogenación de ácido fórmico.

Este estudio muestra el descubrimiento de un nuevo complejo polihidruro que cataliza la deshidrogenación de ácido fórmico y la elucidación de su mecanismo de acción, basándonos en el estudio cinético de la catálisis, cálculos DFT y reacciones estequiométricas. Demostramos que la asistencia ácida se produce de manera intermolecular, cuando la ayuda intramolecular no es posible, utilizando el mismo sustrato como fuente externa de ácido.

2.3.1. Estudio cinético de la deshidrogenación

El complejo **29** cataliza la descomposición de ácido fórmico para producir cuantitativamente H₂ y CO₂ según la Ec. 2.2 (Figura 2.8). Durante la deshidrogenación, la única especie metálica detectada por espectroscopía RMN de ³¹P{¹H} es el propio catalizador, que se recupera inalterado al final del proceso. Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno, en un reactor cerrado bajo condiciones de volumen constante, entre 333 y 373 K, con concentraciones de catalizador y ácido en los rangos 0.53 x 10⁻² – 2.60 x 10⁻² M y 0.26 – 0.79 M, respectivamente. Para obtener información acerca del funcionamiento del catalizador y del mecanismo de la descomposición, estudiamos la cinética de la catálisis en condiciones de pseudo-primer orden. La presión parcial del hidrógeno generado (P_{H_2} ; atm) se determinó de acuerdo con la Ec. 2.3, donde P_T y P_{CO_2} son la presión total y la presión parcial de CO₂, respectivamente.

$$P_{H_2} = P_T - P_{CO_2} \quad (2.3)$$

Las velocidades de la formación de H_2 se obtuvieron a partir de los experimentos de evolución de gas usando la Ec. 2.4, donde V es el volumen del reactor (L), R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de reacción (K) y V_{sol} es el volumen de la disolución (L). La Tabla 2.2 recopila los valores obtenidos bajo cada condición experimental particular de temperatura, concentración de catalizador y ácido fórmico. La Figura 2.9 ejemplifica el curso de las reacciones llevadas a cabo a 363 K, a diferentes concentraciones de catalizador y una concentración inicial de ácido fórmico de 0.53 M.

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \left(\frac{dP_{H_2}}{dt} \right) \frac{V}{RTV_{sol}} \quad (2.4)$$

Tabla 2.2. Datos cinéticos para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por **29**

T (K)	[29] (10^2 M)	[HCO ₂ H] ₀ (M)	$d[H_2]/dt$ (10^2 M min ⁻¹)	k (min ⁻¹)
363	0.53	0.53	0.20	0.38
363	0.91	0.53	0.38	0.42
363	1.06	0.53	0.44	0.42
363	1.60	0.53	0.73	0.46
363	2.60	0.53	1.14	0.44
363	1.60	0.26	0.72	0.45
363	1.60	0.40	0.72	0.45
363	1.60	0.66	0.73	0.46
363	1.60	0.79	0.71	0.45
333	1.60	0.53	0.03	0.02
343	1.60	0.53	0.11	0.07
353	1.60	0.53	0.31	0.20
373	1.60	0.53	1.66	1.04

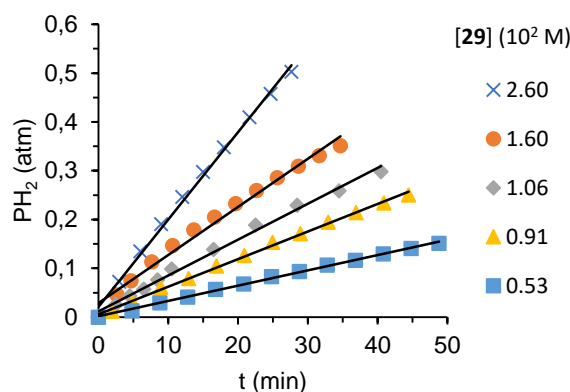


Figura 2.9. Representación de la presión de H_2 vs tiempo para la deshidrogenación de ácido fórmico en tolueno (0.53 M), a 363 K, a diferentes concentraciones de catalizador (**29**).

La ley de velocidad para la formación de H_2 mediante la descomposición de ácido fórmico catalizada por **29** se puede obtener mediante la expresión matemática general representada en la Ec. 2.5:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k[29]^a [HCO_2H]_0^b \quad (2.5)$$

Los órdenes de reacción con respecto al catalizador y al ácido fórmico se determinaron a 363 K. Para una concentración inicial de ácido fórmico 0.53 M, la representación de $\ln(d[H_2]/dt)$ frente a $\ln[29]$ proporcionó una línea recta de pendiente 1.1 ± 0.1 (Figura 2.10a). Esto indica que la deshidrogenación es de primer orden con respecto a la concentración de catalizador; es decir, $a = 1$ en la Ec. 2.5. Por el contrario, la velocidad de formación de H_2 es independiente de la concentración inicial de ácido fórmico (Figura 2.10b), para una concentración de catalizador de 1.6×10^{-2} M, lo que revela que $b = 0$ en la Ec. 2.5. Por tanto, la ley de la velocidad es:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k[29] \quad (2.6)$$

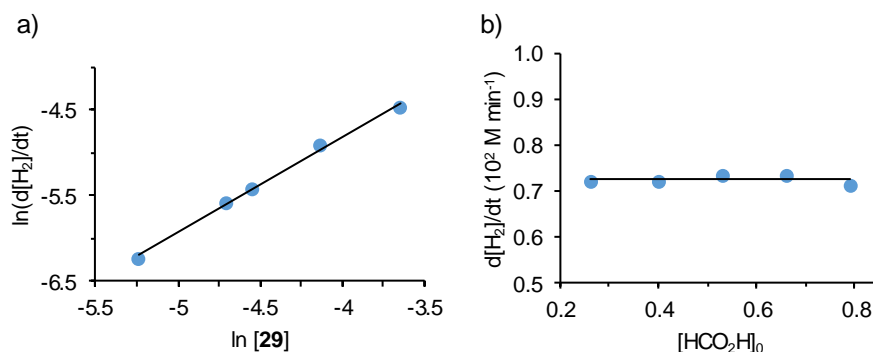


Figura 2.10. (a) Representación de $\ln(d[\text{H}_2]/dt)$ vs $\ln[\text{29}]$ para la deshidrogenación de ácido fórmico ($[\text{HCOOH}]_0 = 0.53 \text{ M}$) promovida por **29** en tolueno, a 363 K. (b) Representación de $d[\text{H}_2]/dt$ vs $[\text{HCO}_2\text{H}]_0$ para la deshidrogenación de ácido fórmico promovida por **29** ($[\text{29}] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$) en tolueno a 363 K.

La representación de $d[\text{H}_2]/dt$ frente a $[\text{29}]$, a 363 K (Figura 2.11a), proporciona un valor de k a esta temperatura de $0.44 \pm 0.04 \text{ min}^{-1}$. Los parámetros de activación calculados a partir del análisis de Eyring (Figura 2.11b) son $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -1 \pm 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que combinados dan un valor de $^{298}\Delta G^\ddagger$ de $23 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

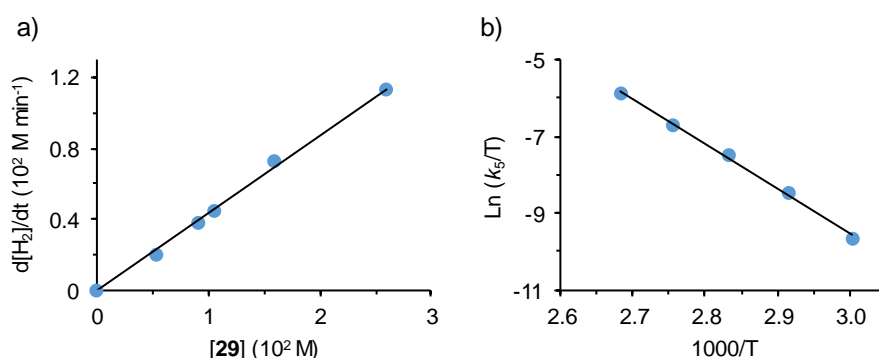


Figura 2.11 (a) Representación de las velocidades iniciales de la deshidrogenación de ácido fórmico ($[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 0.53 \text{ M}$) vs $[\text{29}]$ (Ec. 2.6) en tolueno a 363 K. (b) Representación de Eyring para la deshidrogenación de ácido fórmico ($[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 0.53 \text{ M}$) promovida por **29** ($[\text{29}] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$) en tolueno, entre 333 y 373 K.

La eficiencia de un catalizador en una reacción determinada se ha evaluado tradicionalmente mediante el valor del “*turnover frequency (TOF)*”. Sin embargo, hoy en día, está claro que solo el “*standard turnover frequency (TOF⁰)*” permite una evaluación rigurosa de dicha eficiencia, dado que solo ese valor es consistente y puede compararse con el de otros catalizadores.¹³¹ Desafortunadamente, rara vez se obtienen los valores de TOF⁰ de la catálisis. Por lo tanto, el valor experimental de $^{298}\Delta G^\ddagger$ de la reacción en presencia del catalizador se convierte en la medida más razonable de la eficiencia de dicho catalizador. Los valores de $^{298}\Delta G^\ddagger$ para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por sistemas homogéneos de metales de transición están en el rango de 17–26 kcal mol⁻¹.^{61,29p,79h,132} El valor de $^{298}\Delta G^\ddagger$ obtenido para **29** se encuentra en la parte central de este rango, lo que indica que el complejo **29** es un catalizador de eficiencia media, similar a la del complejo **II**.

La deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por metales tiene dos etapas: la formación de H₂ y la formación de CO₂. La ley de velocidad dada en la Ec. 2.6 y el hecho de que **29** sea la especie metálica mayoritaria durante la descomposición sugieren que el paso determinante de la velocidad en este caso es la formación de H₂. Por tanto, el mecanismo de la catálisis se puede resumir de la siguiente manera: el complejo **29** libera lentamente una molécula de H₂ para producir un intermedio insaturado, que extrae rápidamente los átomos de hidrógeno del ácido fórmico para regenerar **29** liberando CO₂.

2.3.2. Cálculos DFT sobre el mecanismo

Llevamos a cabo cálculos DFT (SMD-(tolueno)-wB97XD//SDD/cc-pVDZ) sobre ambas etapas de la descomposición, para conocer los detalles íntimos del mecanismo. Los valores de ΔG se calcularon a 298.15 K y 1 atmósfera. La Figura 2.12 muestra el

perfil calculado para la reacción, mientras que el Esquema 2.8 reúne los intermedios optimizados, contextualizando su papel durante la catálisis.

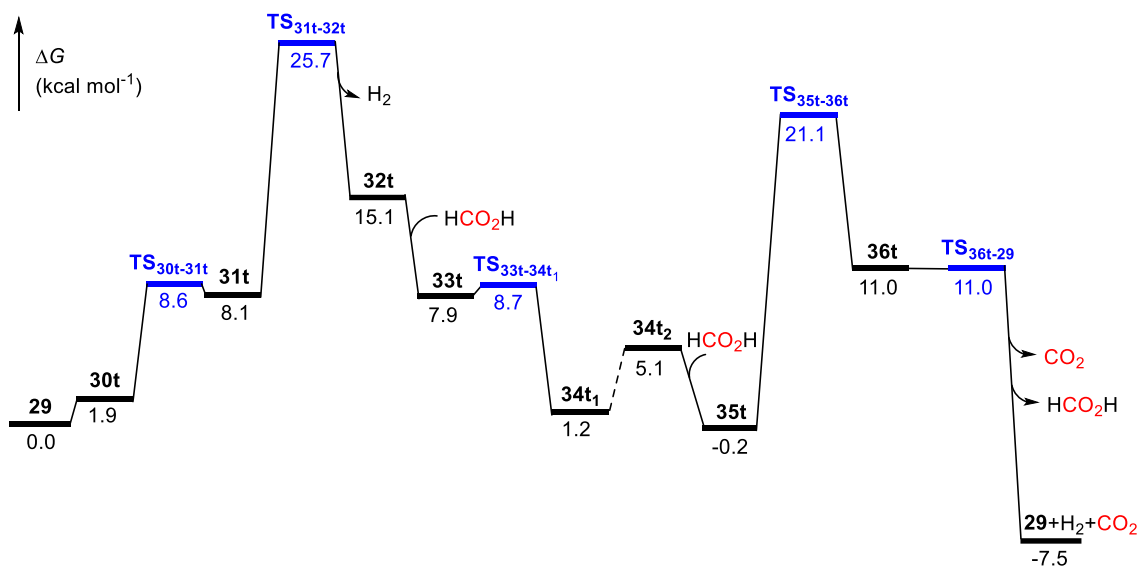
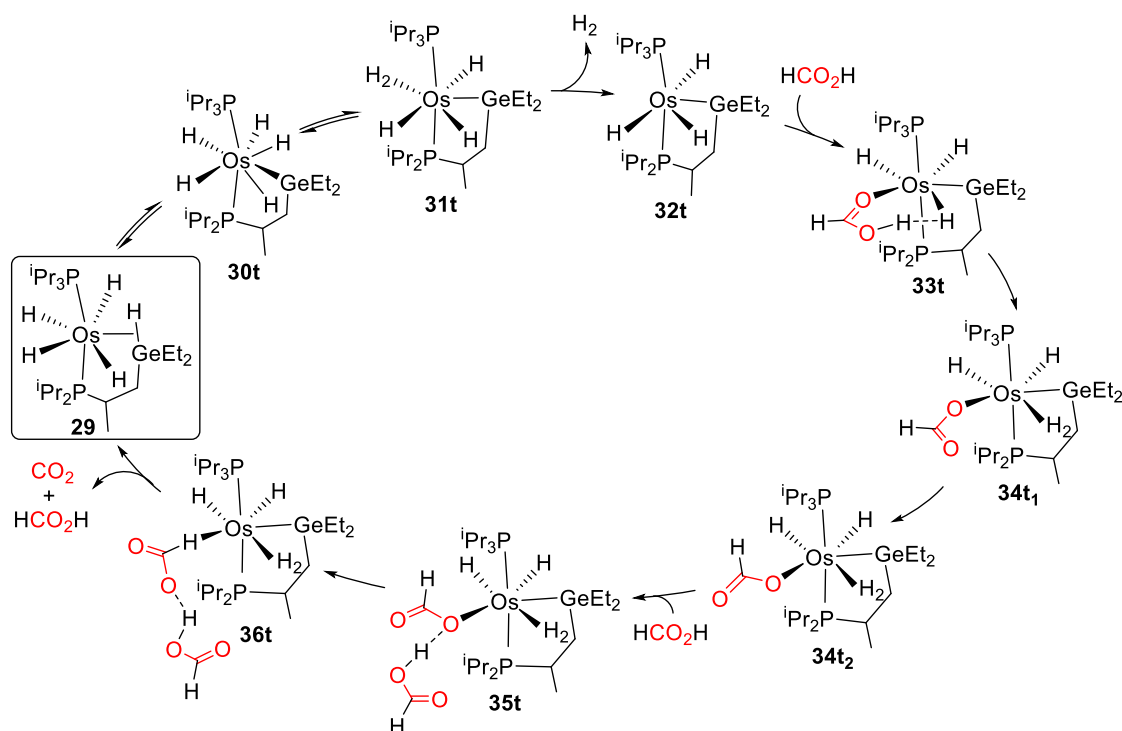


Figura 2.12. Perfil de energía calculado para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por **29**.

Los cálculos DFT revelan que el complejo **29** está en equilibrio con los derivados pentahidruro-osmio(VI) **30t** y trihidruro-osmio(IV)-(dihidrógeno de tipo Kubas) **31t**. Estas especies son 1.9 y 8.1 kcal mol⁻¹, respectivamente, menos estables que **29**. La primera resulta de la ruptura homolítica del enlace coordinado Ge–H. La adición oxidante da lugar a la estructura dodecaédrica típica de los complejos polihidruro, octacoordinados, de osmio.^{82f,108,109} El dodecaedro está definido por dos planos trapezoidales ortogonales; uno de ellos contiene los átomos de fósforo y dos ligandos hidruro, mientras que el otro está formado por los tres ligandos hidruros restantes y el átomo de germanio. La transformación de los ligandos hidruro, ubicados en el plano *P,H,H,P*, en un dihidrógeno de tipo Kubas (H–H = 0.936 Å) y la reducción simultánea del centro metálico de osmio(VI) a osmio(IV) genera el intermedio **31t**. La liberación de la molécula de hidrógeno coordinada conduce a la especie insaturada trihidruro-

osmio(IV) **32t**. La disociación ocurre a través del estado de transición **TS31t-32t**, que se encuentra $25.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de **29**. Este valor es similar al obtenido para $^{298}\Delta G^\ddagger$ a partir del análisis de Eyring que muestra la Figura 2.11b. Además, de acuerdo con ello, representa la barrera más alta del perfil.

Esquema 2.8. Ciclo catalítico para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por **29**



El intermediario **32t** promueve la activación heterolítica del enlace O-H del ácido, usando uno de los ligandos hidruro como base interna. La activación está dirigida por el otro átomo de oxígeno. Así, inicialmente se forma la especie saturada **33t**, que presenta una interacción electrostática entre el átomo de hidrógeno unido al átomo de oxígeno libre del ácido fórmico coordinado y un ligando hidruro próximo. La interacción está fuertemente respaldada por la separación entre los átomos involucrados de 1.347 \AA , que es mucho más corta que la suma de los radios de Van der Waals ($\text{rvdw}(\text{H}) = 1.20 \text{ \AA}$),^{57b} y por las cargas de Mulliken y NBO del ligando hidruro (-0.165 y -0.231) y del átomo

de hidrógeno unido al oxígeno del ácido fórmico (+0.280 y +0.485). Dicha interacción se puede describir como un enlace de dihidrógeno.¹³³ La transferencia de protón del ácido al hidruro genera un ligando dihidrógeno de tipo Kubas ($H-H = 0.916 \text{ \AA}$). El intermedio resultante **34t₁** posee un ligando κ^1 -O-formiato cuyo átomo de hidrógeno se encuentra alejado del centro metálico, en dirección opuesta al mismo. Por lo tanto, el grupo formiato debe pivotar sobre el átomo de oxígeno unido al metal para acercar el átomo de hidrógeno a este último. Este proceso da lugar a **34t₂**, que es un rotámero de **34t₁**, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable. El intermedio **34t₂** es una especie saturada y, por tanto, la extracción del átomo de hidrógeno del grupo formiato no se puede producir mediante una reacción de β -eliminación. Por ello, el fragmento metálico se ve obligado a deslizarse a través del grupo formiato, desde el átomo de oxígeno coordinado al átomo de hidrógeno libre, siguiendo la trayectoria O–C–H. El deslizamiento permite la liberación de CO_2 y la regeneración de **29**, pero la barrera de energía a superar, $27.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a **29**, es más alta que la energía de activación correspondiente a la eliminación de H_2 de **29** y que la energía de activación de la reacción catalítica. En consecuencia, esta vía no es consistente con los hechos experimentales, aunque en principio la barrera podría ser accesible energéticamente.

Se ha observado que la velocidad de la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por algunos complejos de metales de transición aumenta drásticamente al añadir ácidos de Lewis a la disolución catalítica.^{123c} Dada la participación del germileno ácido en la etapa de formación de CO_2 del proceso catalizado por **II** (Esquema 2.7),^{79h} razonamos que el átomo de hidrógeno ácido (OH) del ácido fórmico también podría ejercer un efecto positivo en este caso particular. En efecto, encontramos que una interacción electrostática entre este átomo de una segunda molécula de ácido fórmico y el átomo de oxígeno unido al centro metálico de **34t₂** estabiliza el sistema hasta 0.2 kcal

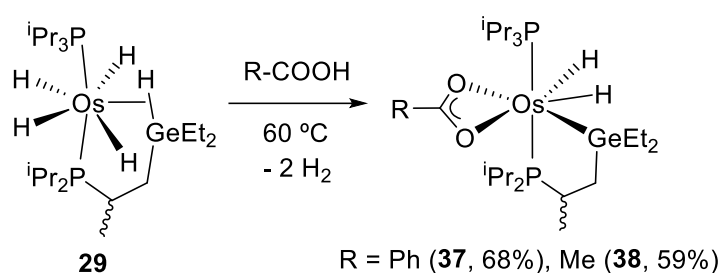
mol⁻¹ por debajo de **29**. Además, la formación del enlace de hidrógeno en el aducto **35t** facilita el deslizamiento del fragmento metálico a través de la ruta O–C–H, reduciendo la barrera para la liberación de CO₂ a 21.1 kcal mol⁻¹.¹³⁴ La segunda molécula de ácido fórmico no participa directamente en el deslizamiento; la interacción de su átomo de hidrógeno OH con el átomo de oxígeno unido al centro metálico parece reducir el poder de coordinación de dicho átomo, lo que abre la puerta al movimiento del metal. La nueva barrera es 4.6 kcal mol⁻¹ más baja que la energía de activación obtenida mediante cálculos DFT para la disociación del H₂ de **29**, que corresponde a la etapa determinante de la velocidad de la catálisis. Por lo tanto, esta vía de liberación de CO₂ asistida por ácido fórmico es congruente con la evidencia experimental. Tiene lugar en dos pasos, a través del aducto **36t**. Esta especie es el resultado directo del deslizamiento y, a diferencia de **35t**, contiene el grupo formiato coordinado a través del átomo de hidrógeno. El intermedio **36t** libera CO₂ y la segunda molécula de ácido fórmico, regenerando **29**, en un proceso sin barrera que también libera 7.5 kcal mol⁻¹ respecto a **29**.

2.3.3. Reacciones estequiométricas con ácido benzoico y ácido acético

Hemos estudiado la reactividad de **29** frente a ácidos carboxílicos incapaces de experimentar la reacción que se muestra en la Ec. 2.2, con el fin de tener evidencia experimental de la existencia y naturaleza de los intermedios situados entre los pasos que involucran la disociación de H₂ y la liberación de CO₂. El tratamiento de disoluciones de **29**, en tolueno, con 1.1 equiv de los ácidos benzoico y acético, a 60 °C, durante 24 h produce la liberación de 2.0 equiv de H₂ y la formación de los derivados dihidruro-osmio(IV) OsH₂{κ²-O,O-[O₂CR]}{κ²-P,Ge-[ⁱPr₂PCH(Me)CH₂GeEt₂]}(P^{*i*}Pr₃) (R = Ph (**37**), Me (**38**); Esquema 2.9). La formación de estos complejos es consistente con la participación del intermedio **34t₁** en la catálisis. En efecto, la formación de estos

complejos se puede racionalizar a través del intermedio **32t**. La activación heterolítica del enlace O–H de los ácidos promovida por **32t** conduciría inicialmente a derivados κ^1 -*O*-carboxilato análogos a **34t1**; **^R34t1**. El posterior desplazamiento del ligando dihidrógeno tipo Kubas, por el átomo de oxígeno libre del respectivo grupo κ^1 -*O*-carboxilato debería dar los compuestos aislados.

Esquema 2.9. Preparación de los complejos **37** y **38**



Los complejos **37** y **38** se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos del 68 y 59 %, respectivamente. La geometría de coordinación propuesta para estas especies en el Esquema 2.9 se confirmó mediante análisis de difracción de rayos X de un monocristal del derivado acetato **38**. La estructura tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica, que corresponden a los enantiómeros de uno de los dos posibles diastereoisómeros resultantes de la quiralidad tanto del átomo C(1) del ligando κ^2 -*P,Ge* como del centro metálico. La Figura 2.13 ofrece una vista de uno de los enantiómeros. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los átomos de fósforo ocupando las posiciones apicales (P(1)–Os(1)–P(2) = 168.30(2)° y 171.44(2)°), mientras que los ligandos hidruro se sitúan en el plano ecuatorial entre el grupo quelato carboxilato y el átomo de germanio.

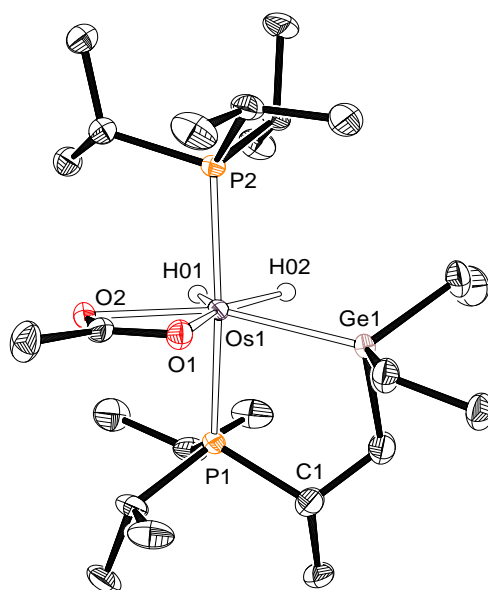
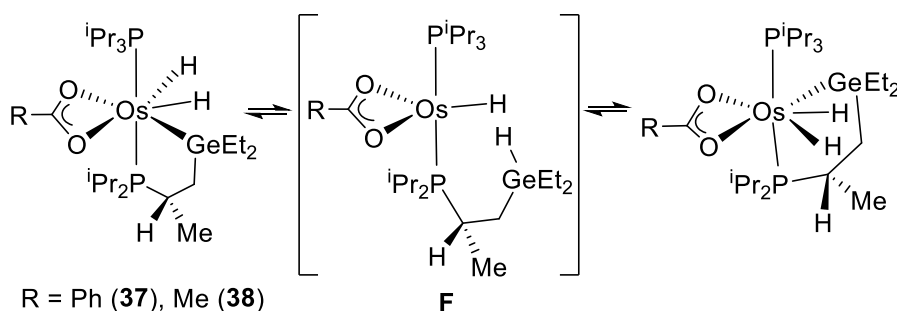


Figura 2.13. Diagrama molecular de una de las dos moléculas independientes de **38** en la unidad asimétrica, con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os(1)–P(1) = 2.3677(5), 2.3480(5), Os(1)–P(2) = 2.3818(5), 2.3709(5), Os(1)–Ge(1) = 2.4122(2), 2.4888(3), Os(1)–O(1) = 2.2910(15), 2.2251(15), Os(1)–O(2) = 2.1701(14), 2.2528(15); P(1)–Os(1)–P(2) = 168.305(19), 171.439(18), Ge(1)–Os(1)–P(1) = 82.040(14), 82.204(15), Ge–Os(1)–P(2) = 104.508(14), 102.402(15).

Los diastereoisómeros **37** y **38** participan en un equilibrio rápido de epimerización en disolución, a temperatura ambiente. Así, los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ambos compuestos en tolueno- d_8 , entre 243 K y 298 K, muestran un sistema de espín AB, alrededor de 43 ppm, que se convierte en dos a 193 K y 183 K (Figuras AII.52 y AII.57). Los espectros RMN de ^1H respaldan tal equilibrio y revelan que los ligandos hidruro participan además en un proceso de intercambio de posición activado térmicamente. A temperatura ambiente, estos espectros contienen un doblete de dobletes ancho debido a ligandos hidruro no equivalentes ($T_{1(\text{min})} = 102\text{--}133$ ms), alrededor de -16.8 ppm, que se convierte en cuatro señales a temperaturas por debajo de 193 K (Figuras AII.50 y AII.55). El proceso de epimerización probablemente ocurre a través de intermedios insaturados

pentacoordinados hidruro-osmio(II)-carboxilato (**F** en el Esquema 2.10), que resultan de la eliminación reductora Ge–H. El centro metálico de dichos intermedios readiciona oxidativamente el enlace Ge–H por el lado O–Os–H opuesto al de la eliminación reductora.

Esquema 2.10. Epimerización de los complejos **37** y **38**



2.4. Conclusiones

Este capítulo muestra el descubrimiento de un nuevo tipo de reacción; la metátesis entre enlaces σ Si–C(spⁿ) y H–C(sp³) ($n = 2, 3$). Las reacciones han tenido lugar en la esfera de coordinación del centro metálico de un polihidruro de osmio. El complejo hexahidruro OsH₆(PⁱPr₃)₂ reacciona con silanos R₃SiH y R'R₂SiH para dar intermedios pentahidruro-osmio(VI)-sililo poco comunes, OsH₅(SiR₃)(PⁱPr₃)₂ y OsH₅(SiR₂R')(PⁱPr₃)₂, que han sido completamente caracterizados. Estas especies d^2 evolucionan a los derivados tetrahidruro de osmio(IV) OsH₄{ κ^1 -P, η^2 -SiH-[ⁱPr₂PCH(Me)CH₂SiR₂H]}}, liberando los hidrocarburos R–H y R'–H, respectivamente. La eliminación de dichos hidrocarburos es consecuencia del desplazamiento de uno de los sustituyentes del ligando sililo por un grupo metilo de un sustituyente isopropilo de uno de los ligandos fosfina. El desplazamiento es selectivo cuando el ligando sililo posee

diferentes sustituyentes, liberándose el hidrocarburo que proviene del enlace Si–sustituyente más débil. La reacción de metátesis muestra generalidad para silanos terciarios y se ha extendido también a germanos.

El derivado fosfinogermano $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-GeH-}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{GeEt}_2\text{H}]\}$, cataliza la descomposición de ácido fórmico en H_2 y CO_2 . El estudio cinético de la catálisis, los cálculos DFT y las reacciones estequiométricas de este complejo con los ácidos benzoico y acético nos han permitido elucidar el mecanismo de la deshidrogenación. El complejo fosfino-germano libera una molécula de H_2 para dar un intermedio insaturado trihidruro-osmio(IV), que promueve la activación heterolítica del enlace O–H del ácido fórmico. El fragmento metálico del derivado saturado resultante ($\kappa^1\text{-O-formiato}$)-osmio(IV) se desliza a lo largo del grupo formiato, siguiendo la trayectoria O–C–H. El desplazamiento está asistido externamente por una molécula de ácido fórmico y da lugar a una especie ($\kappa^1\text{-H-formiato}$)-osmio(IV), que libera CO_2 para regenerar el derivado tetrahidruro-osmio(IV)-fosfinogermano y cerrar un ciclo catalítico. La disociación de H_2 de este complejo es el paso determinante de la velocidad de la catálisis. La comparación del mecanismo elucidado ahora con el elucidado previamente para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por **II** muestra que ambos tienen en común la necesidad de que la etapa de formación de CO_2 esté asistida por un centro ácido. Esto subraya la importancia de la asistencia ácida, que ocurre incluso en ausencia de ácidos de Lewis añadidos. En ausencia de estos últimos, la asistencia ácida es proporcionada por algún ligando del catalizador, como el germileno de **II**, o externamente por una segunda molécula del propio ácido fórmico, cuando el catalizador no tiene ningún centro ácido.

Conclusiones Generales

Los resultados de este estudio son una contribución al objetivo global de *cero emisiones netas, de gases de efecto invernadero, en la segunda mitad de este siglo*, en los ámbitos de la *optimización del uso de la energía producida* y de la implementación de la *economía del hidrógeno*.

La tecnología OLED permite un aprovechamiento más eficiente de la energía eléctrica en los procesos de iluminación y visualización de imágenes, entre otras ventajas. En este contexto, hemos desarrollado dos estrategias sintéticas alternativas a las existentes para la preparación de nuevas familias de emisores fosforescentes heterolépticos de iridio(III), que son los dopantes más importantes en número de los dispositivos PHOLED. Por una parte, hemos demostrado que las inserciones del triple enlace C–C de los alquinos, sustituidos con al menos un grupo carboxilato, y del doble enlace C=C de las cetonas α,β -insaturadas, en el enlace O–H, de los ligandos hidróxido, de los precursores dímeros, de iridio(III), del tipo $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(3b)_2]_2$ generan grupos β -dicetonato asimétricos, en la esfera de coordinación del metal, que actúan como el ligando 3b' de los emisores de la clase $[3b+3b+3b']$. Por la otra, hemos desarrollado un procedimiento de transmetalación que ha permitido coordinar por primera vez el ligando 1,3-di(2-piridil)fenilo, a un centro de iridio(III), de modo pincer; tal logro ha dado lugar a los primeros emisores de iridio(III) de la clase $[4t+5t']$ con dicho ligando.

Los complejos polihidruro de metales de transición están entre las herramientas más prometedoras para desarrollar *la economía del hidrógeno*, desde un punto de vista químico. En este ámbito hemos descubierto una nueva clase de reacción, en la esfera de coordinación del ion d^2 del polihidruro de osmio $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$: la metátesis entre los enlaces σ E–C(sp^n) (E = Si, Ge; $n = 2, 3$) y H–C(sp^3). El descubrimiento se ha traducido en la generación de dos nuevas familias de ligandos quelato, fosfinosilano y fosfinogermano, que estabilizan los tetrahidruros $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-EH-}$

$[\text{Pr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{ER}_2\text{H}]$ (E = Si, Ge). El nuevo complejo $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-GeH-}[\text{Pr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Et})_2\text{H}]\}$ se ha revelado como un catalizador eficiente en la deshidrogenación del ácido fórmico. La elucidación del mecanismo de la catálisis y su contextualización han permitido demostrar que la deshidrogenación se acelera en presencia de ácidos débiles, siendo el propio ácido fórmico el acelerante cuando en el medio no existe otro centro ácido.

El objetivo *cero emisiones a mitad del presente siglo* es un desafío, al que podemos contribuir los químicos generando nuevo conocimiento en distintas áreas. Esta memoria es una prueba de ello.

Parte Experimental

E.1. Instrumentación

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer 2400-B Series II CHNS.

Los espectros de masas de alta resolución se registraron en un espectrómetro Bruker MicroTof-Q con analizador híbrido Q-TOF. Los espectros de masas MALDI-TOF se realizaron en un Bruker AUTOFLEX III, MALDITOF/TOF equipado con una matriz de DCTB.

Los espectros infrarrojo (IR) se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (*Attenuated Total Reflection*). Todos los valores se expresan en cm^{-1} .

Los espectros resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros Bruker ARX 300 o Bruker Avance 300, 400 o 500 MHz. A lo largo de esta parte experimental, las constantes de acoplamiento, J y N ($N = {}^3J_{\text{H,P}} + {}^5J_{\text{H,P}}$ para ${}^1\text{H}$ o ${}^1J_{\text{C,P}} + {}^3J_{\text{C,P}}$ para ${}^{13}\text{C}$), y $\Delta\nu$ se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) y están referenciados respecto a la señal residual del disolvente deuterado en los espectros de ${}^1\text{H}$ y ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$, a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4) en los espectros de ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ y SiMe_4 para los espectros de ${}^{29}\text{Si}$. Se utilizaron experimentos RMN bidimensionales para ayudar a elucidar las estructuras, ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ COSY, ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ HSQC y ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ HMBC.

Durante los estudios fotofísicos, todas las muestras se manipularon bajo rigurosa exclusión de aire y agua. Los espectros UV-visible se midieron en un espectrómetro EVOLUTION 600. Los espectros de excitación y emisión en estado estacionario se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro JOBIN-YVON HORIBA FLUOROLOG FL-

3-11 con un detector de fuente de energía TBX-PS. El tratamiento de los datos se llevó a cabo con el software HORIBA JOBIN IBON DAS6.v6.1. Los tiempos de vida se midieron utilizando lámparas de nanosegundos coaxiales IBH 500F. Los rendimientos cuánticos se midieron por el método absoluto con una esfera integradora HAMAMATSU ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD MEASUREMENT SYSTEM C11347-11.

Las voltametrías cíclicas se midieron con un potenciostato VOLTALAB PST050 usando un hilo de platino como electrodo de trabajo, otro hilo de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de calomelanos saturado como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo bajo argón en disoluciones de acetonitrilo o diclorometano (10^{-3} M) usando Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de escaneo fue de 100 mV s^{-1} . Los potenciales redox están referenciados frente al par ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+).

Los datos de rayos-X se recogieron en difractómetros Bruker Smart APEX CCD, DUO CCD o D8 Venture equipados con un foco normal y una fuente de 2.4 kW (radiación Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).¹³⁵ Los cristales se enfriaron con un flujo de nitrógeno frío (Oxford Cryosystems). Los datos se recogieron sobre la esfera completa cubriendo 0.3° en ω . Se corrigieron los datos usando un método multiscan aplicado con el programa SADABS.¹³⁶ Las estructuras se resolvieron por Patterson o métodos directos y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa en F^2 con SHELXL2016,¹³⁷ incluyendo parámetros de desplazamientos isotrópicos y subsecuentemente anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de mínimos cuadrados de Fourier o se calcularon, y se refinaron libremente o usando un modelo restrictivo. Los grupos fenilo y *p*-tolil de los ligandos dicetonato del complejo **5** se encontraron desordenados. El refinado se llevó a cabo con dos grupos metilo con factores de ocupación complementarios (A 0.55, B 0.45) y geometría restringida. Los cristales de **12**

se obtuvieron como gemelos que no pudieron ser completamente resueltos. Como resultado, el pico residual más intenso es relativamente alto ($14.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$) y su posición está relacionada con la del átomo de iridio ($x, y, z+0.5$). Los ligandos hidruro de los complejos **21** y **23** se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier, pero se refinaron con la longitud Os–H fijada en 1.59 \AA . Todos los parámetros de refinamiento completos para cada cristal se pueden consultar en la web:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c02395> (capítulo 1),

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.9b03509> (capítulo 2),

<https://doi.org/10.1002/anie.202204081> (capítulo 3) y

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.4c00064> (capítulo 4).

E.2. Cálculos computacionales

La optimización de la geometría de los complejos del capítulo 1 y del apartado 2.2 se llevó a cabo sin limitaciones de simetría usando los paquetes de programas Gaussian09¹³⁸ empleando los funcionales B3LYP¹³⁹ complementados con la corrección de dispersión D3 de Grimme et al.¹⁴⁰ Los átomos de Ir y Os fueron descritos mediante un potencial de núcleo efectivo SDD para los electrones internos¹⁴¹ y su conjunto asociado de funciones de base doble- ζ para los externos, complementado con un conjunto de funciones de polarización f.¹⁴² El resto de átomos se describieron mediante las bases 6-31G**.¹⁴³ Todas las geometrías se optimizaron completamente a vacío y en THF¹⁴⁴ ($\epsilon = 7.4257$) y se caracterizaron como mínimos en la superficie de energía potencial mediante cálculos de frecuencia. Los cálculos TD-DFT se realizaron al mismo nivel de teoría en THF calculando las 50 excitaciones singlete-singlete más bajas partiendo del estado fundamental S_0 . Cabe señalar que la intensidad de las absorciones singlete-triplete calculadas por el programa G09 son cero puesto que no tiene en cuenta el acoplamiento

espín-órbita. Los espectros de absorción UV-Vis se calcularon con el programa GaussSum 3.¹⁴⁵ Las emisiones de los espectros de fosforescencia se calcularon a partir de las diferencias en energía (zpe) entre las geometrías optimizadas para los estados T_1 y S_0 en THF (**4–7**, **12**, **13**, **15** y **16**) o entre las optimizadas para los estados T_1 y singlete con la misma geometría (**18**). La topología de la densidad electrónica para el complejo **23** se analizó utilizando el paquete de programas AIMAll.¹⁴⁶

Las coordenadas cartesianas para las estructuras calculadas se encuentran en el archivo suplementario xyz en las webs anteriormente citadas. El archivo puede abrirse como un archivo de texto para leer las coordenadas o abrirse directamente con un programa de modelado molecular como Mercury (versión 3.3 o posterior, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>) para visualización y análisis.

Los cálculos DFT para el estudio del mecanismo de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por **29** se llevaron a cabo utilizando el funcional wB97XD,¹⁴⁷ que incluye la corrección de dispersión sugerida por Grimme,¹⁴⁸ así como efectos de interacción a larga distancia. Este funcional reproduce muy bien la geometría de coordinación local de los compuestos de metales de transición.¹⁴⁹ El átomo de Os se describió mediante un potencial de núcleo efectivo relativista de Stuttgart-Dresden y los conjuntos de bases asociados (SDD).¹⁵⁰ El conjunto de bases utilizado para los átomos restantes fue cc-pVDZ.¹⁵¹ El modelo continuo SMD se utilizó para modelar los efectos del disolvente (tolueno). Todos los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian09.¹³⁸ Los reactivos, intermedios y productos se caracterizaron mediante cálculos de frecuencia y tienen matrices Hessianas definidas positivas. Los estados de transición se identificaron por tener una frecuencia imaginaria en la matriz Hessiana. Se confirmó que los estados de transición conectan con los intermedios correspondientes mediante la aplicación de un vector propio correspondiente a la frecuencia imaginaria y la optimización posterior de

las estructuras resultantes. Las energías de Gibbs se calcularon a 298.15 K y 1 atm. Todos los valores mostrados en la Figura 2.12 corresponden a las energías de Gibbs en tolueno en kcal mol⁻¹.

E.3. Materiales

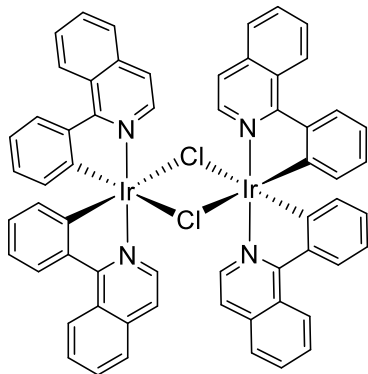
Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire bajo atmósfera de argón usando técnicas de Schlenk o caja seca.

Los disolventes se secaron por los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un aparato de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Para las reacciones que requieren condiciones más anhidras, se procedió a un secado posterior de los disolventes (P₂O₅ para *n*-pentano y *n*-octano; Na para tolueno).

Los materiales de partida [Ir(μ-Cl)(η²-COE)₂]₂ (**10**),¹⁵² [IrCl(μ-Cl){κ³-*N,C,N*-[dpyMeb]}]₂ (**14**)²⁵ y OsH₆(PⁱPr₃)₂ (**19**)⁹¹ se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía, al igual que los reactivos Hg(dpyb)Cl,^{45,153} 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina,¹⁵⁴ 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)-6-fenilpiridina¹⁵⁵ y 2-(1*H*-indol-2-il)-6-fenilpiridina.¹⁵⁶ Los silanos líquidos y Et₃GeH se destilaron a presión reducida en un horno de bolas Kugellrohr, calentando a 80 °C. Previamente al estudio de la reactividad con silanos y Et₃GeH, el material de vidrio fue sililado con una disolución al 5% de Me₃SiCl en diclorometano. La gel de sílice 60 (malla 230-400) utilizada para la purificación por cromatografía de columna de los distintos compuestos se desactivó con una mezcla de trietilamina/pentano (70:30) previamente a su utilización.

E.4. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos

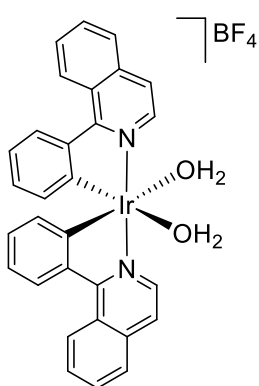
♦ Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2]_2$ (**1**)



Una mezcla del dímero **10** (500 mg, 0.56 mmol) y 1-fenilisoquinolina (470 mg, 2.30 mmol) en 2-etoxietanol (10 mL) se calentó a reflujo durante 12 h. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El sólido rojo obtenido se lavó con dietil éter (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 620 mg (87%). **RMN de ^1H**

(300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.00 (m, 4H), 8.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$, 2H), 7.90 (m, 4H), 7.80 (m, 2H), 6.90 (m, 2H), 6.55 (m, 4H), 6.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$, 2H). El espectro RMN de ^1H concuerda con el publicado previamente.¹⁵⁷

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



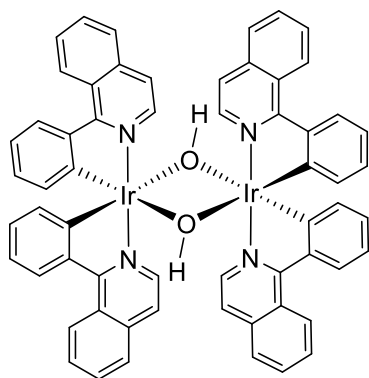
Una suspensión de **1** (2.5 g, 1.96 mmol) en acetona (60 mL) se trató con AgBF_4 (765 mg, 3.92 mmol). La mezcla se agitó durante 2.5 h en la oscuridad. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtró por Celite para eliminar el precipitado de AgCl y la disolución obtenida se concentró a vacío hasta un volumen aproximado de 1 mL. Se añadió agua (2.8 mL, 156 mmol) y la mezcla se agitó

durante 1.5 h. La suspensión resultante se llevó a sequedad a vacío. El sólido rojo obtenido se lavó con pentano (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 2.5 g (88%).

Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{IrBF}_4\text{N}_2\text{O}_2$: C, 49.80; H, 3.34; N, 3.87; encontrado: C, 50.16; H, 3.50; N, 3.82. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{IrN}_2$ $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$: 601.1252; encontrado: 601.1255. **RMN de ^1H** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.90 (m, 4H), 8.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.81 (m, 6H),

6.95 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.6$, 2H), 6.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.6$, 2H), 6.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$, 2H), 4.31 (s, 4H, 2 H₂O). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.6 (2C_qN), 147.2 (2C_qIr), 141.3 (2NCH), 138.2 (2C_q isoqui), 133.7 (2CH C₆H₄), 132.2 (2CH isoqui), 130.4 (2CH C₆H₄), 130.0 (2CH C₆H₄), 129.1 (2CH isoqui), 128.1 (2CH isoqui), 126.9 (2CH isoqui), 126.5 (2C_q isoqui + 2C_q C₆H₄), 122.8 (2CH C₆H₄), 121.8 (2CH isoqui).

♦ **Preparación de [Ir(μ -OH){ κ^2 -C,N-[C₆H₄-isoqui]}₂]₂ (3)**

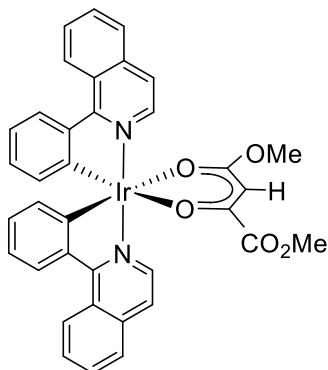


Una mezcla del complejo **2** (2.7 g, 3.73 mmol) y KOH(aq) (8.6 mL, 7.46 mmol, 0.87 M) en acetona (15 mL) se agitó durante 0.5 h. La suspensión resultante se filtró y el sólido marrón obtenido se lavó con agua (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 2 g (87%). **Análisis Elemental** calculado para C₆₀H₄₂Ir₂N₄O₂: C, 58.33; H, 3.43; N, 4.54;

encontrado: C, 57.96; H, 3.44; N, 4.35. **MALDI-TOF** (m/z) calculado para C₃₀H₂₀IrN₂ [M/2-OH]⁺: 601.13; encontrado: 601.19. **RMN de ^1H** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.01 (m, 4H, C₆H₄), 8.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, NCH), 8.23 (m, 4H, isoqui), 7.81 (m, 8H, C₆H₄), 7.63 (m, 4H, C₆H₄), 6.81 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 4H, isoqui), 6.47 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 4H, isoqui), 6.07 (m, 8H, isoqui), -1.31 (s, 2H, OH). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 169.6 (NC_q), 155.6 (C_q isoqui), 147.0 (C_q isoqui), 140.7 (NCH), 137.1 (C_q C₆H₄), 132.9 (CH isoqui), 130.6 (CH C₆H₄), 130.0 (CH isoqui), 128.7 (CH isoqui), 127.7 (CH C₆H₄), 127.6 (CH C₆H₄), 126.9 (CH C₆H₄), 126.7 (IrC), 120.0 (CH isoqui), 118.9 (CH isoqui).

♦ **Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[OC(CO}_2\text{Me)CHC(OMe)O]}\}$**

(4)

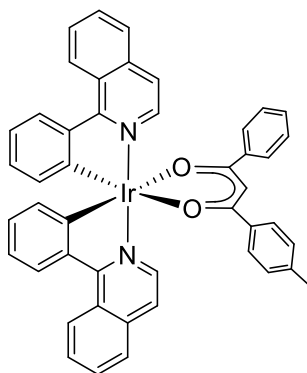


Una mezcla de **3** (800 mg, 0.65 mmol) y acetilendicarboxilato de dimetilo (190 μL , 1.55 mmol) en tolueno (10 mL) se calentó a 120 $^{\circ}\text{C}$, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 24 h. La disolución roja resultante se transfirió a un Schlenk, se concentró a vacío hasta un volumen aproximado de 1 mL y la adición de metanol (8 mL) provocó

la precipitación de un sólido rojo oscuro, que se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de CH_2Cl_2 /tolueno (2:1). Rendimiento: 400 mg (41%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{IrN}_2\text{O}_5$: C, 56.91; H, 3.58; N, 3.69; encontrado: C, 56.99; H, 3.55; N, 4.04. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{IrN}_2\text{NaO}_5$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 783.1443; encontrado: 783.1427. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1590 (m), 1630 (m). **RMN de ^1H** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.01 (m, 2H, isoqui), 8.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$, 1H, NCH), 8.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$, 1H, NCH), 8.27 (m, 2H, C_6H_4), 8.00 (m, 2H, isoqui), 7.77 (m, 4H, isoqui), 7.58 (m, 2H, isoqui), 6.98 (m, 2H, C_6H_4), 6.70 (m, 2H, C_6H_4), 6.35 (m, 2H, C_6H_4), 5.56 (s, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$), 3.67 (s, 3H, CO_2Me), 3.42 (s, 3H, OMe). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 170.9 ($\text{IrOC}(\text{OMe})$), 169.2 ($\text{IrOC}(\text{CO}_2\text{Me}) + \text{C}_q\text{N}$), 168.8 (C_qN), 166.3 (CO_2Me), 150.1, 147.9 (ambos C_qIr), 147.2, 146.9 (ambos C_q C_6H_4), 141.0, 140.7 (ambos NCH), 137.9, 137.8 (ambos C_q isoqui), 134.0 (2CH C_6H_4), 131.4 (2CH isoqui), 130.2, 130.1, 129.4, 129.2 (todos CH C_6H_4), 128.5, 128.4 (ambos CH isoqui), 127.8 (2CH isoqui), 127.0 (2CH isoqui), 126.8, 126.6 (ambos C_q isoqui), 121.3, 121.2 (ambos CH C_6H_4), 120.9 (2CH isoqui), 86.7 ($\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$), 52.8 (CO_2Me), 52.2 ($\text{IrOC}(\text{OMe})$). Cristales rojos de **4**,

adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de metanol sobre una disolución del compuesto en tolueno.

♦ **Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C},N\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-O},O\text{-}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHC}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{O}]\}$ (5)**



Una mezcla de **3** (250 mg, 0.20 mmol) y 3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (675 mg, 3 mmol) se calentó a 100 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 36 h. Transcurrido este tiempo, se añadió tolueno (8 mL) y la disolución roja oscura resultante se transfirió a un Schlenk, donde se llevó a sequedad a vacío. El aceite rojo oscuro

obtenido se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de tolueno/hexano (1:1). Rendimiento: 62 mg (18%).

Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 65.93; H, 3.97; N, 3.34; encontrado: C, 65.51; H, 4.34; N, 2.91. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 861.2067; encontrado: 861.2060. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1580 (m), 1500 (m).

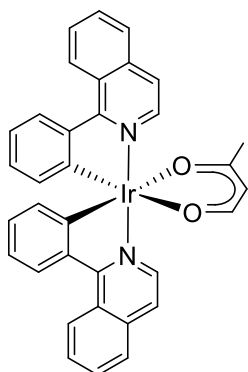
RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.03 (m, 2H), 8.54 (m, 2H), 8.29 (m, 2H), 7.92 (m, 2H), 7.78–7.61 (m, 8H), 7.46 (m, 2H), 7.36 (m, 1H, Ph), 7.27 (m, 2H, Ph), 7.09 (m, 2H), 6.98 (m, 2H), 6.71 (m, 2H), 6.53 (s, 1H $\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$), 6.46 (m, 2H), 2.28 (s, 3H Me). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 180.1, 179.9 (ambos CO), 169.4 ($2\text{C}_q\text{N}$), 152.3 (2C_q), 147.3 ($2\text{C}_q\text{Ir}$), 142.0 (C_qMe), 141.2 (C_q), 140.9 (2CH), 139.0 (C_q), 137.8 (2C_q), 134.2 (2CH), 131.2 (2CH), 130.5 (CH Ph), 130.2 (2CH), 129.3 (2CH), 129.2 (2CH), 128.6 (2CH), 128.2 (2CH), 127.8 (2CH), 127.1 (2CH), 127.0 (4CH), 126.8 (2C_q), 120.9 (2CH), 120.6 (2CH), 95.7 ($\text{CH C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})$), 21.6 (Me). Cristales incoloros de **5**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de metanol sobre una disolución saturada del compuesto en tolueno.

♦ **Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[OC(Me)CHCHO]}\}$ (**6**) e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[OC(Me)CHC(CH=CH}_2\text{)O]}\}$ (**7**)**

Método a. Una suspensión de **3** (300 mg, 0.24 mmol) en metil vinil cetona (2.30 mL, 27.6 mmol) se calentó a 80 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 5 h. Se añadió tolueno (8 mL) y la disolución roja oscura resultante se transfirió a un Schlenk, donde se concentró a vacío hasta un volumen aproximado de 1 mL. La adición de metanol (5 mL) provocó la precipitación de un sólido rojo oscuro, que se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de tolueno/hexano (1:2) para dar el complejo **7** (sólido rojo oscuro, rendimiento: 76 mg (22 %)) y posteriormente con una mezcla de tolueno/hexano (2:1) para conseguir el complejo **6** (sólido rojo oscuro, rendimiento: 40 mg (12 %)).

Método b. Una mezcla de **3** (250 mg, 0.20 mmol) y metil vinil cetona (168.7 μL , 2.02 mmol) en tolueno (5 mL) se calentó a reflujo durante 2 días. La disolución roja oscura resultante se concentró a vacío hasta un volumen aproximado de 1 mL y la adición de metanol (8 mL) provocó la precipitación de un sólido rojo oscuro, que se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de tolueno/hexano (1:2) para obtener el complejo **7** (sólido rojo oscuro, rendimiento: 37 mg (13 %)) y después con una mezcla de tolueno/hexano (2:1) para conseguir el complejo **6** (sólido rojo oscuro, rendimiento: 61 mg (22 %)).

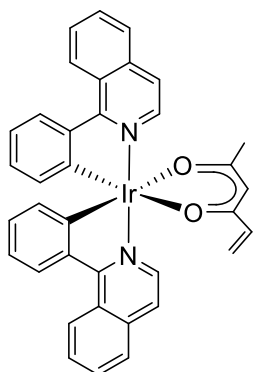
Datos espectroscópicos y analíticos para 6: Análisis Elemental calculado para



$C_{34}H_{25}IrN_2O_2$: C, 59.55; H, 3.67; N, 4.08; encontrado: C, 59.15; H, 3.69; N, 3.78. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{34}H_{25}IrN_2NaO_2$ $[M+Na]^+$: 709.1440; encontrado: 709.1244. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1592 (m), 1574 (m). **RMN de 1H** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 9.00 (m, 2H, isoqui), 8.50 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, NCH), 8.44 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, NCH), 8.24 (m, 2H, C_6H_4), 7.99

(m, 2H, isoqui), 7.90 (d, $^3J_{H,H} = 4.7$, 1H $C(O)CH$), 7.76 (m, 4H, isoqui), 7.57 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 2H, isoqui), 6.94 (m, 2H, C_6H_4), 6.67 (m, 2H, C_6H_4), 6.36 (m, 2H, C_6H_4), 5.20 (d, $^3J_{H,H} = 4.7$, 1H $C(O)CHC(O)$), 1.82 (s, 3H Me). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT** (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 186.4 ($OC(CH_3)$), 175.0 ($OC(CH)$), 169.2 ($2C_qN$), 151.9 ($2C_qIr$), 151.0 ($2C_q C_6H_4$), 147.3 (C_q isoqui), 147.1 (C_q isoqui), 140.9 (NCH), 140.8 (NCH), 137.8 ($2C_q$ isoqui), 134.2, 134.0 (ambos CH C_6H_4), 131.3 (2CH isoqui), 130.2, 130.1 (ambos CH C_6H_4), 129.2 (2CH C_6H_4), 128.4, 128.3 (ambos CH isoqui), 127.8 (2CH isoqui), 127.1 (2CH isoqui), 121.1, 121.0 (ambos CH C_6H_4), 120.7 (2CH isoqui), 103.1 ($C(O)CHC(O)$), 28.9 (Me).

Datos espectroscópicos y analíticos para 7: Análisis Elemental calculado para

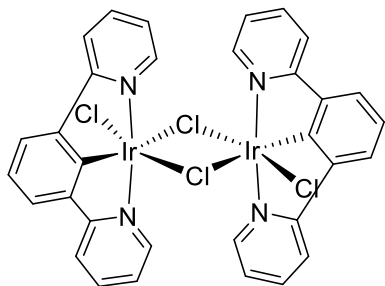


$C_{36}H_{27}IrN_2O_2$: C, 60.74; H, 3.82; N, 3.94; encontrado: C, 60.43; H, 3.74; N, 4.04. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{36}H_{26}IrN_2NaO_2$ $[M-H+Na]^+$: 734.1596; encontrado: 734.1664. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1580 (m), 1510 (m). **RMN de 1H** (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.98 (m, 2H, isoqui), 8.58 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, NCH), 8.54 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, NCH), 8.23 (m, 2H, C_6H_4), 7.96

(m, 2H, isoqui), 7.73 (m, 4H, isoqui), 7.51 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, isoqui), 7.47 (d, $^3J_{H,H} = 6.4$, 1H, isoqui), 6.93 (m, 2H, C_6H_4), 6.67 (m, 2H, C_6H_4), 6.45 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$, $^4J_{H,H} =$

1.3, 1H, C₆H₄), 6.35 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$, 1H, C₆H₄), 6.14 (dd, $^3J_{\text{H,Htrans}} = 17.1$, $^3J_{\text{H,Hcis}} = 10.4$, 1H =CH), 5.67 (dd, $^3J_{\text{H,Htrans}} = 17.1$, $^2J_{\text{H,Hgem}} = 2.3$, 1H =CH₂), 5.15 (dd, $^3J_{\text{H,Hcis}} = 10.4$, $^2J_{\text{H,Hgem}} = 2.3$, 1H =CH₂), 4.84 (s, 1H, C(O)CHC(O)), 1.84 (s, 3H, Me). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 170.5 (C_qN), 169.1 (OC(CH=CH₂)), 168.6 (C_qN), 164.1 (OC(Me)), 164.2, 161.7 (ambos C_q C₆H₄), 154.3 (C_qIr), 147.4, 147.1 (ambos C_q isoqui), 141.6, 141.0 (ambos NCH), 140.3 (=CH), 137.5, 137.4 (ambos C_q isoqui), 133.9, 133.5 (ambos CH C₆H₄), 131.0, 130.9 (ambos CH isoqui), 130.2, 130.0, 129.2, 129.1 (todos CH C₆H₄), 128.1, 128.0, 127.8 (todos CH isoqui), 127.5 (2 CH isoqui), 126.9 (C_qIr), 126.8, 120.8, 120.7 (todos CH C₆H₄), 120.4, 120.2 (ambos CH isoqui), 118.0 (=CH₂), 98.1 (C(O)CHC(O)), 28.9 (Me). Cristales rojos de **7**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de metanol sobre una disolución saturada del compuesto en tolueno.

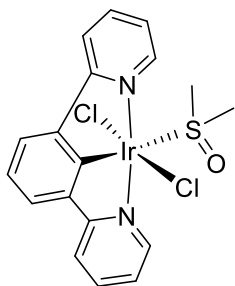
♦ **Preparación de [IrCl(μ -Cl){ κ^3 -N,C,N-[dpyb]}]₂ (**8**)**



Una mezcla de IrCl₃·3H₂O (150 mg, 0.41 mmol) y Hg(dpyb)Cl (231 mg, 0.49 mmol) en 2-etoxietanol/agua (12 mL/4 mL) se calentó a 80 °C, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y el sólido naranja

formado se decantó, se lavó con agua (3 x 15 mL), etanol (3 x 15 mL) y dietil éter (3 x 15 mL), y se secó a vacío. Rendimiento: 143 mg (70%). **Análisis Elemental** calculado para C₃₂H₂₂Cl₄Ir₂N₄: C, 38.87; H, 2.24; N, 5.67; encontrado: C, 38.91; H, 2.08; N, 5.20.

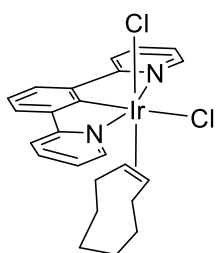
♦ **Preparación de $\text{IrCl}_2\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[dpyb]}\}\{\kappa\text{-}S\text{-[DMSO]}\}$ (**9**)**



Una suspensión de **8** (75 mg, 0.08 mmol) en DMSO (6 mL) se calentó a 80 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón. La suspensión naranja cambió a una disolución amarilla. La disolución se filtró por Celite y se llevó a sequedad a vacío. El crudo obtenido se lavó con tolueno (3 x 5 mL) y acetona (hasta que las aguas de lavado quedaran limpias) para dar un sólido amarillo. Rendimiento: 20 mg (23%).

Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{OS}$: C, 37.76; H, 2.99; N, 4.89; S, 5.60; encontrado: C, 37.65; H, 3.29; N, 4.99; S, 5.97. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1011 (f). **MALDI-TOF** (m/z) calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClIrN}_2\text{OS} [\text{M}-\text{Cl}]^+$: 537.0; encontrado: 537.0. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): δ 9.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$, 2H, NCH), 8.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$, 2H, py), 8.10 (m, 2H, py), 7.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$, 2H, C_6H_3), 7.57 (m, 2H, py), 7.32 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$, 1H, C_6H_3), 2.73 (s, 6H, DMSO). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): δ 167.2 (2NC_q), 165.2 (IrC), 152.7 (2NCH), 140.7 (2C_q C_6H_3), 139.8 (2CH py), 125.5 (2CH C_6H_3), 124.0 (2CH py), 123.1 (CH C_6H_3), 120.7 (2CH py), 41.0 (DMSO). Cristales amarillos de **9**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron de una disolución saturada en dimetil sulfóxido.

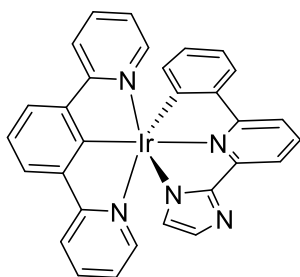
♦ **Preparación de $\text{IrCl}_2\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[dpyb]}\}(\eta^2\text{-COE})$ (**11**)**



Una mezcla de **10** (300 mg, 0.33 mmol) y Hg(dpyb)Cl (313 mg, 0.67 mmol) en THF (25 mL) se agitó durante 4 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se llevó a sequedad a vacío y el residuo resultante se extrajo con diclorometano (3 x 7 mL). El disolvente se evaporó a vacío y el residuo obtenido se lavó con propan-2-ol (4 x 7 mL) y dietil éter (3 x 3 mL) obteniéndose un sólido amarillo. Rendimiento: 207 mg (51%). **Análisis Elemental**

calculado para $C_{24}H_{25}Cl_2IrN_2$: C, 47.68; H, 4.17; N, 4.63; encontrado: C, 47.25; H, 3.92; N, 4.81. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{24}H_{25}ClIrN_2 [M-Cl]^+$: 569.1336; encontrado: 569.1288. **RMN de 1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.23 (dt, $^3J_{H,H} = 5.8$, $^4J_{H,H} = 1.5$, 2H, NCH), 7.96–7.86 (m, 4H, py), 7.73 (d, $^3J_{H,H} = 7.7$, 2H, C_6H_3), 7.39 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.4$, $^3J_{H,H} = 5.8$, $^4J_{H,H} = 1.5$, 2H, py), 7.25 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$, 1H, C_6H_3), 4.47–4.37 (m, 2H, CH COE), 1.57–1.44, 1.35–1.18 (ambos m, 3H cada uno, CH_2 COE), 1.13–1.01, 0.99–0.83, 0.72–0.61 (todos m, 2H cada uno, CH_2 COE). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.5 (2NC_q), 166.9 (IrC, C_6H_3), 153.7 (2NCH), 141.3 (2C_q C_6H_3), 139.3 (2CH py), 125.6 (2CH C_6H_3), 124.4 (2CH py), 123.4 (CH C_6H_3), 120.9 (2CH py), 89.8 (2CH= COE), 30.0, 26.7, 24.9 (2CH₂ cada uno, COE). Cristales amarillos de **11**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de pentano sobre una disolución saturada del compuesto en diclorometano.

♦ Preparación de $Ir\{\kappa^3-C,N,N-[N\text{Impy}C_6H_4]\}\{\kappa^3-N,C,N-[dpyb]\}$ (**12**)

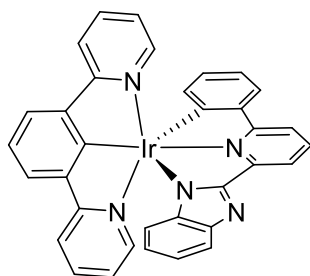


Una mezcla de **11** (150 mg, 0.25 mmol), 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina (55 mg, 0.25 mmol) y carbonato de sodio (131.4 mg, 1.24 mmol) en 2-etoxietanol (10 mL) se calentó a 135 °C, durante 3 días. La mezcla resultante se secó a vacío y el crudo se extrajo con diclorometano (3 x 7 mL). La disolución naranja

obtenida se llevó a sequedad y la adición de 5 mL de metanol provocó la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con MeOH (2 x 2 mL) y dietil éter (2 x 2 mL). El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de CH_2Cl_2 /MeOH (100:2 hasta 100:10). Rendimiento: 38 mg (24%). **Análisis Elemental** calculado para $C_{30}H_{20}IrN_5$: C, 56.06; H, 3.14; N, 10.90; encontrado: C, 55.70; H, 3.19; N, 10.57. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{30}H_{21}IrN_5 [M+H]^+$: 644.1422; encontrado: 644.1437. **RMN de 1H** (300 MHz, CD_2Cl_2 ,

298 K): δ 8.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$, 1H, *py*-Im), 8.01–7.87 (m, 5H, 2H C₆H₃ + 2H *py* dpyb + 1H *py*-Im), 7.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$, 1H, *py*-Im), 7.66–7.52 (m, 3H, 2H *py* dpyb + 1H C₆H₄), 7.49–7.38 (m, 3H, 2CHN *py* + 1H C₆H₃), 6.88 (s, 1H, Im), 6.81–6.66 (m, 3H, 2H *py* dpyb + 1H C₆H₄), 6.51 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, C₆H₄), 6.11 (s, 1H, Im), 5.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, C₆H₄). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 185.5 (IrC C₆H₃), 169.8 (2NC_q, *py* dpyb), 163.1 (NC_q, *py*-Im), 155.5 (NCN), 151.8 (NC_q, *py*-C₆H₄), 151.2 (2NCH *py*), 147.7 (IrC, C₆H₄), 147.0 (C_q, C₆H₄-*py*), 140.6 (2C_q C₆H₃), 139.2 (CH *py*-Im), 136.8 (2CH, *py* dpyb), 136.7 (CH, C₆H₄), 130.1 (CH, Im), 129.6 (CH, C₆H₄), 128.5 (CH, Im), 125.1 (2CH, C₆H₃), 125.1 (CH, C₆H₄), 122.7 (2CH, *py* dpyb), 122.4 (CH, C₆H₄), 120.2 (CH, C₆H₃), 119.9 (2CH, *py* dpyb), 116.0, 114.8 (ambos CH, *py*-Im).

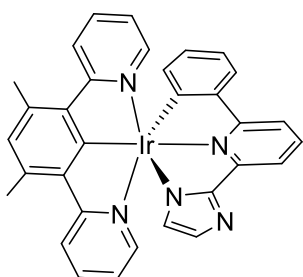
♦ **Preparación de Ir{ κ^3 -C,N,N-[NBzimpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyb]} (13)**



Este complejo se preparó siguiendo un procedimiento similar al descrito para **12**, partiendo de **11** (150 mg, 0.25 mmol), 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)-6-fenilpiridina (67 mg, 0.25 mmol) y carbonato de sodio (131.4 mg, 1.24 mmol), pero en este caso calentando durante 36 h. Después de la purificación mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400), eluyendo con una mezcla de CH₂Cl₂/MeOH (100:1 hasta 100:5), se obtuvo un sólido amarillo. Rendimiento: 23 mg (14%). **Análisis Elemental** calculado para C₃₄H₂₂IrN₅: C, 58.95; H, 3.20; N, 10.11; encontrado: C, 58.60; H, 3.27; N, 10.42. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₄H₂₃IrN₅ [M+H]⁺: 694.1579; encontrado: 694.1573. **RMN de ^1H** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$, 1H, *py*-Bzim), 8.14–8.02 (m, 3H, 2H C₆H₃ + 1H *py*-Bzim), 8.02–7.90 (m, 3H, 2H *py* dpyb + 1H *py*-Bzim), 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, C₆H₄), 7.62–7.50 (m, 3H, 1H C₆H₃ + 2H *py* dpyb), 7.49–7.38 (m, 3H, 2NCH + 1H Bzim), 6.87–6.77 (m, 2H, 1H C₆H₄ + 1H Bzim), 6.72 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 6.6$, 2H, *py* dpyb), 6.56 (m, 2H, 1H

C₆H₄ + 1H Bzim), 5.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, Bzim), 5.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, C₆H₄). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 185.2 (IrC, C₆H₃), 169.9 (2NC_q, dpyb), 163.7 (NC_q, *py*-Bzim), 162.2 (NCN), 152.6 (NC_q, *py*-C₆H₄), 151.1 (2NCH), 149.1 (C_q, C₆H₄), 146.7 (IrC C₆H₄), 145.8, 145.0 (ambos C_q, Bzim), 140.6 (2C_q C₆H₃), 139.2 (CH, *py*-Bzim), 136.8 (3CH, 2CH *py* dpyb + 1CH C₆H₄), 129.8, 125.4 (ambos CH, C₆H₄), 125.2 (2CH, C₆H₃), 122.7 (2CH, *py* dpyb), 122.4 (CH C₆H₄), 121.6 (CH, Bzim), 120.4 (CH C₆H₃), 120.3 (CH, Bzim), 119.9 (2CH, *py* dpyb), 119.3 (CH, Bzim), 118.0, 116.9 (ambos CH, *py*-Bzim), 114.5 (CH, Bzim).

♦ **Preparación de Ir{ κ^3 -C,N,N-[NImpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyMeb]} (15)**

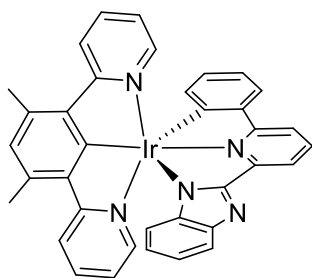


Una mezcla de **14** (400 mg, 0.38 mmol), 2-(1*H*-imidazol-2-il)-6-fenilpiridina (169 mg, 0.77 mmol) y carbonato de sodio (203 mg, 1.91 mmol) en 2-etoxietanol (35 mL) se calentó a 135 °C, durante 3 días. Transcurrido este tiempo, la suspensión

resultante se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a vacío. El sólido naranja resultante se extrajo con diclorometano (3 x 4 mL). La disolución obtenida se concentró a vacío, y la posterior adición de MeOH provocó la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con MeOH (4 x 10 mL), una mezcla de CH₂Cl₂/Et₂O (1:4) (3 x 12 mL) y dietil éter (3 x 10 mL). El sólido amarillo obtenido se secó a vacío a 100 °C, durante 3 días. Rendimiento: 281 mg (55%). **Análisis Elemental** calculado para C₃₂H₂₄IrN₅·H₂O: C, 55.80; H, 3.80; N, 10.17; encontrado: C, 55.96; H, 3.84; N, 10.11. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₂H₂₅IrN₅ [M+H]⁺: 672.1739; encontrado: 672.1735. **RMN de ^1H** (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$, 2H, *py* dpyMeb), 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, *py*-Im), 7.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, *py*-Im), 7.75 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, *py*-Im), 7.62–7.55 (m, 3H, 2H *py* dpyMeb + 1H C₆H₄), 7.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$, 2H, NCH *py*), 7.04 (s, 1H, dpyMeb), 6.84 (s, 1H, Im), 6.77–6.71 (m, 3H, 1H C₆H₄ + 2H *py* dpyMeb),

6.51 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$, 1H, C₆H₄), 6.08 (s, 1H, Im), 5.83 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$, 1H, C₆H₄), 2.92 (s, 6H, Me). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 189.5 (IrC, dpyMeb), 170.6 (2NC_q, py dpyMeb), 162.9 (NC_q, py-Im), 156.1 (NCN), 152.6 (NC_q, py-C₆H₄), 150.8 (2NCH, py), 149.3 (C_q, C₆H₄-py), 147.1 (IrC, C₆H₄), 138.9 (CH, py-Im), 137.8 (2C_q, dpyMeb), 137.1 (CH, C₆H₄), 136.9 (2C_q-Me), 136.1 (2CH, py dpyMeb), 130.2 (2CH, Im), 129.4 (CH, C₆H₄), 128.6 (CH, dpyMeb), 125.0 (CH, C₆H₄), 123.0 (2CH, py dpyMeb), 122.2 (CH, C₆H₄), 121.7 (2CH, py dpyMeb), 115.3, 114.2 (ambos CH, py-Im), 23.0 (2Me). Cristales naranjas de **15**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de metanol en una disolución saturada del complejo en diclorometano.

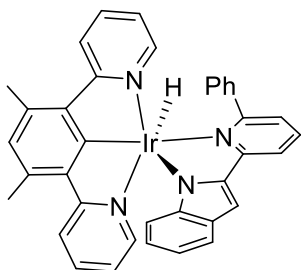
♦ **Preparación de Ir{ κ^3 -C,N,N-[NBzimpyC₆H₄]}{ κ^3 -N,C,N-[dpyMeb]} (**16**)**



Este complejo se preparó de la misma forma que **15**, partiendo de **14** (400 mg, 0.38 mmol), 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-6-fenilpiridina (207.6 mg, 0.77 mmol), y carbonato de sodio (202.8 mg, 1.91 mmol), pero calentando la reacción solo durante 24 h. Después del mismo tratamiento que para **15**, se obtuvo un sólido amarillo. Rendimiento: 318 mg (58%). **Análisis Elemental** calculado para C₃₆H₂₆IrN₅·H₂O: C, 58.52; H, 3.82; N 9.48; encontrado: C, 58.77; H 3.80; N, 9.38. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₃₆H₂₇IrN₅ [M+H]⁺: 722.1896; encontrado: 722.1896. **RMN de ^1H** (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, py-Bzim), 8.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$, 2H, 2H py dpyMeb), 8.04 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, py-Bzim), 7.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, py-Bzim), 7.69 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, C₆H₄), 7.52–7.44 (m, 5H, 4H py dpyMeb + 1H Bzim), 7.14 (s, 1H, dpyMeb), 6.83–6.78 (m, 2H, 1H Bzim + 1H C₆H₄), 6.65 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 6.6$, 2H, py dpyMeb), 6.60–6.52 (m, 2H, 1H Bzim + 1H C₆H₄), 6.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$, 1H, C₆H₄), 5.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, Bzim), 2.96 (s, 6H, Me). **RMN**

de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 188.8 (IrC, dpyMeb), 170.7 (2NC_q, py dpyMeb), 163.6 (NC_q, py-Bzim), 162.5 (NCN), 152.7 (NC_q, py-C₆H₄), 150.7 (2NCH), 150.2 (C_q, C₆H₄-py), 146.6 (C_q, Bzim), 146.1 (IrC, C₆H₄), 145.1 (C_q, Bzim), 139.1 (CH, py-Bzim), 137.9 (2C_q, dpyMeb), 137.0 (CH, Bzim), 137.0 (C_q-Me), 136.2 (2CH, py dpyMeb), 129.8 (CH, Bzim), 128.8 (CH, dpyMeb), 125.4 (CH, C₆H₄), 123.0 (2CH, py dpyMeb), 122.3 (CH, C₆H₄), 121.7 (2CH, py dpyMeb), 121.4 (CH, C₆H₄), 120.2, 119.4 (ambos CH, Bzim), 117.9, 116.8 (ambos CH py-Bzim), 114.7 (CH, C₆H₄), 23.0 (2Me). Cristales amarillos de **16**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de metanol en una disolución saturada del complejo en diclorometano.

♦ **Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{IndpyC}_6\text{H}_5]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{dpyMeb}]\}$ (**17**)**

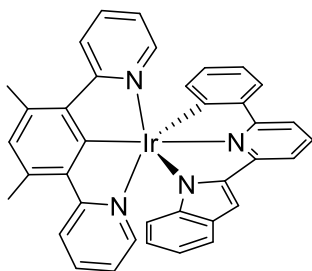


Una mezcla de **14** (150 mg, 0.14 mmol), 2-(6-fenilpiridin-2-il)-1H-indol (78 mg, 0.29 mmol) y KO^tBu (81 mg, 0.72 mmol) en 2-etoxietanol (15 mL) se calentó a 110 °C, durante 14 h. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y el

disolvente se evaporó a vacío. El sólido naranja obtenido se extrajo con tolueno (4 x 4 mL). La disolución se concentró a vacío y la adición de pentano provocó la precipitación de un sólido naranja, que se lavó con pentano (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 64 mg (31%). **Análisis Elemental** calculado para C₃₇H₂₉IrN₄: C, 61.56; H, 4.05; N, 7.76; encontrado: C, 61.30; H, 4.32; N, 7.32. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₇H₃₀IrN₄ [M+H]⁺: 723.2096; encontrado: 723.2107. **RMN de ^1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.05 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$, 1H, py-Ind), 7.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$, 2H, py dpyMeb), 7.80 (m, 2H, py dpyMeb), 7.74 (m, 1H, Ind), 7.60 (m, 2H, py dpyMeb), 7.51 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 1H, py-Ind), 7.42 (m, 1H, Ind), 7.33 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$, 1H, Ind), 6.95, 6.90 (ambos m, 1H cada uno, Ind), 6.88 (m, 1H, H^p Ph ppyindH), 6.72 (ddd, $^3J_{\text{H,H}}$

δ 7.2, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$, 2H, H py dpyMeb), 6.65, (m, 2H, H^m Ph), 6.50 (s, 1H, dpyMeb), 6.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$, 1H, *py*-Ind), 5.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$, 2H, H^o Ph), 2.64 (s, 6H, Me), -25.62 (s, 1H, Ir-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 188.5 (IrC), 172.2 (NC_q, py dpyMeb), 163.6 (NC_q, *py*-Ph), 159.6 (NC_q, *py*-Ind), 152.4 (2NCH), 148.6, 148.1 (ambos NC_q, Ind), 136.5 (CH, *py*-Ind), 139.3 (C_q, ipso-Ph), 138.3 (2C_q-Me), 136.5 (CH, *py*-Ind), 136.2 (2C_q-py, dpyMeb), 135.4 (2CH, py dpyMeb), 131.5 (CHC_qCH, Ind), 127.7 (C^pH, Ph), 127.3 (2C^oH, Ph), 126.9 (CH, dpyMeb), 126.8 (2C^mH, Ph), 122.2 (2CH, py dpyMeb), 122.1 (CH, *py*-Ind), 121.1 (CH Ind), 121.0 (2CH, py dpyMeb), 120.6 (CH Ind), 119.4 (CH, *py*-Ind), 118.1, (2 CH, Ind), 101.2 (C_qCHC_q, Ind), 22.7 (2Me).

♦ **Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-C},N,N\text{-[IndpyC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^3\text{-N},C,N\text{-[dpyMeb]}\}$ (**18**)**



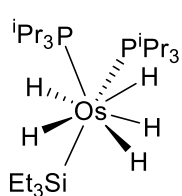
El complejo **17** (73 mg, 0.10 mmol) se calentó en *p*-xileno a reflujo durante 4 días. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a vacío. El sólido marrón-naranja obtenido se purificó mediante cromatografía de columna de gel de sílice 60 (malla 230-400) eluyendo con una mezcla de tolueno/ CH_2Cl_2 (4:1). El sólido naranja resultante se lavó con pentano (3 x 6 mL). Rendimiento: 22 mg (30%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{IrN}_4$: C, 61.73; H, 3.78; N, 7.78; encontrado: C, 61.41; H, 3.77; N, 7.42. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{IrN}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 720.8624; encontrado: 720.8593. **RMN de ^1H** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 8.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$, 2H, py dpyMeb), 7.93 (m, 2H, *py*-Ind), 7.79 (m, 1H, *py*-Ind), 7.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, C₆H₄), 7.54–7.47 (m, 4H, py dpyMeb), 7.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$, 1H, Ind), 7.15 (s, 1H, dpyMeb), 6.97 (s, 1H, Ind), 6.76 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, C₆H₄), 6.65 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 6.5$, 2H, py dpyMeb), 6.54 (m, 2H, 1H C₆H₄ + 1H Ind), 6.35 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, Ind), 5.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, C₆H₄), 5.82 (d,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, 1H, Ind), 2.97 (s, 6H, Me). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 190.4 (IrC, dpyMeb), 170.7 (2NC_q, py dpyMeb), 162.7, 156.0 (ambos C_q, py-Ind), 151.2 (C_q, C₆H₄), 150.6 (2CH, py dpyMeb), 148.3 (NC_q, Ind), 147.8 (IrC_q, C₆H₄), 147.6 (C_q, Ind), 138.2 (CH, py-Ind), 137.8 (2C_q, dpyMeb), 137.0 (CH, C₆H₄), 136.9 (2C_q, dpyMeb), 135.8 (2CH, py dpyMeb), 129.9 (C_q, Ind), 129.3 (CH, Ind o C₆H₄), 128.4 (CH, dpyMeb), 125.2 (CH, C₆H₄), 122.8 (2CH, py dpyMeb), 121.9 (CH, C₆H₄), 121.5 (2CH, py dpyMeb), 121.3, 121.0 (ambos CH, Indol), 117.1 (CH, Ind o C₆H₄), 116.0 (CH, py-Ind), 115.0 (CH, Ind), 114.2 (CH, py-Ind), 102.6 (C_qCHC_q, Ind), 23.0 (2Me). Cristales amarillos de **18**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de pentano sobre una disolución saturada del complejo en diclorometano.

♦ **Reacción de **19** con Et_3SiH : Formación de $\text{OsH}_5(\text{SiEt}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**20**)**

Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y Et_3SiH (16 μL , 0.10 mmol) en *n*-octano (4 mL) se calentó a 65 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 4 h. El disolvente de la reacción se evaporó a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN indicaron la presencia de los compuestos **20** y **22** en una proporción molar 70:30.

Datos espectroscópicos para **20:** HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para



$\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{NaOsP}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 655.3603; encontrado: 655.3584. **RMN de**

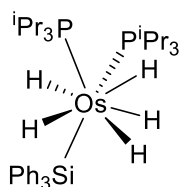
^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 1.90 (m, 6H, PCH), 1.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$, 9H, SiEt_3), 1.12 (m, 42H, $\text{PCCH}_3 + \text{SiEt}_3$), -10.70 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 6.4$, 5H,

Os-H). $T_{1(\text{min})}$ (ms, OsH_5 , 400 MHz, tolueno-*d*₈, 228 K): 176 ± 18 (-10.70 ppm). **RMN**

de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 38.7 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): 29.5 (PCH parcialmente solapado con PCH de **22**), 20.2 (s, PCCH_3), 16.7

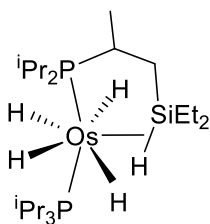
(s, SiCH₂CH₃), 9.9 (s, SiCH₂CH₃). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -1.4 (t, ²J_{Si,P} = 4.9).

♦ **Preparación de OsH₅(SiPh₃)(PⁱPr₃)₂ (**21**)**



Una disolución de **19** (100 mg, 0.19 mmol) y Ph₃SiH (49.5 mg, 0.19 mmol) en *n*-octano (4 mL) se calentó a 65 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 4 h. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a vacío hasta aproximadamente 2 mL. Se separó un sólido blanco por decantación, que se lavó con pentano a 0 °C (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 99 mg (66 %). **Análisis Elemental** calculado para C₃₆H₆₂OsP₂Si: C, 55.78; H, 8.06; encontrado: C, 56.03; H, 8.24. **IR** (cm⁻¹): ν(Os-H) 1972 (d). **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₆H₆₂NaOsP₂Si [M+Na]⁺: 799.3604; encontrado: 799.3531. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.10 (dd, ³J_{H,H} = 8.1, ⁴J_{H,H} = 1.4, 6H, *o*-Ph), 7.24 (m, 6H, *m*-Ph), 7.12 (m, 3H, *p*-Ph), 1.59 (m, 6H, PCH), 0.99 (dvt, ³J_{H,H} = 7.2, *N* = 13.5, 36H, PCCH₃), -9.67 (t, ²J_{H,P} = 8.4, 5H, Os-H). **T₁(min)** (ms, OsH₅, 300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 228 K): 138 ± 14 (-9.67 ppm). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 39.4 (s). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 148.2 (s, C_q Ph), 137.8 (s, CH Ph), 127.4 (s, *p*-CH Ph), 126.7 (s, CH Ph), 29.0 (vt, *N* = 28.0, PCH), 20.0 (s, PCCH₃). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -2.4 (t, ²J_{Si,P} = 3.9). Cristales incoloros de **21**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron de una disolución saturada del compuesto en acetona, a 243 K, en la nevera de una caja seca.

♦ **Preparación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{iPr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{SiEt}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**22**)**

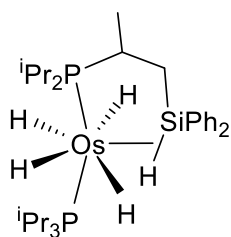


Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y Et_3SiH (16 μL , 0.10 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 90 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 6 h.

El disolvente de la reacción se evaporó a vacío y se obtuvo un aceite

amarillo. Los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron la formación cuantitativa de **22**. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1993, 1913 (d). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{NaOsP}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 625.3133; encontrado: 625.3109. **RMN de ^1H** (500.12 MHz, C_6D_6 , 298 K): 1.81 (m, 6H, PCH), 1.50 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$, $^3J_{\text{H,P}} = 49.4$, 1H, PCCH_2Si), 1.30 (m, 10H, SiEt_2), 1.20 (m, 6H, PCCH_3), 1.10 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, $^3J_{\text{H,P}} = 13.7$, 9H, PCCH_3 P^iPr_3), 1.07 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, $^3J_{\text{H,P}} = 13.7$, 9H, PCCH_3 P^iPr_3), 1.05–0.93 (m, 9H, PCCH_3), 0.80 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 13.5$, $^3J_{\text{H,P}} = 5.6$, 1H, PCCH_2Si), –10.85 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 13.8$, 10.6, 5H, Os-H). **$\text{T}_1(\text{min})$** (ms, OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 203 K): 154 ± 15 (–10.85 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 64.6 (Sistema de spin AB, $\Delta\nu = 2541$, $J_{\text{A,B}} = 152.0$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 32.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 31.2$, PCH P^iPr_2), 30.7 (dd, $J_{\text{C,P}} = 31.2$, 1.6, PCH P^iPr_2), 30.3 (dd, $J_{\text{C,P}} = 30.1$, 2.0, PCCH_2Si), 29.3 (dd, $J_{\text{C,P}} = 27.9$, 1.7, PCH P^iPr_3), 26.6 (dd, $J_{\text{C,P}} = 27.3$, 1.9, PCH CH_2Si), 21.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.3$, PCCH_3), 20.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.4$, PCCH_3), 20.6, 20.5 (ambos s, PCCH_3 P^iPr_3), 19.6 (s, PCCH_3), 18.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.7$, PCCH_3), 18.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2.9$, PCCH_3), 18.0, 17.6 (ambos s, SiCH_2CH_3), 10.3, 10.1 (ambos s, SiCH_2CH_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 26.1 (dd, $J_{\text{Si,P}} = 18.2$, 13.9).

♦ **Preparación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{iPr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{SiPh}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**23**)**



Una disolución de **21** (50 mg, 0.065 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 90 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 6 h. El crudo de reacción se llevó a sequedad a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

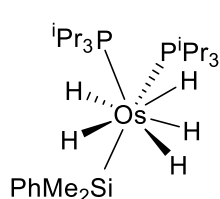
mostraron la formación cuantitativa de **23**. **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{OsP}_2\text{Si}$: C, 51.70; H, 8.10; encontrado: C, 52.03; H, 8.40. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1992, 1919 (d). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{OsP}_2\text{Si}$ $[\text{M-H}]^+$: 697.3158; encontrado: 697.3133. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.12 (m, 2H, *o*-Ph), 7.83 (m, 2H, *o*-Ph), 7.40 (m, 2H, *m*-Ph), 7.30 (m, 2H, *m*-Ph), 7.21 (m, 1H, *p*-Ph), 7.13 (m, 1H, *p*-Ph), 2.20 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 13.6$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$, $^3J_{\text{H,P}} = 50.6$, 1H, PCCH_2Si), 1.83 (m, 3H, PCH), 1.70 (m, 3H, PCH P^iPr_3), 1.40 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 13.6$, $^3J_{\text{H,P}} = 4.8$, 1H, PCCH_2Si), 1.10 (m, 12H, PCCH_3), 0.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$, 9H, PCCH_3 P^iPr_3), 0.95 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$, 9H, PCCH_3 P^iPr_3), 0.90 (m, 3H, PCCH_3), -10.18 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 13.4$, 10.1, 5H, Os-H). **$T_1(\text{min})$** (ms, OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 213 K): 154 ± 15 (-10.18 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 63.8 (Sistema de spin AB, $\Delta\nu = 2693$, $J_{\text{A,B}} = 148$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 149.0, 146.3 (ambos s, C_q Ph), 136.6, 136.5, 135.3, 135.2, 127.3, 127.1 (todos singlete, CH Ph), 35.3 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.3$, 2.3, PCCH_2Si), 30.9 (dd, $J_{\text{C,P}} = 31.0$, 1.7, PCH P^iPr_2), 30.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 25.5$, PCH P^iPr_2), 29.1 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.3$, 1.8, PCH P^iPr_3), 26.0 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.1$, 1.9, PCH CH_2Si), 21.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.7$, PCCH_3), 20.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.4$, PCCH_3), 20.3, 20.2 (ambos s, PCCH_3 P^iPr_3), 19.4 (s, PCCH_3), 18.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2.6$, PCCH_3), 18.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3.0$, PCCH_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 18.7 (dd, $J_{\text{Si,P}} = 19.6$, 15.5). Cristales incoloros de **23**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se

obtuvieron de una disolución saturada del complejo en pentano, a 243 K, en la nevera de una caja seca.

♦ **Reacción de **19** con PhMe₂SiH: Formación de OsH₅(SiMe₂Ph)(PⁱPr₃)₂ (**24**)**

Una disolución de **19** (100 mg, 0.19 mmol) y PhMe₂SiH (45 µL, 0.29 mmol) en *n*-octano (4 mL) se calentó a 60 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 5 h. El disolvente de la reacción se evaporó a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN indicaron la presencia de los compuestos **19** y **24** en una proporción molar 10:90.

Datos espectroscópicos para **24:** IR (cm⁻¹): ν(Os-H) 1894 (d). **HRMS** (electrospray,



m/z) calculado para C₂₆H₅₈NaOsP₂Si [M+Na]⁺: 675.3290;

encontrado: 675.3305. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ

7.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.0, ⁴J_{H,H} = 1.4, 2H, *o*-Ph), 7.31 (m, 2H, *m*-Ph), 7.14

(m, 1H, *p*-Ph), 1.80 (m, 6H, PCH), 1.09 (s, 6H, Me₂SiPh), 1.05 (dvt, ³J_{H,H} = 6.9, *N* = 13.5,

36H, PCCH₃), -10.13 (t, ²J_{H,P} = 9.2, 5H, Os-H). **T₁(min)** (ms, OsH₅, 300.13 MHz, tolueno-

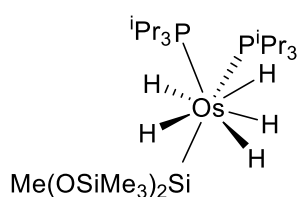
*d*₈, 228 K): 152 ± 15 (-10.13 ppm). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 43.8

(s). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 152.9 (s, C_q Ph), 136.1 (s, CH *p*-

Ph), 134.2 (s, *o*-CH Ph), 126.9 (s, CH *m*-Ph), 29.2 (vt, *N* = 29.0, PCH), 20.1 (s, PCCH₃),

15.1 (s, Me₂SiPh). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -21.8 (t, ²J_{Si,P} = 1.5).

♦ **Preparación de OsH₅{Si(OSiMe₃)₂Me}(PⁱPr₃)₂ (**25**)**



Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y Me(OSiMe₃)₂SiH

(27 µL, 0.10 mmol) en *n*-octano (4 mL) se calentó a 65 °C, en

un Schlenk conectado a un condensador provisto de un

borboteador de parafina, durante 4 h. El crudo de la reacción se llevó a sequedad a vacío

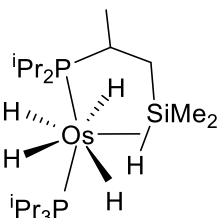
y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron la formación cuantitativa de **25**. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1894 (d). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{67}\text{NaO}_2\text{OsP}_2\text{Si}_3$ $[\text{M-H}+\text{Na}]^+$: 760.3428; encontrado: 760.3394. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.03 (m, 6H, PCH), 1.14 (dvt, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$, $N = 13.5$, 36H, PCCH_3), 0.75 (s, 3H, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_3)_2$), 0.40 (s, 18H, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_3)_2$), -10.31 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 8.5$, 5H, Os-H). **$T_1(\text{min})$** (ms, OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 203 K): 140 ± 14 (-10.31 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 45.5 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 29.0 (vt, $N = 28.6$, PCH), 23.7 (s, $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_3)_2$), 20.2 (s, PCCH_3), 3.0 (s, OSiMe_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -6.0 (s, OSiMe_3), -14.9 (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 5.0$, Os-Si).

♦ **Reacción de 19 con PhMe_2SiH : Formación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{iPr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**26**)**

Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y PhMe_2SiH (23.0 μL , 0.15 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 80 $^\circ\text{C}$, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 8 h. El disolvente de la reacción se evaporó a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicaron la presencia de los compuestos **19** y **26** en una proporción molar 8:92.

Datos espectroscópicos para 26: **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1992, 1909 (d). **HRMS**

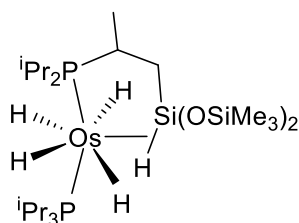
(electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{NaOsP}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 597.2820; encontrado: 597.2799. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.00–1.66 (m, 6H, PCH), 1.50 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.9$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$, $^3J_{\text{H,P}} = 48.5$, 1H, PCCH_2Si), 1.30–0.95 (m, 33H, PCCH_3), 1.00 (s, 3H, SiMe_2), 0.90 (s, 3H, SiMe_2), 0.83 (m, 1H, PCHCH_2Si), -10.70 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 13.8$, 10.8, 5H, Os-H). **$T_1(\text{min})$** (ms, OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 203 K): 166 ± 17 (-10.70 ppm). **RMN de**



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 66.2 (sistema de spin AB, $\Delta\nu = 2535$, $J_{\text{A,B}} = 156$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 35.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 29.5$, PCCH_2Si), 31.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 25.3$, $\text{PCH P}^i\text{Pr}_2$), 30.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 30.1$, $\text{PCH P}^i\text{Pr}_2$), 29.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 29.4$, $\text{PCH P}^i\text{Pr}_3$), 26.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 27.0$, PCHCH_2Si), 21.5, 20.7 (ambos s, PCCH_3), 20.6 (s, PCCH_3 P^iPr_3), 19.5 (s, PCCH_3), 18.4 (s, 2 PCCH_3), 14.1, 14.0 (ambos s, SiMe_2). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 10.0 (dd, $J_{\text{Si,P}} = 18.0$, 14.7).

♦ **Preparación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-P}, \eta^2\text{-SiH-}[\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PCH(Me)CH}_2\text{Si(OSiMe}_3)_2\text{H}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**27**)**



Una disolución de **25** (50 mg, 0.07 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 80 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 6 h. El crudo de reacción se llevó a sequedad a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN de

^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron la formación cuantitativa de **27**. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1924 (d).

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{NaO}_2\text{OsP}_2\text{Si}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 745.3193;

encontrado: 745.3189. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 1.96–1.70 (m, 6H,

PCH), 1.50 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = 12.9$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$, $^3J_{\text{H,P}} = 46.9$, 1H, PCCH_2Si), 1.29–1.18 (m, 9H,

PCCH_3), 1.12 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 13.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, 18H, PCCH_3 P^iPr_3), 1.03–0.96 (m, 6H,

PCCH_3), 0.81 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 13.0$, $^3J_{\text{H,P}} = 6.7$, 1H, PCHCH_2Si), 0.36 (s, 9H,

OSiMe_3), 0.35 (s, 9H, OSiMe_3), -10.58 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 13.3$, 11.3, 5H, Os-H). **$T_1(\text{min})$** (ms,

OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 213 K): 164 ± 16 (-10.58 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**

(121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 65.6 (Sistema de spin AB, $\Delta\nu = 2869$, $J_{\text{A,B}} = 159.0$). **RMN**

de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 44.1 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.8$, 4.3, PCCH_2Si), 30.9

(dd, $J_{\text{C,P}} = 31.2$, 1.6, PCH), 29.0 (dd, $J_{\text{C,P}} = 27.8$, 1.6, $\text{PCH P}^i\text{Pr}_3$), 26.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 24.5$,

PCH), 26.2 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.5$, 2.0, PCH), 21.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.4$, PCCH_3), 20.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.2$,

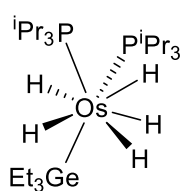
PCCH_3), 20.6, 20.5 (ambos s, PCCH_3 P^iPr_3), 19.5 (s, PCCH_3), 18.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.8$,

PCCH₃), 17.5 (d, $^2J_{C,P} = 3.0$, PCCH₃), 2.8, 2.7 (ambos s, OSiMe₃). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 5.4 (dd, $J_{\text{Si,P}} = 23.6, 18.8$, Os-Si), -3.7, -4.4 (ambos s, OSiMe₃).

♦ **Reacción de **19** con Et₃GeH: Formación de OsH₅(GeEt₃)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**28**)**

Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y Et₃GeH (16.2 μL , 0.10 mmol) en *n*-octano (4 mL) se calentó a 50 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 24 h. El crudo de la reacción se llevó a sequedad a vacío y se obtuvo un aceite amarillo. Los espectros RMN mostraron la presencia de **19**, **28** y **29** en una proporción molar 20:56:24.

Datos espectroscópicos para **28: HRMS** (electrospray, m/z) calculado para



C₂₄H₆₂GeOsP₂ [M]⁺: 678.3148; encontrado: 678.3129. **RMN de ^1H**

(300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 1.85 (m, 6H, PCH), 1.40 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$,

9H, GeEt₃), 1.10 (m, 42H, PCCH₃ + GeEt₃), -10.40 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 9.0$, 5H,

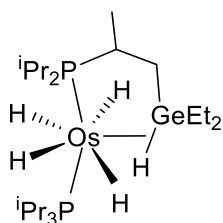
Os-H). **T₁(min)** (ms, OsH₅, 300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 228 K): 136 ± 14 (-10.40 ppm). **RMN**

de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 44.3 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz,

C₆D₆, 298 K): 29.1 (PCH parcialmente solapado con PCH de **29**), 20.5 (s, PCCH₃), 14.3

(s, SiCH₂CH₃), 11.0 (s, SiCH₂CH₃).

♦ **Preparación de OsH₄{ κ^1 -P, η^2 -GeH-[^{*i*}Pr₂PCH(Me)CH₂GeEt₂H]}(P^{*i*}Pr₃) (**29**)**



Una disolución de **19** (50 mg, 0.10 mmol) y Et₃GeH (16.2 μL , 0.10

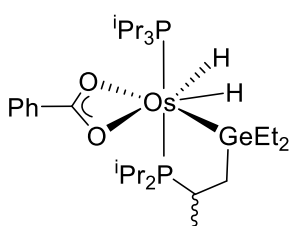
mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 90 °C, en un Schlenk conectado a un condensador provisto de un borboteador de parafina, durante 5 h.

El disolvente de la reacción se evaporó a vacío y se obtuvo un aceite

amarillo. Los espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron la formación cuantitativa de

29. IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 1996, 1901 (d). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{GeOsP}_2$ $[\text{M-H}]^+$: 647.2601; encontrado: 647.2621. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298K): 1.81 (m, 6H, PCH), 1.50–1.30 (m, 11H, GeEt_2 + 1H PCCH_2Ge), 1.19–1.00 (m, 33H, PCCH_3), 0.84 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 13.4$, $^3J_{\text{H,P}} = 5.6$, 1H, PCCH_2Ge), –11.00 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 14.5$, 9.3, 5H, Os-H). **$T_1(\text{min})$** (ms, OsH_5 , 300.13 MHz, tolueno- d_8 , 208 K): 150 \pm 15 (–11.00 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 69.2 (Sistema de spin AB, $\Delta\nu = 3148$, $J_{\text{A,B}} = 138.5$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 26.6$, PCH P^iPr_2), 29.9 (dd, $J_{\text{C,P}} = 28.9$, 2.0, PCH P^iPr_2), 29.6 (dd, $J_{\text{C,P}} = 29.3$, 1.5, PCH P^iPr_3), 28.5 (dd, $J_{\text{C,P}} = 26.1$, 2.0, PCH CH_2Ge), 26.2 (dd, $J_{\text{C,P}} = 30.1$, 1.7, PCH CH_2Ge), 21.8, 20.8 (ambos s, PCCH_3), 20.6 (s, PCCH_3 P^iPr_3), 20.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2.1$, PCCH_3), 19.2 (s, PCCH_3), 18.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.2$, PCCH_3), 18.2, 17.6 (ambos s, GeCH_2CH_3), 11.4, 11.1 (ambos s, GeCH_2CH_3).

♦ **Preparación de $\text{OsH}_2\{\kappa^2\text{-O,O-}[\text{O}_2\text{CPh}]\}\{\kappa^2\text{-P,Ge-}[\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{GeEt}_2]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (37)**

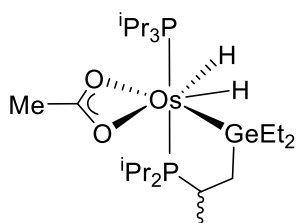


Una mezcla de **29** (62.5 mg, 0.10 mmol) y ácido benzoico (13.0 mg, 0.11 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 60 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 24 h. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y el

disolvente se evaporó a vacío hasta aproximadamente 2 mL. Se separó un sólido amarillo por decantación, que se lavó con metanol a –78 °C (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 50 mg (68%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{GeO}_2\text{OsP}_2$: C, 45.62; H, 7.66; encontrado: C, 45.58; H, 7.76. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2154 (d), $\nu(\text{OCO})$ 1523 (f), 1498 (f). **HRMS** (HRMS, m/z) calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{GeO}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M}]^+$: 766.2733; encontrado: 766.2700. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298K): 8.17–8.10 (m, 2H, Ph),

7.14–7.04 (m, 3H, Ph), 2.30–2.14 (4H, 3 PCH PⁱPr₃ + PCH PⁱPr₂), 2.10–1.96 (m, 1H, PCH PⁱPr₂), 1.83–1.66 (m, 1H, PCH PⁱPr₂), 1.49–1.17 (38H, 10H GeEt₂ + 18H PCCH₃ PⁱPr₃ + 9H PCCH₃ PⁱPr₂ + 1H PCHCH₂Ge), 1.08 (dd, ³J_{H,P} = 12.8, ³J_{H,H} = 6.9, 3H, PCCH₃ PⁱPr₂), 1.00 (dd, ³J_{H,P} = 11.1, ³J_{H,H} = 7.0, 3H, PCCH₃ PⁱPr₂), 0.88 (ddd, ²J_{H,H} = ³J_{H,H} = 12.8, ³J_{H,P} = 4.7, 1H, PCCH₂Ge), –16.70 (dd a, ²J_{H,P} = 11.90, 2H, Os-H). **RMN de ¹H** (400 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K, región de campo alto): δ –16.40 (a, 1H, OsH₂), –16.80 (a, 1H, OsH₂). **T₁(min)** (ms, OsH₂, 400 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): 126 ± 12 (–16.40 ppm), 133 ± 13 (–16.80 ppm). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 43.5 (Sistema de spin AB, Δv = 3289, J_{A,B} = 267). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 177.2 (s, COOPh), 135.8 (s, Cq Ph), 131.7, 128.3, 128.2 (todos s, Ph), 32.3 (d, ¹J_{C,P} = 26.3, PCH PⁱPr₂), 27.5 (dd, J_{C,P} = 22.5, 3.7, PCHCH₂Ge), 27.2 (dd, J_{C,P} = 20.3, 1.5, PCH PⁱPr₃), 24.5 (dd, J_{C,P} = 21.0, 2.5, PCH PⁱPr₂), 23.9 (dd, J_{C,P} = 21.8, 1.0, PCH PⁱPr₂), 20.1 (PCCH₃ PⁱPr₃ + 1 PCCH₃ PⁱPr₂), 19.6 (d, ²J_{C,P} = 2.3, PCCH₃ PⁱPr₂), 19.3 (d, ²J_{C,P} = 2.3, PCCH₃ PⁱPr₂), 18.6 (d, ²J_{C,P} = 3, PCCH₃ PⁱPr₂), 18.5 (d, ²J_{C,P} = 3, 2 PCCH₃ PⁱPr₂), 11.5 (s, GeCH₂CH₃), 11.0, 10.9 (ambos s, GeCH₂CH₃), 10.2 (s, GeCH₂CH₃).

♦ **Preparación de OsH₂{κ²-O,O-[O₂CMe]}{κ²-P,Ge-[ⁱPr₂PCH(Me)CH₂GeEt₂]}(PⁱPr₃) (38)**



Una mezcla de **29** (125 mg, 0.19 mmol) y ácido acético (12.2 μL, 0.21 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 60 °C, en una ampolla provista de un cierre de teflón, durante 24 h. El disolvente de la reacción se evaporó a vacío, y se obtuvo un

aceite amarillo. La adición de metanol (2 mL), a –78 °C, provocó la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con metanol a –78 °C (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 80 mg (59%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₄H₅₆GeO₂OsP₂: C,

41.09; H, 8.05; encontrado: C, 40.89; H, 7.80. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2187, 2148 (d), $\nu(\text{OCO})$ 1541, 1456 (s). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{GeO}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M}]^+$: 704.2579; encontrado: 704.2557. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): 2.32–2.16 (4H, 3 PCH P^iPr_3 + PCH P^iPr_2), 2.12–2.00 (m, 1H, PCH P^iPr_2), 1.79–1.67 (m, 1H, PCH P^iPr_2), 1.65 (s, 3H, COOMe), 1.51–1.14 (38H, 10H GeEt_2 + 18H PCCH_3 P^iPr_3 + 9H PCCH_3 P^iPr_2 + 1H PCHCH_2Ge), 1.11 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.5$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, 3H, PCCH_3 P^iPr_2), 1.07 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 10.7$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$, 3H, PCCH_3 P^iPr_2), 0.80 (ddd, $^2J_{\text{H,H}} = ^3J_{\text{H,H}} = 12.8$, $^3J_{\text{H,P}} = 4.6$, 1H, PCCH_2Ge), –16.90 (dd a, $^2J_{\text{H,P}} = 11.4$, 2H, Os-H). **RMN de ^1H** (400 MHz, tolueno- d_8 , 253 K, región de campo alto): δ –16.60 (a, 1H, OsH_2), –17.10 (a, 1H, OsH_2). **$T_1(\text{min})$** (ms, OsH_2 , 400 MHz, tolueno- d_8): 106 ± 10 (233 K, –16.60 ppm), 102 ± 10 (243 K, –17.10 ppm). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 43.4 (Sistema de spin AB, $\Delta\nu = 3263$, $J_{\text{A,B}} = 270$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 182.4 (s, COOMe), 32.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 27.3$, PCH P^iPr_2), 27.5 (dd, $J_{\text{C,P}} = 22.4$, 3.6, PCHCH_2Ge), 27.4 (dd, $J_{\text{C,P}} = 20.4$, 1.6, PCH P^iPr_3), 26.2 (s, COOMe), 24.7, 23.8 (ambos d, $^1J_{\text{C,P}} = 21.4$, PCH P^iPr_2), 20.2 (s, PCCH_3 P^iPr_2), 20.0, 20.0 (ambos s, PCCH_3 P^iPr_3), 19.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2.8$, PCCH_3 P^iPr_2), 19.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.5$, PCCH_3 P^iPr_2), 18.6 (m, 2 PCCH_3 P^iPr_2), 11.3 (s, GeCH_2CH_3), 10.9, 10.8 (ambos s, GeCH_2CH_3), 9.8 (s, GeCH_2CH_3). Cristales amarillos de **38**, adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, se obtuvieron por difusión lenta de pentano sobre una disolución saturada del complejo en tolueno, a 243 K, en la nevera de una caja seca.

E.5. Estudios cinéticos

Estudio cinético de la transformación de 21 en 23. En la caja seca, se preparó un tubo de RMN con una disolución de **21** (15 mg, 0.02 mmol) en tolueno (0.60 mL) y se introdujo un tubo capilar sellado con una disolución de PPh_3 en tolueno como estándar

interno. El tubo de RMN se introdujo en una sonda de RMN precalentada a la temperatura deseada y la reacción se siguió mediante espectroscopía RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (se utilizó un *delay*, d1, de 32 s) a diferentes intervalos de tiempo. Las constantes de velocidad se obtuvieron de acuerdo con la ecuación 1, representando $\ln([\mathbf{21}]/[\mathbf{21}]_0)$ frente al tiempo.

$$\ln \frac{[\mathbf{21}]}{[\mathbf{21}]_0} = -kt \quad (1)$$

Deshidrogenación de ácido fórmico. El progreso de las reacciones catalíticas se llevó a cabo usando un reactor equipado con un transductor de presión (Man on the Moon series X103 kit; <https://manonthemoontech.com/kinetics-kits/x104-gas-evolution/>). El volumen total del reactor es de 18.8 mL. Bajo atmósfera de argón, se añadió una disolución de **29** en 1 mL de tolueno al reactor, que se cerró y se colocó en un baño de aceite a la temperatura deseada. Una vez que la presión se estabilizó, se taró el reactor. Posteriormente, el ácido fórmico se inyectó a través de un tapón sellado con un septum y este momento se tomó como el tiempo inicial de la catálisis. Las reacciones se siguieron registrando la presión total en función del tiempo. Las presiones se calcularon de acuerdo con la ley de los gases ideales. Dado que se desprenden 2 moles de gas (H_2 y CO_2) por mol de HCOOH , la presión total se divide entre dos para calcular la velocidad de formación de H_2 .

Bibliografía

1. Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1513–1524.
2. (a) Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2661–2670. (b) Li, T.-Y.; Wu, J.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 55–92. (c) Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
3. (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. Contemporary progresses on neutral, highly emissive Os(II) and Ru(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1421–1431. (b) Gareth Williams, J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. Optimising the Luminescence of Platinum(II) Complexes and Their Application in Organic Light Emitting Devices (OLEDs). *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596–2611. (c) 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**. (d) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Gareth Williams, J. A. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *155*, 2401–2425. (e) Chou, P.-T.; Chi, Y.; Chung, M.-W.; Lin, C.-C. Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665. (f) Mauro, M.; Aliprandi, A.; Septiadi, D.; Seda Kehr, N.; De Cola, L. When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4144. (g) Fan, C.; Yang, C. Yellow/Orange Emissive Heavy-Metal Complexes as Phosphors in Monochromatic and White Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6439–6469. (h) 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. (i) 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. (j) Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K. Design, Synthesis, and Applications of Highly Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1210–1245. (k) 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. (l) Li, L.; Ming Tong, G. S.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W. Y.; Ang, W.-H. Kwong, W.-L.; Che, C.-M. Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1653. (m) 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. (n) Fleetham, T.; Li, G.; Li,

J. Phosphorescent Pt(II) and Pd(II) Complexes for Efficient, High-Color-Quality, and Stable OLEDs. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1601861. (o) Elie, M.; Renaud, J.-L.; Gaillard, S. N-Heterocyclic Carbene Transition Metal Complexes in Light Emitting Devices. *Polyhedron* **2018**, *140*, 158–168. (p) Zou, S.-J.; Shen, Y.; Xie, F.-M.; Chen, J.-D.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4*, 788–820. (q) Amouri, H. Luminescent Complexes of Platinum, Iridium, and Coinage Metals Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Design, Structural Diversity, and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 230–270.

4. (a) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, E.; 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**, *295*, 46–79.

5. (a) You, Y.; Park, S. Y. Phosphorescent Iridium(III) Complexes: Toward High Phosphorescence Quantum Efficiency through Ligand Control. *Dalton Trans.*, **2009**, 1267–1282. (b) 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. (c) You, Y.; Nam, W. Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061–7084. (d) Zaroni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y. Ir(III) Complexes Designed for Light-Emitting Device: Beyond the Luminescence Color Array. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559–14573. (e) Kapturkiewicz, A. Cyclometalated iridium(III) chelates—a new exceptional class of the electrochemiluminescent luminophores. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 7013–7033. (f) 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. (g) Deaton, J. C.; Castellano, F. N. Iridium(III) Compounds for Optoelectronic and Photonic Applications. In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: Chichester, West Sussex, **2017**; pp 1–69. (h) Wei, Q.; Fei, N.; Islam, A.; Lei, T.; Hong, L.; Peng, R.; Fan, X.; Chen, L.; Gao, P.; Ge, Z. Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800512. (i) 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. (j) Bonfiglio, A.; Mauro, M. Phosphorescent Tris-Bidentate Ir^{III} Complexes with N-Heterocyclic Carbene Scaffolds: Structural Diversity and Optical Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3427–3442. (k) Tao, P.; Lü, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. Asymmetric Tris-Heteroleptic Cyclometalated Phosphorescent

Iridium(III) Complexes: An Emerging Class of Metallophosphors. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 830–842. (l) Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Thilagavathy, S. Phosphorescent organic light-emitting devices: Iridium based emitter materials – An overview. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *483*, 215100. (m) Wu, C.; Shi, K.; Li, S.; Yan, J.; Feng, Z.-Q.; Tong, K.-N.; Zhang, S.-W.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Liao, L.-S.; Chi, Y.; Wei, G.; Kang, F. Design strategies of Iridium(III) complexes for highly efficient saturated blue phosphorescent OLEDs with improved lifetime. *EnergyChem* **2024**, *6*, 100120.

6. (a) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377–7387. (b) McDonald, A. R.; Lutz, M.; Von Chrzanowski, L. S.; Van Klink, G. P. M.; Spek, A. L.; Van Koten, G. Probing the *mer*- to *fac*-Isomerization of Tris-Cyclometallated Homo- and Heteroleptic (C,N)₃ Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6681–6691. (c) Arroliga-Rocha, S.; Escudero, D. Facial and Meridional Isomers of Tris(bidentate) Ir(III) Complexes: Unravelling Their Different Excited State Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12106–12112.

7. (a) Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727. (b) Dedeian, K.; Shi, J.; Shepherd, N.; Forsythe, E.; Morton, D. C. Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4445–4447. (c) Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. Blue emitting iridium complexes: synthesis, photophysics and phosphorescent devices. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1161–1170. (d) Avilov, I.; Minoofar, P.; Cornil, J.; De Cola, L. Influence of Substituents on the Energy and Nature of the Lowest Excited States of Heteroleptic Phosphorescent Ir(III) Complexes: A Joint Theoretical and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8247–8258. (e) Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Jang, S.; Yi, S.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Blue Phosphorescence with High Quantum Efficiency Engaging the Trifluoromethylsulfonyl Group to Iridium Phenylpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16112–16125. (f) Benjamin, H.; Zheng, Y.; Kozhevnikov, V. N.; Siddle, J. S.; O'Driscoll, L. J.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Griffiths, G. C.; Dias, F. B.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Unusual dual-emissive heteroleptic iridium complexes incorporating TADF cyclometalating ligands. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 2190.

8. (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 on Iridium Isoquinoline Complexes: Remarkable External Quantum Efficiency Over a Wide Range of Current. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 884–888. (b) Zhang, K.; Chen, Z.; Zou, Y.; Yang, C.; Qin, J.; Cao, Y. Synthesis,

Characterization, and Photophysics of Electroluminescent Copolymers with a Quinoline-Based Iridium Complex in the Main Chain: A Versatile Method for Constructing Metal-Containing Copolymers. *Organometallics* **2007**, 26, 3699–3707. (c) 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. (d) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Wantz, G.; Vila, N.; Mbomekallé, I.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Mayer, C. R. Red phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs) based on a heteroleptic cyclometalated Iridium (III) complex. *J. Lumin.* **2013**, 143, 145–149. (e) Dumur, F.; Lepeltier, M.; Siboni, H. Z.; Xiao, P.; Graff, B.; Lalevée, J.; Gigmes, D.; Aziz, H. Concentration-insensitive phosphorescent organic light emitting devices (PhOLEDs) for easy manufacturing. *J. Lumin.* **2014**, 151, 34–40. (f) Ali, F.; Nayak, P. K.; Periasamy, N.; Agarwal, N. Synthesis, photophysical, electrochemical and electroluminescence studies of red emitting phosphorescent Ir(III) heteroleptic complexes. *J. Chem. Sci.* **2017**, 129, 1391–1398. (g) 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. (h) Stonelake, T. M.; Phillips, K. A.; Otaif, H. Y.; Edwardson, C.; Horton, P. N.; Coles, S. J.; Beames, J. M.; Pope, S. J. A. Spectroscopic and Theoretical Investigation of Color Tuning in Deep-Red Luminescent Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2266–2277. (i) 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.

9. Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martín, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10744–10760.

10. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Recent Advances in Synthesis of Molecular Heteroleptic Osmium and Iridium Phosphorescent Emitters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 4731–4761.

11. (a) 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. (e) Gu, L.; Li, S.; Han, H.; Wang, X.; Zhou, C.; Lu, J.; Zhou, L.; Lu, G. Asymmetric $[\text{Ir}(\text{C}_1\text{N}_1)(\text{C}_2\text{N}_2)(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$ -tris-heteroleptic iridium(III) complexes enable deep blue phosphorescent emission. *New J. Chem.*, **2023**, *47*, 18603–18609.

12. (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 Trisheteroleptic Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes via Different Heteroleptic Halogen-Bridged Iridium(III) Dimers and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4571–4589. (c) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Pyridyl-Directed C–H and C–Br Bond Activations Promoted by Dimer Iridium-Olefin Complexes. *Organometallics* **2018**, *37*, 3770–3779. (d) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions for Increasing the Efficiency of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2883–2887.

13. (a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704–1711. (b) Baranoff, E.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Zhang, X.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, Md. K. Cyclometalated Iridium(III) Complexes Based on Phenyl-Imidazole Ligand. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 451–462. (c) Kim, T.; Kim, H.; Lee, K. M.; Lee, Y. S.; Lee, M. H. Phosphorescence Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes by *o*-Carborane Substitution. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 160–168. (d) Radwan, Y. K.; Maity, A.; Teets, T. S. Manipulating the Excited States of Cyclometalated Iridium Complexes with β -Ketoiminate and β -Diketiminato Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122–7131. (e) Liu, C.; Lv, X.; Xing, Y.; Qiu, J. Trifluoromethyl-substituted cyclometalated iridium^{III} emitters with high photostability for continuous oxygen sensing. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8010–8017. (f) J.; Kim, K. H.; Lee, S. J.; Lee, H. W.; Kim, Y. K.; Kim, Y. S.; Yoon, S. S. Red Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Fluorine-, Phenyl-, and Fluorophenyl-Substituted 2-Arylquinoline Ligands. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4036–4045. (g) 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. (h) Davidson, R.; Hsu, Y.-T.; Bhagani, C.; Yufit, D.; Beeby, A. Exploring the Chemistry and Photophysics of Substituted Picolinate Positional Isomers in Iridium(III) Bisphenylpyridine Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2727–2735. (i) Pal, A. K.; Henwood, A. F.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. Blue-to-Green Emitting Neutral Ir(III) Complexes Bearing Pentafluorosulfanyl Groups: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7533–7544. (j) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, M. K.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207. (k) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Bromination and C–C Cross-Coupling Reactions for the C–H Functionalization of Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2021**, *40*, 3211–3222. (l) Park, H.-Y.; Ameen, S.; Kumaresan, R.; Lee, J.; Park, J.; Song, D.; Lee, J.; Heo, Y.; Kim, B.; Jin, S.-H. Highly Efficient and Stable Green Phosphorescent Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processable Ir(III) Complexes with Electron-Transporting Ancillary Ligands. *Adv. Optical Mater.* **2023**, *11*, 2202641. (m) Tao, P.; Lv, Z.; Zhao, F.-Q.; Zheng, X.-K.; Jiang, H.; Li, W.; Deng, Y.; Liu, S.; Xie, G.; Wong, W.-Y.; Zhao, Q. One-Pot Synthesis of Acetylacetonate-Based Isomeric Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes via Random Cyclometalation: A Strategy for Excited-State Manipulation. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1202–1209.

14. (a) Na, H.; Maity, A.; Morshed, R.; Teets, T. S. Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Chelating Dicarbene Ancillary Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 2965–2972. (b) Na, H.; Lai, P.-N.; Cañada, L. M.; Teets, T. S. Photoluminescence of Cyclometalated Iridium Complexes in Poly(methyl methacrylate) Films. *Organometallics* **2018**, *37*, 3269–3277. (c) 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. (d) 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. (e) 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. (f) Jiang, C.; Cañada, L. M.; Nguyen, N. B.; Halamicek, M. D. S.; Nguyen, S. H.; Teets, T. S. Substituent-Dependent Azide Addition to Isocyanides Generates Strongly Luminescent Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1227–1235.

15. (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.

16. Adamovich, V.; Benítez, M.; Boudreault, P.-L.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Alkynyl Ligands as Building Blocks for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Emitters: Alternative Synthetic Precursors and Procedures. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 9019–9033.

17. Benítez, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Acetylides for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes: Iridaoxazoles and Their Transformation into Hydroxycarbenes and *N,C(sp³),C(sp²),O*-Tetradentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 19597–19611.

18. (a) Bryndza, H. E.; Tam, W. Monomeric Metal Hydroxides, Alkoxides, and Amides of the Late Transition Metals: Synthesis, Reactions, and Thermochemistry. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1163–1188. (b) Gilge, J. W.; Roesky, H. W. Structurally Characterized Organometallic Hydroxo Complexes of the f- and d-Block Metals. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 895–910. (c) Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. Formation, Reactivity, and Properties of Nondative Late Transition Metal-Oxygen and -Nitrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 44–56. (d) Roesky, H. W.; Singh, S.; Yusuff, K. K. M.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. Organometallic Hydroxides of Transition Elements. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3813–3843. (e) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Hydroxide complexes of the late transition metals: Organometallic chemistry and catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 353, 278–294.

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

20. (a) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 2081–2099. (b) Williams, J. A. G. The coordination chemistry of dipyritylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1783–1801. (c) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive bis-tridentate Ir(III) metal complexes: Tactics, photophysics and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 91–100.

21. (a) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties.

Chem. Rev. **1994**, *94*, 993–1019. (b) Abrahamsson, M.; Jäger, M.; Kumar, R. J.; Österman, T.; Persson, P.; Becker, H.-C.; Johansson, O.; Hammarström, L. Bistridentate Ruthenium(II)polypyridyl-Type Complexes with Microsecond $^3\text{MLCT}$ State Lifetimes: Sensitizers for Rod-Like Molecular Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15533–15542.

22. (a) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. From ruthenium(II) to iridium(III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147–155. (b) Jacquemin, D.; Escudero, D. The short device lifetimes of blue PhOLEDs: insights into the photostability of blue Ir(III) complexes. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 7844–7850.

23. (a) 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. (b) 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. (c) 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. (d) 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. (e) Kuo, H.-H.; Hsu, L.-Y.; Tso, J.-Y.; Hung, W.-Y.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Wong, K.-T.; Zhu, Z.-L.; Lee, C.-S.; Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Blue-emitting bis-tridentate Ir(III) phosphors: OLED performances vs. substituent effects. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 10486–10496. (f) Chen, Y. -K.; Kuo, H. -H.; Luo, D.; Lai, Y. -N.; Li, W. -C.; Chang, C. -H.; Escudero, D.; Jen, A. K. -Y.; Hsu, L. -Y.; Chi, Y. Phenyl- and Pyrazolyl-Functionalized Pyrimidine: Versatile Chromophore of Bis-Tridentate Ir(III) Phosphors for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6453–6464. (g) Hsu, L.-Y.; Liang, Q.; Wang, Z.; Kuo, H.-H.; Tai, W.-S.; Su, S.-J.; Zhou, X.; Yuan, Y.; Chi, Y. Bis-Tridentate Ir(III) Phosphors Bearing Two Fused Five-Six-Membered Metallocycles: A Strategy to Improved Photostability of Blue Emitters. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 15375–15386. (h) 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. (i) Tai, W.-S.; Hsu, L.-Y.; Hung, W.-Y.; Chen, Y.-Y.; Ko, C.-L.; Zhou, X.; Yuan, Y.; Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Methoxy-substituted bis-tridentate iridium(III) phosphors and fabrication of blue organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 13590–13602. (j) 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. (k) 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.

24. (a) Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Juris, A.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. Energy Transfer in Rigid Ru(II)/Os(II) Dinuclear Complexes with Biscyclometalating Bridging Ligands Containing a Variable Number of Phenylene Units. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 136–142. (b) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. An Alternative Route to Highly Luminescent Platinum(II) Complexes: Cyclometalation with N^CN-Coordinating Dipyridylbenzene Ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609–8611.

25. (a) Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. Synthesis and Luminescence of a Charge-Neutral, Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing N^CN- and C^NC-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513–6515. (b) Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N^CN-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8685–8699.

26. (a) Tong, B.; Ku, H.-Y.; Chen, I.-J.; Chi, Y.; Kao, H.-C.; Yeh, C.-C.; Chang, C.-H.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. Heteroleptic Ir(III) phosphors with bis-tridentate chelating architecture for high efficiency OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 3460–3471. (b) Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. η^1 -Arene Complexes as Intermediates in the Preparation of Molecular Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15729–15737.

27. 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.

28. 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.

29. Véase por ejemplo: (a) Woerpel, K. A.; Bergman, R. G. Synthesis and Reactivity of an Iridium Hydroxo Complex. Insertion of Ethylene into a Metal-Oxygen Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7888–7889. (b) Edwards, A. J.; Elipse, S.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C. Synthesis and Reactivity of the Unusual Five-Coordinate Hydrido-Hydroxo Complex OsH(OH)(CO)(PⁱPr₃)₂. *Organometallics* **1997**, *16*, 3828–3836. (c) Kaplan, A. W.;

Bergman, R. H. Nitrous Oxide Mediated Synthesis of Monomeric Hydroxoruthenium Complexes. Reactivity of $(\text{DMPE})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{OH})$ and the Synthesis of a Silica-Bound Ruthenium Complex. *Organometallics* **1998**, *17*, 5072–5085. (d) Tellers, D. M.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. H. Synthesis of Iridium(III) Carboxamides via the Bimetallic Reaction between $\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{IrPh}(\text{OH})$ and $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})\text{NCR}]^+$. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4810–4818. (e) Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. The Combination of Organometallic $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{phen})\}$ Fragments and Hard Aquo and Hydroxo Ligands: Controlled Synthesis and Structural Characterization. *Organometallics* **2002**, *21*, 4934–4938. (f) Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. A new reactivity pattern of low-valent transition-metal hydroxo complexes: straightforward synthesis of hydrosulfido complexes *via* reaction with carbon disulfide. *Chem. Commun.* **2003**, 328–329. (g) Cuesta, L.; Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; del Río, I.; García-Granda, S. Reactivity of Molybdenum and Rhenium Hydroxo-Carbonyl Complexes toward Organic Electrophiles. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 1765–1777. (h) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, L.; Miguel, D. Reactivity of Molybdenum and Rhenium Hydroxo Complexes toward Organic Electrophiles: Reactions that Afford Carboxylato Products. *Organometallics* **2006**, *25*, 1717–1722. (i) Truscott, B. J.; Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Well-defined $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{OH})]$ complexes enabling the conjugate addition of arylboronic acids to α,β -unsaturated ketones. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7038–7041. (j) Webb, J. R.; Bolaño, T.; Gunnoe, T. B. Catalytic Oxy-Functionalization of Methane and Other Hydrocarbons: Fundamental Advancements and New Strategies. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37–49. (k) Rosca, D. A.; Smith, D. A.; Bochmann, M. Cyclometallated gold(III) hydroxides as versatile synthons for Au–N, Au–C complexes and luminescent compounds. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7247–7249. (l) Buil, M. L.; Cadierno, V.; Esteruelas, M. A.; Gimeno, J.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Oñate, E. Selective Hydration of Nitriles to Amides Promoted by an Os–NHC Catalyst: Formation and X-ray Characterization of κ^2 -Amidate Intermediates. *Organometallics* **2012**, *31*, 6861–6867. (m) Iridium(I) Hydroxides: Powerful Synthons for Bond Activation. Truscott, B. J.; Nelson, D. J.; Lujan, C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chem. -Eur. J.* **2013**, *19*, 7904–7916. (n) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Pastor, I. M.; Yus, M. Osmium Catalyst for the Borrowing Hydrogen Methodology: α -Alkylation of Arylacetonitriles and Methyl Ketones. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2072–2075. (o) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Dehydrogenative Addition of Aldehydes to a Mixed NHC-Osmium-Phosphine Hydroxide Complex: Formation of Carboxylate Derivatives. *Organometallics* **2016**, *35*, 2171–2173. (p) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Dehydrogenation of Formic Acid Promoted by a Trihydride-Hydroxo-Osmium(IV) Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11314–11323. (q) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Picazo, N. R. Dissimilarity in the Chemical Behaviour of Osmaoxazolium Salts and

Osmaoxazoles: Two Different Aromatic Metalladiheterocycles. *Organometallics* **2021**, *40*, 4150–4162.

30. Martínez-Prieto, L. M.; Melero, C.; del Río, D.; Palma, P.; Cámpora, J.; Álvarez, E. Synthesis and Reactivity of Nickel and Palladium Fluoride Complexes with PCP Pincer Ligands. NMR-Based Assessment of Electron-Donating Properties of Fluoride and Other Monoanionic Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 1425–1438.

31. Antiñolo, A.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E.; Ramos, A. Reactions of an Osmium(IV)-Hydroxo Complex with Amino-Boranes: Formation of Boroxide Derivatives. *Organometallics* **2019**, *38*, 310–318.

32. 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.

33. McGee, K. A.; Mann, K. R. Selective Low-Temperature Syntheses of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7800–7809.

34. Scarpelli, F.; Ionescu, A.; Ricciardi, L.; Plastina, P.; Aiello, I.; La Deda, M.; A. Crispini, Ghedini, M.; Godbert, N. A novel route towards water-soluble luminescent iridium(III) complexes via a hydroxy-bridged dinuclear precursor. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17264–17273.

35. Véase por ejemplo: (a) Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. Photophysical Effects of Metal-Carbon σ Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Ir(III) and Rh(III). *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653. (b) Garces F. O.; Dedeian, K.; Kedr, N.; Watts, R. J. Structures of *ortho*-Metalated [2-(*p*-Tolyl)pyridine]iridium(III) Complexes. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1117–1120. (c) Chien, C.-H.; Fujita, S.; Yamoto, S.; Hara, T.; Yamagata, T.; Watanabe, M.; Mashima, K. Stepwise and one-pot syntheses of Ir(III) complexes with imidazolium-based carbene ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 916–923. (d) Davies, D. L.; Lowe, M. P.; Ryder, K. S.; Singh, K.; Singh, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1028–1030. (e) D. G.; Congrave, Y.-T.; Hsu, A. S.; Batsanov, A.; Beeby, 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.

36. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Fuertes, S.; López, A. M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Aromatization of a Dihydro-3-ruthenaindolizine Complex. *Organometallics* **2009**, *28*, 4876–4879.

37. (a) 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. (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.

38. Kapturkiewicz, A.; Nowacki, J.; Borowicz, P. Electrochemiluminescence studies of the cyclometalated iridium(III) $L_2Ir(\text{acetyl acetate})$ complexes. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 3395–3400.

39. Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. Excited-State Properties of Heteroleptic Iridium(III) Complexes Bearing Aromatic Hydrocarbons with Extended Cores. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10859–10871.

40. Dang, T. T.; Bonneau, M.; Williams, J. A. G.; Le Bozec, H.; Doucet, H.; Guerchais, V. Pd-Catalyzed Functionalization of the Thenoyltrifluoroacetone Coligands by Aromatic Dyes in Bis(cyclometallated) Ir^{III} Complexes: From Phosphorescence to Fluorescence? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2956–2964.

41. 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.

42. Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Influence of bulky substituents on the photophysical properties of homoleptic iridium(III) complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 6908–6916.

43. 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.

44. Cárdenas, D.; Echavarren, A. M. Divergent Behavior of Palladium(II) and Platinum(II) in the Metalation of 1,3-Di(2-pyridyl)benzene. *Organometallics* **1999**, 18, 3337–3341.

45. Soro, B.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Gladiali, S.; Manassero, M.; Sansoni, M. Synthesis of the First C-2 Cyclopalladated Derivatives of 1,3-Bis(2-pyridyl)benzene. Crystal Structures of $[Hg(N-C-N)Cl]$, $[Pd(N-C-N)Cl]$, and $[Pd_2(N-C-N)_2(\mu-OAc)_2][Hg_2Cl_6]$. Catalytic Activity in the Heck Reaction. *Organometallics* **2005**, 24, 53–61.

46. Calligaris, M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes: an update. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 351–375.

47. Böttcher, H.-C.; Graf, M.; Sünkel, K.; Mayer, P.; Krüger, H. [Ir(acac)(η^2 -C₈H₁₄)₂]: A precursor in the synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 103–107.
48. 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.
49. Los complejos **12**, **13**, **15** y **16** muestran un segundo pico de oxidación a potenciales más altos (0.78–0.87 V).
50. Shi, C.; Pan, J.; Yan, X. Organometallic complex, high polymer, mixture, composition and organic electronic device. WO2017/092481A1, 2017.
51. (a) Kubas, G. J. Metal Dihydrogen 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. (c) Kubas, G. J. Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205. (d) Kubas, G. J. Activation of dihydrogen and coordination of molecular H₂ on transition metals. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33–49. (e) Crabtree, R. H. Dihydrogen Complexation. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750–8769.
52. (a) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Preparation, Spectroscopic Characterization, X-ray Structure, and Theoretical Investigation of Hydride–, Dihydrogen–, and Acetone–OsTp Complexes: A Hydridotris(pyrazol)borate–Cyclopentadienyl Comparison. *Organometallics* **2007**, *26*, 4498–4509. (b) Bolaño, T.; Esteruelas, M.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. An Acyl–NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B–H and O–H Bond Activation. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902–3908. (c) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. *mer, fac*, and Bidentate Coordination of an Alkyl–POP Ligand in the Chemistry of Nonclassical Osmium Hydrides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676–683. (d) Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Tuning the Nature and Formation of Bis(dihydrogen)–Osmium Species. *Organometallics* **2018**, *37*, 367–379.
53. Heinekey, D. M.; Lledós, A.; Lluch, M. Elongated dihydrogen complexes: what remains of the H–H bond?. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175–182.
54. (a) Jessop, P. G.; Morris, R. H. Reactions of transition metal dihydrogen complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–284. (b) Jia, G.; Lau, C.-P. Structural, acidity and chemical properties of some dihydrogen/hydride complexes of Group 8 metals with

cyclopentadienyls and related ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 83–108. (c) Kubas, G. J. Heterolytic splitting of H–H, Si–H, and other σ bonds on electrophilic metal centers. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, 56, 127–177.

55. (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of an Osmium–Elongated Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Novel Bifunctional Compounds with Amphoteric Nature. *Organometallics* **2002**, 21, 2491–2503. (b) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of a Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Osmium–Carbyne and –Carbene Derivatives with the Hydridotris(pyrazolyl)borate Ligand. *Organometallics* **2008**, 27, 3547–3555. (c) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Amide–Directed Formation of Five–Coordinate Osmium Alkylidenes from Alkynes. *Organometallics* **2016**, 35, 91–99.

56. (a) Heinekey, D. M.; Hinkle, A. S.; Close, J. D. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Iridium Trihydride Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5353–5361. (b) Castillo, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Ruiz, N. Dihydrido and Trihydrido Diolefin Complexes Stabilized by the Os(PⁱPr₃)₂ Unit: New Examples of Quantum Mechanical Exchange Coupling in Trihydrido Osmium Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9691–9698. (c) Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Polyhydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2077–2091.

57. (a) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Tolosa, J. I. Synthesis and Spectroscopic and Theoretical Characterization of the Elongated Dihydrogen Complex OsCl₂(η^2 -H₂)(NH=CPh₂)(PⁱPr₃)₂. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5033–5035. (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J. Influence of the Cis Ligand on the H–H Separation and the Rotation Barrier of the Dihydrogen in Osmium–Elongated Dihydrogen Complexes Containing and Ortho–Metalated Ketone. *Organometallics* **2004**, 23, 3008–3015.

58. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1526–1530.

59. Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Monocationic Trihydride and Dicationic Dihydride–Dihydrogen and Bis(dihydrogen) Osmium Complexes Containing Cyclic and Acyclic Triamine Ligands: Influence of the N–Os–N Angles on the Hydrogen–Hydrogen Interactions. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2677–2686.

60. Maseras, F.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 601–636.

61. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Homogeneous catalysis with polyhydride complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 9717–9758.

62. (a) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. The σ -CAM Mechanism: σ Complexes as the Basis of σ -Bond Metathesis at Late-Transition-Metal Centers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592. (b) Waterman, R. σ -Bond Metathesis: A 30-Year Retrospective. *Organometallics* **2013**, *32*, 7249–7263. (c) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S.; Weller, A. S. Metathesis by Partner Interchange in σ -Bond Ligands: Expanding Applications of the σ -CAM Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202111462.
63. (a) Rossin, A.; Peruzzini, M. Ammonia-Borane and Amine-Borane Dehydrogenation Mediated by Complex Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848–8872. (b) Gianotti, E.; Taillades-Jacquín, M.; Rozière, J.; Jones, D. J. High-Purity Hydrogen Generation via Dehydrogenation of Organic Carriers: A review on the Catalytic Process. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4660–4680.
64. (a) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. B–N compounds for chemical hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293. (b) Waterman, R. Mechanisms of metal-catalyzed dehydrocoupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629–5641. (c) St. John, A.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. Pincer Complexes as catalysts for Amine Borane Dehydrogenation. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 271–287 (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Ammonia-Borane Dehydrogenation Promoted by an Osmium Dihydride Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187–191. (e) Bhunya, S.; Malakar, T.; Ganguly, G.; Ankan, P. Combining Protons and Hydrides by Homogeneous Catalysis for Controlling the Release of Hydrogen from Ammonia–Borane: Present Status and Challenges. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7907–7934. (f) Han, D.; Anke, F.; Trose, M.; Beweries, T. Recent advances in transition metal catalysed dehydropolymerisation of amine boranes and phosphine boranes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260–286.
65. (a) Miyaura, N. Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids and Esters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535–1553. (b) Mkhalid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. C–H Activation for the Construction of C–B Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931. (c) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Functional group directed C–H borylation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229–3243. (d) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4419–4425. (e) Maity, A.; Teets, T. S.; Main Group Lewis Acid-Mediated Transformations of Transition-Metal Hydride Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8873–8911. (f) Carreras, J.; Caballero, A.; Pérez, P. J. Alkenyl Boronates: Synthesis and Applications. *Chem. Asian. J.* **2019**, *14*, 329–343.
66. (a) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932. (b) Lersch, M.; Tilset, M. Mechanistic Aspects of C–H

Activation by Pt Complexes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526. (c) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Rhodium-Catalyzed C–C Bond Formation via Heteroatom-Directed C–H Bond Activation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655. (d) Balcells, D. E.; Eisenstein, O. C–H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823. (e) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C–H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169. (f) Jazzar, R.; Hitce, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudoin, O. Functionalization of Organic Molecules by Transition-Metal Catalyzed C(sp³)–H Activation. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654–2672. (g) Ackermann, L. Carboxylate-Assisted Ruthenium-Catalyzed Alkyne Annulations by C–H/Het–H Bond Functionalizations. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295. (h) Hartwig, J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2–24. (i) Gensch, T.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F.; Wencel-Delord, J. Mild metal-catalyzed C–H activation: examples and concepts. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2900–2936. (j) Esteruelas, M. A.; Oliván, M. C–H Activation Coupling Reactions. En *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; **2017**; pp 1307–1332. (k) Gandeepan, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. 3d Transition Metals for C–H Activation. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452. (l) Rej, S.; Ano, Y.; Chatani, N. Bidentate Directing Groups: An Efficient Tool in C–H Bond Functionalization Chemistry for the Expedient Construction of C–C Bonds. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1788–1887. (m) Zhao, Q.; Meng, G.; Nolan, S. P.; Szostak, M. N-Heterocyclic Carbene Complexes in C–H Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981–2048. (n) Liu, Y.; You, T.; Wang, H. X.; Tang, Z.; Zhou, C. Y.; Che, C. M. Iron- and cobalt-catalyzed C(sp³)–H bond functionalization reactions and their application in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5310–5358. (o) Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. C–H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261.

67. (a) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071. (b) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435. (c) Whited, M. T.; Taylor, B. L. H. Metal/Organosilicon Complexes: Structure, Reactivity, and Considerations for Catalysis. *Comment Inorg. Chem.* **2020**, *40*, 217–276.

68. (a) Huang, L.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Heydt, H.; Gooßen, L. J. Late Transition Metal-Catalyzed Hydroamination and Hydroamidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596–2697. (b) Hannedouche, J.; Schulz, E. Hydroamination and Hydroaminoalkylation of Alkenes by Group 3–5 Elements: Recent Developments and Comparison with Late Transition Metals. *Organometallics* **2018**, *37*, 4313–4326. (c) Trowbridge, A.; Walton, S. M.; Gaunt, M. J. New Strategies for the Transition-Metal Catalyzed Synthesis of Aliphatic Amines. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2613–2692.

69. van der Vlugt, J. I. Advances in selective activation and application of ammonia in homogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
70. (a) Ozerov, O. V. Oxidative addition of water to transition metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83–88. (b) Piers, W. E. Future Trends in Organometallic Chemistry: Organometallic Approaches to Water Splitting. *Organometallics* **2011**, *30*, 13–16.
71. (a) NMR Properties of the Complexes $trans-[M(\eta^2-H_2)(H)(PEt_2CH_2CH_2PEt_2)_2]^+$, $M = Fe, Ru, Os$; Intramolecular Exchange of Atoms between η^2 -Dihydrogen and Hydride Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3780–3782. (b) Bautista, M. T.; Earl, K. A.; Maltby, P. A.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A. Estimation of the H–H Distances of η^2 -Dihydrogen Ligands in the Complexes $trans-[M(\eta^2-H_2)(H)(PR_2CH_2CH_2PR_2)_2]^+$. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7031–7036. (c) Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J. Preparation and Spectroscopic Properties of the η^2 -Dihydrogen Complexes $[MH(\eta^2-H_2)(PR_2CH_2CH_2PR_2)_2]^+$ ($M = Fe, Ru$; $R = Ph, Et$) and Trends in Properties down the Iron Group Triad. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876–4887. (d) Mezzetti, A.; Del Zotto, A.; Rigo, P.; Farnetti, E. Dihydrogen and Hydrido Complexes *via* Hydrogen Addition to d^6 Five-coordinate Complexes of Ruthenium and Osmium with 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethane. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1525–1530. (e) Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Jia, G.; Maltby, P. A.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T. Effect of the Ligand and Metal on the pK_a Values of the Dihydrogen Ligand in the Series of Complexes $[M(H_2)H(L)_2]^+$, $M = Fe, Ru, Os$, Containing Isosteric Ditertiaryphosphine Ligands, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3375–3388.
72. Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Reduction and $C(sp^2)$ –H Bond Activation of Ketones Promoted by a Cyclopentadienyl-Osmium-Dihydride-Dihydrogen Complex. *Organometallics* **2005**, *24*, 5989–6000.
73. 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.
74. (a) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Aromatic Diosmatricyclic Nitrogen-Containing Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612–11613. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Herrera, A.; Martín-Ortiz, M.; Martínez-Álvarez, R.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A.; Valencia, M. Multiple C–H Bond Activation of Phenyl-Substituted Pyrimidines and Triazines Promoted by an Osmium Polyhydride: Formation of Osmapolycycles with Three, Five, and Eight Fused Rings. *Organometallics* **2010**, *29*, 976–986. (c) Crespo, O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A. Synthesis and characterization of [6]-azaosmahelicenes: the first d^4 -heterometallahelicenes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328–

5330. (d) Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. CCC–Pincer–NHC Osmium Complexes: New Types of Blue-Green Emissive Neutral Compounds for Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Organometallics* **2014**, *33*, 5582–5596. (e) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. Osmium(II)–Bis(dihydrogen) Complexes Containing C_{aryl},C_{NHC}–Chelate Ligands: Preparation, Bonding Situation, and Acidity. *Organometallics* **2015**, *34*, 778–789. (f) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Azole Assisted C–H Bond Activation Promoted by an Osmium-Polyhydride: Discerning between N and NH. *Organometallics* **2015**, *34*, 1898–1910. (g) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. J. A Capped Octahedral MHC₆ Compound of a Platinum Group Metal. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9106–9110. (h) Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Oñate, E. Osmium-Mediated Direct C–H Bond Activation at the 8-Position of Quinolines. *Organometallics* **2016**, *35*, 1597–1600. (i) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Osmium(II) Complexes Containing a Dianionic CCCC–Donor Tetradentate Ligand. *Organometallics* **2016**, *35*, 3981–3995. (j) 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. (k) 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. (l) Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Azolium Control of the Osmium-Promoted Aromatic C–H Bond Activation in 1,3-Disubstituted Substrates. *Organometallics* **2021**, *40*, 3979–3991.

75. (a) 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. (b) 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. (c) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Chelated Assisted Metal-Mediated N–H Bond Activation of β -Lactams: Preparation of Irida-, Rhoda-, Osma-, and Ruthenatrimens. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820–1833.

76. (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M. Osmium NHC Complexes from Alcohol-Functionalized Imidazoles and Imidazolium Salts. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658–1667. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Preparation of Half-Sandwich Osmium Complexes by

Deprotonation of Aromatic and Pro-aromatic Acids with a Hexahydride Brønsted Base. *Organometallics* **2011**, *30*, 3844–3852.

77. (a) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. Making Easier the β -Lactam Fragmentation via Metal-Assistance: Mechanistic Insight. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781–16785. (b) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. 2-Azetidinones as Precursors of Pincer Ligands: Preparation, Structure, and Spectroscopic Properties of CC'N-Osmium Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998–11006. (c) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Redox-Assisted Osmium-Promoted C–C Bond Activation of Alkynitriles. *Organometallics* **2018**, *37*, 2014–2017.

78. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Evidence for a Bis(Elongated σ)-Dihydrideborate Coordinated to Osmium. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4482–4491.

79. Véase por ejemplo: (a) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Major, Q.; Moore, B. PNP pincer osmium polyhydride for catalytic dehydrogenation of primary alcohols. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8941–8949. (b) Schleker, P. P. M.; Honeker, R.; Klankermayer, J.; Leitner, W. Catalytic Dehydrogenative Amide and Ester Formation with Rhenium-Triphos Complexes. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1762–1764. (c) Jin, H.; Xie, J.; Pan, C.; Zhu, Z.; Cheng, Y.; Zhu, C. Rhenium-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Coupling via Dual Activation of Alcohols and Carbonyl Compounds. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2195–2198. (d) Wallis, C. J.; Alcaraz, G.; Petit, A. S.; Poblador-Bahamonde, A. I.; Clot, E.; Bijani, C.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. A Highly Effective Ruthenium System for the Catalyzed Dehydrogenative Cyclization of Amine-Boranes to Cyclic Boranes under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13080–13090. (e) Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Osmium Hydride Acetylacetonate Complexes and Their Application in Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols and Amines and for the Dehydrogenation of Cyclic Amines. *Organometallics* **2017**, *36*, 2996–3004. (f) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Gómez-Gallego, M.; Nicasio, A. I.; Oñate, E.; Santiago, A.; Sierra, M. A. Osmium Catalysts for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Alcohols and Amines: Unusual Coordination Modes of a BPI Anion. *Organometallics* **2018**, *37*, 603–617. (g) Buil, M. A.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Nicasio, A. I.; Oñate, E. N–H and C–H Bond Activations of an Isoindoline Promoted by Iridium- and Osmium-Polyhydride Complexes: A Noninnocent Bridge Ligand for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2020**, *39*, 2719–2731. (h) Buil, M. L.; Cabeza, J. A.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Laglera-Gándara, C. J.; Nicasio, A. I.; Oñate, E. Alternative Conceptual Approach to the Design of Bifunctional Catalysts: An Osmium Germylene System for the Dehydrogenation of Formic Acid. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*,

16860–16870. (i) Gordon, B. M.; Lease, N.; Emge, T. J.; Hasanayn, F.; Goldman, A. Reactivity of Iridium Complexes of a Triphosphorus-Pincer Ligand Based on a Secondary Phosphine. Catalytic Alkane Dehydrogenation and the Origin of Extremely High Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4133–4146.

80. Véase por ejemplo: (a) Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Homogeneous hydrogenation of arenes catalyzed by the bis(dihydrogen) complex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 69–79. (b) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. Mechanisms of the H_2 -hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237. (c) Clarke, Z. E.; Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K. A Family of Active Iridium Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* **2006**, *25*, 4113–4117. (d) Church, T. L.; Andersson, P. G. Iridium Catalysts for the asymmetric hydrogenation of olefins with nontraditional functional substituents. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 513–531. (e) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP–Pincer Ruthenium Complexes: d^6 Counterparts of Osmium d^4 Species. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1195–1209. (f) Choi, J. -H.; Precht, M. H. G. Tuneable Hydrogenation of Nitriles into Imines or Amines with a Ruthenium Pincer Complex under Mild Conditions. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1023–1028. (g) Tokmic, K.; Fout, A. R. Alkyne Semihydrogenation with a Well-Defined Nonclassical Co-H_2 Catalyst: A H_2 Spin on Isomerization and *E*-Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700–13705. (h) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Osmium-Promoted Transformation of Alkyl Nitriles to Secondary Aliphatic Amines: Scope and Mechanism. *Organometallics* **2020**, *39*, 2177–2188.

81. Corma, A.; Navas, J.; Sabater, M. J. Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410–1459.

82. Véase por ejemplo: (a) Takaya, H.; Naota, T.; Murahashi, S.-I. Iridium Hydride Complex Catalyzed Addition of Nitriles to Carbon–Nitrogen Triple Bonds of Nitriles. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244–4245. (b) Busch, S.; Leitner, W. Ruthenium-Catalysed Murai-Type Couplings at Room Temperature. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 192–195. (c) Takaya, H.; Yoshida, K.; Isozaki, K.; Terai, H.; Murahashi, S.-I. Transition-Metal-Based Lewis Acid and Base Ambiphilic Catalysts of Iridium Hydride Complexes: Multicomponent Synthesis of Glutarimides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3302–3304. (d) Grellier, M.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Mason, S.; Sabo-Etienne, S. Synthesis, Neutron Structure, and Reactivity of the Bis(dihydrogen) Complex $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2$ Stabilized by Two Tricyclopentylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592–17593. (e) Takaya, H.; Ito, M.; Murahashi, S.-I. Rhenium-Catalyzed Addition of Carbonyl Compounds to the Carbon–Nitrogen Triple Bonds of Nitriles: α -C–H Activation of Carbonyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**,

131, 10824–10825. (f) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP-Pincer Osmium-Polyhydrides: Head-to-Head (Z)-Dimerization of Terminal Alkynes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199–6213. (g) Gorgas, N.; Alves, L. G.; Stöger, B.; Martins, A. M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Stable, Yet Highly Reactive Nonclassical Iron(II) Polyhydride Pincer Complexes: Z-Selective Dimerization and Hydroboration of Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130–8133. (h) Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Iron(II) Bis(acetylide) Complexes as Key Intermediates in the Catalytic Hydrofunctionalization of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7973–7982. (i) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Paz, S.; Vélez, A. Silyl-Osmium(IV)-Trihydride Complexes Stabilized by a Pincer Ether-Diphosphine: Formation and Reactions with Alkynes. *Organometallics* **2022**, *41*, 2022–2034.

83. Véase por ejemplo: (a) Caballero, A.; Sabo-Etienne. Ruthenium-Catalyzed Hydroboration and Dehydrogenative Borylation of Linear and Cyclic Alkenes with Pinacolborane. *Organometallics* **2007**, *26*, 1191–1195. (b) Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Pan, F.; Leitner, W. Ruthenium Catalyzed Hydroboration of Terminal Alkynes to Z-Vinylboronates. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14349–14352. (c) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Borane-Mediated Carbon Dioxide Reduction at Ruthenium: Formation of C₁ and C₂ Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671–1674. (d) Donnelly, L. J.; Parsons, S.; Morrison, C. A.; Thomas, S. P.; Love, J. B. Synthesis and structures of anionic rhenium polyhydride complexes of boron–hydride ligands and their application in catalysis. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9994–9999. (e) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Dihydroboration of Alkyl Nitriles Catalyzed by an Osmium-Polyhydride: Scope, Kinetics, and Mechanism. *Organometallics* **2020**, *39*, 3864–3872. (f) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of an Osmium–Hexahydride Complex with 2-Butyne and 3-Hexyne and Their Performance in the Migratory Hydroboration of Aliphatic Internal Alkynes. *Organometallics* **2022**, *41*, 2513–2524.

84. (a) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Direct C–H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12632–12644. (b) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Kinetic Analysis and Sequencing of Si–H and C–H Bond Activation Reactions: Direct Silylation of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119–19131. (c) Donnelly, L. J.; Faber, T.; Morrison, C. A.; Nichol, G. S.; Thomas, S. P.; Love, J. B. C–H Borylation Catalysis of Heteroaromatics by a Rhenium Boryl Polyhydride. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7394–7400.

85. (a) Perthuisot, C.; Fan, M.; Jones, W. D. Catalytic Thermal C–H Activation with Manganese Complexes: Evidence for η^2 -H₂ Coordination in a Neutral Manganese Complex and Its Role in C–H Activation. *Organometallics* **1992**, *11*, 3622–3629. (b) Yung, C. M.; Skaddan,

M. B.; Bergman, R. G. Stoichiometric and Catalytic H/D Incorporation by Cationic Iridium Complexes: A Common Monohydrido-Iridium Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13033–13043. (c) Pechtl, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Milstein, D.; Leitner, W. Ruthenium Dihydrogen Complex for C–H Activation: Catalytic H/D Exchange under Mild Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3493–3500. (d) 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. (e) Garhwal, S.; Kaushansky, A.; Fridman, N.; Shimon, L. J. W.; de Ruiter, G. Facile H/D Exchange at (Hetero)Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by a Stable Trans-Dihydride N-Heterocyclic Carbene (NHC) Iron Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17131–17139.

86. (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of a Hexahydride-Osmium Complex with Aldehydes: Double C–H_α Activation–Decarbonylation and Single C–H_α Activation–Hydroxylation Tandem Processes and Catalytic Tishchenko Reactions. *Organometallics* **2004**, *23*, 1340–1348. (b) Smart, K. A.; Mothes-Martin, E.; Vendier, L.; Perutz, R. N.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. A Ruthenium Dihydrogen Germylene Complex and the Catalytic Synthesis of Digermoxane. *Organometallics* **2015**, *34*, 4158–4163. (c) Mai, V. H.; Nikonov, G. I. Hydrodefluorination of Fluoroaromatics by Isopropyl Alcohol Catalyzed by a Ruthenium NHC Complex. An Unusual Role of the Carbene Ligand. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7956–7961. (d) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Hydration of Aliphatic Nitriles Catalyzed by an Osmium Polyhydride: Evidence for an Alternative Mechanism. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7284–7296.

87. Véase por ejemplo.: (a) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)–Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169. (b) Mai, V. H.; Nikonov, G. I. Transfer Hydrogenation of Nitriles, Olefins, and N-Heterocycles Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Supported Half-Sandwich Complex of Ruthenium. *Organometallics* **2016**, *35*, 943–949.

88. (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577–588. (b) Bianchini, C.; Peruzzini M. Dihydrogen metal complexes in catalysis in "Recent Advances in Hydride Chemistry": M. Peruzzini and R. Poli, Eds; Elsevier S.A., Amsterdam, The Netherlands, **2001**, Ch. 9, pp. 271–297.

89. Dobereiner, G. E.; Nova, A.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Miller, S. J.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7547–7562.

90. (a) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Elongated σ -Borane versus σ -Borane in Pincer-POP-Osmium Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2298–2307.
91. Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H. Synthesis, Reactivity, Molecular Structure, and Catalytic Activity of the Novel Dichlorodihydroosmium(IV) Complexes $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P-}i\text{-Pr}_3, \text{PMe-}t\text{-Bu}_2$). *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.
92. (a) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Catalytic Silylation of Unactivated C–H Bonds. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975. (b) Yang, Y.; Wang, C. Direct silylation reactions of inert C–H bonds via transition metal catalysis. *Sci. China: Chem.* **2015**, *58*, 1266–1279. (c) Hartwig, J. F.; Romero, E. A. Iridium-catalyzed silylation of unactivated C–H bonds. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 4059–4070. (d) Richter, S. C.; Oestreich, M. Emerging Strategies for C–H Silylation. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 13–27.
93. (a) Nakao, Y.; Hiyama, T. Silicon-based cross-coupling reaction: an environmentally benign version. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4893–4901. (b) Sore, H. F.; Galloway, W. R. J. D.; Spring, D. R. Palladium-catalysed cross-coupling of organosilicon reagents. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1845–1866.
94. (a) Ishiyama, T.; Sato, K.; Nishio, Y.; Miyaura, N. Direct Synthesis of Aryl Halosilanes through Iridium(I)-Catalyzed Aromatic C–H Silylation by Disilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5346–5348. (b) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Rhodium-Catalyzed Intermolecular C–H Silylation of Arenes with High Steric Regiocontrol. *Science* **2014**, *343*, 853–857. (c) Karmel, C.; Hartwig, J. F. Mechanism of the Iridium-Catalyzed Silylation of Aromatic C–H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10494–10505.
95. (a) Pan, J.-L.; Li, Q.-Z.; Zhang, T.-Y.; Hou, S.-H.; Kang, J.-C.; Zhang, S.-Y.; Palladium-catalyzed direct intermolecular silylation of remote unactivated $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ bonds. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13151–13154. (b) Su, B.; Lee, T.; Hartwig, J. F.; Iridium-Catalyzed, β -Selective $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Silylation of Aliphatic Amines To Form Silapyrrolidines and 1,2-Amino Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18032–18038. (c) Feng, J.-J.; Oestreich, M.; Copper-Catalyzed Silylation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Bonds Adjacent to Amide Nitrogen Atoms. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4273–4276. (d) Hirano, M.; Fukumoto, Y.; Matsubara, N.; Chatani, N. A Cationic Iridium-catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Silylation of 2-Alkyl-1,3-azoles at the α -Position in the 2-Alkyl Group Leading to 2-(1-Silylalkyl)-1,3-azoles. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 385–388. (e) Wen, J.; Dong, B.; Zhu, J.; Zhao, Y.; Shi, Z. Revealing Silylation of $\text{C}(\text{sp}^2)/\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Bonds in arylphosphines by Ruthenium Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10909–10912.

96. (a) Sakaki, S.; Leki, M.; Oxidative Addition Reactions of Saturated Si–X Bonds (X = H, F, C or Si) to Pt(PH₃)₂. An ab Initio MO/MP4 Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373–2381. (b) Schubert, U. Making and Breaking of Si–E (E = C, Si) Bonds by Oxidative Addition and Reductive Elimination Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 419–421. (c) Sakaki, S.; Mizoe, N.; Musashi, Y.; Biswas, B.; Sugimoto, J. Is a Transition State Planar or Nonplanar in Oxidative Additions of C–H, Si–H, C–C, and Si–C σ -Bonds to Pt(PH₃)₂? A Theoretical Study. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8027–8036.
97. (a) Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. Nickel and Palladium Silyl Pincer Complexes: Unusual Structural Rearrangements that Involve reversible Si–C(sp³) and Si–C(sp²) Bond Activation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8568–8571. (b) Safa, M.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. Easy oxidatively induced silicon-carbon bond activation in organoplatinum chemistry. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2811–2813. (c) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H.; Si–C bond cleavage by hydride complexes of rhodium and iridium: comparison of Si–C(sp²) and Si–C(sp³) activation. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4663–4669. (d) Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. Facile intramolecular silicon-carbon bond activation at Pt⁰ and Pt^{II} centers. *Polyhedron* **2013**, *52*, 750–754. (e) Azpeitia, S.; Martínez-Martínez, A. J.; Garralda, M. A.; Weller, A. S.; Huertos, M. A. Si–C(sp³) bond activation through oxidative addition at a Rh(I) centre. *Dalton. Trans.* **2020**, *49*, 5416–5419.
98. (a) Li, L.; Zhang, Y.; Gao, L.; Song, Z. Recent advances in C–Si bond activation via a direct transition metal insertion. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1466–1473. (b) Wang, X.-B.; Zheng, Z.-J.; Xie, J.-L.; Gu, X.-W.; Mu, Q.-C.; Yin, G.-W.; Ye, F.; Xu, Z.; Xu, L.-W. Controllable Si–C Bond Activation Enables Stereocontrol in the Palladium-Catalyzed [4+2] Annulation of Cyclopropenes with Benzosilacyclobutanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 790–797. (c) Zhang, L.; An, K.; Wang, Y.; Wu, Y.-D.; Zhang, X.; Yu, Z.-X.; He, W. A Combined Computational and Experimental Study of Rh-Catalyzed C–H Silylation with Silacyclobutanes: Insights Leading to a More Efficient Catalyst System. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3571–3582.
99. Chapp, S. M.; Schley, N. D. Reversible C(sp³)–Si Oxidative Addition of Unsupported Organosilanes: Effects of Silicon Substituents on Kinetics and Thermodynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5534–5539.
100. Ong, C. M.; Burchell, T. J.; Puddephatt, R. J. Activation of Si–C or C–H Bonds in Tetramethylsilane: Evidence from Protonolysis of (Trimethylsilyl)methyl–Platinum Bonds. *Organometallics* **2004**, *23*, 1493–1495.
101. (a) Begum, R.; Komuro, T.; Tobita, H. The First Resonance Hybrid of Silyl–Carbene and Pyridyl–Silylene Complexes: Formation by Aryl C–H Bond activation of DMAP [4-(Dimethylamino)pyridine] on a Silylene Complex. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 650–651. (b)

Suzuki, E.; Komuro, T.; Kanno, Y.; Okazaki, M.; Tobita, H. Facile 1,2-Migration of a Methyl Group on a {Dimethoxy(methyl)silyl} tungsten Complex: Formation of a Base-Stabilized (Dimethoxysilylene)(methyl) Complex. *Organometallics* **2010**, *29*, 5296–5300.

102. Hashimoto, H.; Sato, J.; Tobita, H. Synthesis and Properties of a silyl(silylene)ruthenium Complex: Activation Barrier of the Ru=Si Bond Rotation and Facile Replacement of the Methyl Groups with Alkoxy Groups of a Silyl Ligand. *Organometallics* **2009**, *28*, 3963–3965.

103. (a) Burger, P.; Bergman, R. G. Facile Intermolecular Activation of C–H Bonds in Methane and Other Hydrocarbons and Si–H Bonds in Silanes with the Ir(III) Complex Cp*(PMe₃)Ir(CH₃)(OTf). *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462–10463. (b) Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. An Observable Silene/Silylene Rearrangement in a Cationic Iridium Complex. *Organometallics* **2001**, *20*, 3220–3222. (c) Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. Stoichiometric and Catalytic Behaviour of Cationic Silyl and Silylene Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 4648–4661.

104. (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. Comparative reactivities of hydrocarbon carbon-hydrogen bonds with a transition-metal complex. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100. (b) Esteruelas, M. A.; Olivan, M. in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, 3rd ed. (Eds: Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R.), Wiley-VCH, Weinheim, **2017**; Ch. 23. (c) Eisenstein, O.; Milani, J.; Perutz, R. N. Selectivity of C–H Activation and Competition between C–H and C–F Bond Activation at Fluorocarbons. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8710–8753.

105. (a) Cavaliere, V. N.; Mindiola, D. J. Methane: a new frontier in organometallic chemistry. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3356. (b) Wolczanski, P. T. Activation of Carbon–Hydrogen Bonds via 1,2-RH-Addition/-Elimination to Early Transition Metal Imides. *Organometallics* **2018**, *37*, 505–516.

106. Nakata, N.; Fujita, T.; Sekiguchi, A. A stable Schrock-Type Hafnium-Silylene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16024–16025.

107. Smith, P. W.; Tilley, T. D. Base-Free Iron Hydrosilylene Complexes via an α -Hydride Migration that Induces Spin Pairing. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3880–3883.

108. Howard, J. A. K.; Johnson, O.; Koetzle, T. F.; Spencer, J. L. Crystal and Molecular Structure of Bis(diisopropylphenylphosphine)hexahydridoosmium, [OsH₆(PC₁₂H₁₉)₂]: Single-Crystal Neutron Diffraction Study at 20 K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2930–2933.

109. (a) Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Martín, M.; Maseras, F.; Osés, R.; Ruiz, N.; Tomàs, J. Synthesis and Characterization of Mixed-Phosphine Osmium Polyhydrides: Hydrogen

Delocalization in $[\text{OsH}_5\text{P}_3]^+$ Systems. *Organometallics* **2001**, 20, 5297–5309. (b) Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tajada, M. A.; Tomàs, J. Preparation and Characterization of Osmium–Stannyl Polyhydrides: d^4 – d^2 Oxidative Addition of Neutral Molecules in a Late Transition Metal. *Organometallics* **2003**, 22, 2087–2096. (c) Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maresca, O.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tajada, M. A. Preparation and Full Characterization of a Tetrahydride-bis(stannyl)-osmium(VI) Derivative. *Organometallics* **2004**, 23, 1453–1456. (d) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. Abnormal and Normal N-Heterocyclic Carbene Osmium Polyhydride Complexes Obtained by Direct Metalation of Imidazolium Salts. *Organometallics* **2008**, 27, 445–450. (e) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. An Entry to Stable Mixed Phosphine-Osmium-NHC Polyhydrides. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5062–5070

110. (a) Atheaux, I.; Delpech, F.; Donnadieu, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Hussein, K.; Barthelat, J.-C.; Braun, T.; Duckett, S. B.; Perutz, R. N. Exchange Processes in Complexes with Two Ruthenium (η^2 -Silane) Linkages: Role of the Secondary Interactions between Silicon and Hydrogen Atoms. *Organometallics* **2002**, 21, 5347–5357. (b) Nikonov, G. I.; Recent Advances in Nonclassical Interligand Si–H Interactions. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 53, 217–309.

111. Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Reduction of Benzonitriles via Osmium–Azavinylidene Intermediates Bearing Nucleophilic and Electrophilic Centers. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8673–8684.

112. He, G.; Wu, L.; Bai, W.; Chen, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Synthesis and Reactivities of Polyhydrido Osmium Arylsilyl Complexes Prepared from $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$. *Organometallics* **2017**, 36, 3729–3738.

113. (a) Gusev, D. G.; Fontaine, F.-G.; Lough, A. J.; Zargarian, D. Polyhydrido(silylene)osmium and Silyl(dinitrogen)ruthenium Products Through Redistribution of Phenylsilane with Osmium and Ruthenium Pincer Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 216–219. (b) Glaser, P. B.; Tilley, T. D. Synthesis and Reactivity of Silyl and Silylene Ligands in the Coordination Sphere of the 14-Electron Fragment $\text{Cp}^*(\text{iPr}_3\text{P})\text{Os}^+$. *Organometallics* **2004**, 23, 5799–5812. (c) Hayes, P. G.; Beddie, C.; Hall, M. B.; Waterman, R.; Tilley, T. D. Hydrogen-Substituted Osmium Silylene Complexes: Effect of Charge Localization on Catalytic Hydrosilation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 428–429. (d) Calimano, E.; Tilley, T. D. Reactions of Cationic PNP-Supported Iridium Silylene Complexes with Polar Organic Substrates. *Organometallics* **2010**, 29, 1680–1692.

114. (a) El-Shafie, M.; Kambara, S.; Hayakawa, Y. Hydrogen Production Technologies Overview. *J. Power. Energy. Eng.* **2019**, 7, 107–154. (b) Le, P.-A.; Trung, V. D.;

Nguyen, P. L.; Phung, T. V. B.; Natsuki, J.; Natsuki, T. The current status of hydrogen energy: an overview. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 28262–28287.

115. (a) Adams, G. M.; Colebatch, A. L.; Skornia, J. T.; McKay, A. I.; Johnson, H. C.; Lloyd-Jones, G. C.; Macgregor, S. A. Beattie, N. A.; Weller, A. S. Dehydropolymerization of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ To Form Polyaminoboranes Using $[\text{Rh}(\text{Xantphos-alkyl})]$ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481–1495. (b) Colebatch, A. L.; Weller, A. S. Amine-Borane Dehydropolymerization: Challenges and Opportunities. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1379–1390. (c) Brodie, C. N.; Boyd, T. M.; Sotorríos, L.; Ryan, D. E.; Magee, E.; Huband, S.; Town, J. S.; Lloyd-Jones, G. C.; Haddleton, D. M.; Macgregor, S. A.; Weller, A. S. Controlled Synthesis of Well-Defined Polyaminoboranes on Scale Using a Robust and Efficient Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21010–21023.

116. Whittell, G. R.; Manners, I. Advances with Ammonia-Borane: Improved Recycling and Use as a Precursor to Atomically Thin BN Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10288–10289.

117. Modisha, P. M.; Ouma, C. N. M.; Garidzirai, R.; Wasserscheid, P.; Bessarabov, D. The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 2778–2796.

118. (a) Mellmann, D.; Sponholz, P.; Junge, H.; Beller, M. Formic acid as a hydrogen storage material—development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954–3988. (b) Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G. Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. *Adv. Inorg. Chem.* **2017**, *70*, 395–427. (c) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurency, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372–433.

119. (a) Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurency, G.; Beller, M. A Well-Defined Iron Catalyst for the Reduction of Bicarbonates and Carbon Dioxide to Formates, Alkyl Formates and Formamides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777–9780. (b) Ziebart, C.; Federsel, C.; Anbarasan, P.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Beller, M. Well-Defined Iron Catalyst for Improved Hydrogenation of Carbon Dioxide and Bicarbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701–20704.

120. Estes, D. P.; Leutzsch, M.; Schubert, L.; Bordet, A.; Leitner, W. Effect of Ligand Electronics on the Reversible Catalytic Hydrogenation of CO_2 to Formic Acid Using Ruthenium Polyhydride Complexes: A Thermodynamic and Kinetic Study. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2990–2998.

121. Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742–6750.
122. (a) Myers, T. W.; Berben, L. A. Aluminium-ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H₂ and CO₂. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771–2777. (b) Chauvier, C.; Tlili, A.; Das Neves Gomes, C.; Thuéry, P.; Cantat, T. Metal-free dehydrogenation of formic acid to H₂ and CO₂ using boron-based catalysts. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942.
123. (a) Boddien, A.; Loges, B.; Gärtner, F.; Torborg, C.; Fumino, K.; Junge, H.; Ludwig, R.; Beller, M. Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934. (b) Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst. *Science* **2011**, *333*, 1733–1736. (c) Bielinski, E. A.; Lagaditis, P. O.; Zhang, Y.; Mercado, B. Q.; Würtele, C.; Bernskoetter, W. H.; Hazari, N.; Schneider, S. Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234–10237. (d) Anderson, N. H.; Boncella, J.; Tondreau, A. M. Manganese-Mediated Formic Acid Dehydrogenation. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10557–10560. (e) Léval, A.; Junge, H.; Beller, M. Manganese(I) κ^2 -NN complex-catalyzed formic acid dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3931–3937. (f) Curley, J. B.; Bernskoetter, W. H.; Hazari, N. Additive-Free Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1934–1938. (g) Léval, A.; Agapova, A.; Steinlechner, C.; Alberico, E.; Junge, H.; Beller, M. Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights. *Green Chem.* **2020**, *22*, 913–920. (h) Lentz, N.; Aloisi, A.; Thuéry, P.; Nicolas, E.; Cantat, T. Additive-Free Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by a Cobalt Complex. *Organometallics* **2021**, *40*, 565–569.
124. (a) Guo, J.; Yin, C. K.; Zhong, D. L.; Wang, Y. L.; Qi, T.; Liu, G. H.; Shen, L. T.; Zhou, Q. S.; Peng, Z. H.; Yao, H.; Li, X. B. Formic Acid as a Potential On-Board Hydrogen Storage Method: Development of Homogeneous Noble Metal Catalysts for Dehydrogenation Reactions. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 2655–2681. (b) Younas, M.; Reza kazemi, M.; Arbab, M. S.; Shah, J.; Rehman, W. U. Green hydrogen storage and delivery: Utilizing highly active homogeneous and heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 11694–11724.
125. (a) Agapova, A.; Alberico, E.; Kammer, A.; Junge, H.; Beller, M. Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid with Ruthenium-PNP-Pincer Complexes: Comparing N-Methylated and NH-Ligands. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1910–1914. (b) Patra, S.; Singh, S. K. Hydrogen Production from Formic Acid and Formaldehyde over Ruthenium Catalysts in Water.

Inorg. Chem. **2020**, *59*, 4234–4243. (c) Kar, S.; Rauch, M.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Highly efficient additive-free dehydrogenation of neat formic acid. *Nat Catal.* **2021**, *4*, 193–201. (d) Patra, S.; Deka, H.; Singh, S. K. Bis-Imidazole Methane Ligated Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity for Hydrogen Production from Formic Acid in Water. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14275–14285.

126. (a) Fink, C.; Laurenczy, G. A Precious Catalyst: Rhodium-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2381–2387. (b) Hermosilla, P.; Urriolabeitia, A.; Iglesias, M.; Polo, V.; Casado, M. A. Efficient solventless dehydrogenation of formic acid by a CNC-based rhodium catalyst. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 4538–4547.

127. (a) Wang, W.-H.; Wang, H.; Yang, Y.; Lai, X.; Li, Y.; Wang, J.; Himeda, Y.; Bao, M. Synergistic Effect of Pendant N Moieties for Proton Shuttling in the Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by Biomimetic Ir^{III} Complexes. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5015–5022. (b) Liu, H.; Wang, W.-H.; Xiong, H.; Nijamudheen, A.; Ertem, M. Z.; Wang, M.; Duan, L. Efficient Iridium Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation: Investigating the Electronic Effect on the Elementary β -Hydride Elimination and Hydrogen Formation Steps. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 3410–3417. (c) Luque-Gómez, A.; García-Abellán, S.; Munarriz, J.; Polo, V.; Passarelli, V.; Iglesias, M. Impact of Green Cosolvents on the Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid: The Case of Iridium Catalysts Bearing NHC-phosphane Ligands. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15497–15508. (d) Mo, X.-F.; Liu, C.; Chen, Z. W.; Ma, F.; He, P.; Yi, X. Y. Metal-Ligand Cooperation in Cp*Ir-Pyridylpyrrole Complexes: Rational Design and Catalytic Activity in Formic Acid Dehydrogenation and CO₂ Hydrogenation under Ambient Conditions. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16584–16592. (e) Lentz, N.; Albrecht, M. A Low-Coordinate Iridium Complex with a Donor-Flexible O,N-Ligand for Highly Efficient Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12627–12631. (f) Guzmán, J.; Urriolabeitia, A.; Polo, V.; Fernández-Buenestado, M.; Iglesias, M.; Fernández-Alvarez F. J. Dehydrogenation of formic acid using iridium-NSi species as catalyst precursors. *Dalton Trans* **2022**, *51*, 4386–4393. (g) Ge, S.; Gong, L.; Yi, P.; Mo, X.; Liu, C.; Yi, X. Y.; He, P. N-Site Regulation of Pyridyltriazole in Cp*Ir(ĤN)(H₂O) Complexes Achieving Catalytic FA Dehydrogenation. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18375–18383. (h) Fernández-Buenestado, M.; Somerville, R. J.; López-Serrano, J.; Campos, J. A genuine germylene PGeP pincer ligand for formic acid dehydrogenation with iridium. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 8826–8829. (i) Guo, J.; Li, M.; Yin, C.; Zhong, D.; Zhang, Y.; Li, X.; Wang, Y.; Yuan, J.; Xie, H.; Qi, T. Formic Acid Dehydrogenation through Ligand Design Strategy of Amidation in Half-Sandwich Ir Complexes. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18982–18989. (j) Abán, M.; Cuenca, J. M.; Embid, I.; de Toro, A.; Gómez-Sal, P.; de Jesús, E.; Valencia, M.; Yebra, C. G. Pyridyl–triazole ligands enable in situ generation of a highly active dihydride iridium(III) complex for formic acid dehydrogenation, *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 7921–7929.

128. (a) Lentz, N.; Streit, Y.; Knörr, P.; Albrecht, M. Sterically and Electronically Flexible Pyridylidene Amine Dinitrogen Ligands at Palladium: Hemilabile *cis/trans* Coordination and Application in Dehydrogenation Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202672. (b) Osipova, E. S.; Sedlova, D. V.; Gutsul, E. I.; Nelyubina, Y. V.; Dorovatovskii, P. V.; Epstein, L. M.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S.; Belkova, N. V. Reactivity of Heterobimetallic Ion Pairs in Formic Acid Dehydrogenation. *Organometallics* **2023**, *42*, 2651–2660.
129. 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.
130. (a) Chatterjee, B.; Chang, W.-C.; Jena, S.; Werlé, C. Implementation of Cooperative Designs in Polarized Transition Metal Systems—Significance for Bond Activation and Catalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14024–14055. (b) Elsby, M. R.; Baker, R. T. Strategies and mechanisms of metal-ligand cooperativity in first-row transition metal complex catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8933–8987.
131. (a) Kozuch, S.; Shaik, S. A Combined Kinetic–Quantum Mechanical Model for Assessment of Catalytic Cycles: Application to Cross-Coupling and Heck Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3355–3365. (b) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2787–2794.
132. (a) Scholten, J. D.; Precht, M. H. G.; Dupont, J. Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine-Free Ruthenium Complex in a Task-Specific Ionic Liquid. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1265–1270. (b) Zell, T.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8068–8072. (c) Wang, W.-H.; Xu, S.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. Formic Acid Dehydrogenation with Bioinspired Iridium Complexes: A Kinetic Isotope Effect Study and Mechanistic Insight. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1976–1983. (d) Wang, W.-H.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Onishi, N.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. Highly Robust Hydrogen Generation by Bioinspired Ir Complexes for Dehydrogenation of Formic Acid in Water: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations at Different pH. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5496–5504. (e) Ertem, M. Z.; Himeda, Y.; Fujita, E.; Muckerman, J. T. Interconversion of Formic Acid and Carbon Dioxide by Proton-Responsive, Half-Sandwich Cp*Ir^{III} Complexes: A Computational Mechanistic Investigation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 600–609. (f) Iguchi, M.; Zhong, H.; Himeda, Y.; Kawanami, H. Kinetic Studies on Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by an Iridium Complex towards Insights into the Catalytic Mechanism of High-Pressure Hydrogen Gas Production. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17017–17021.

133. Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8545–8587.
134. Un aducto alternativo a **7t**, con la segunda molécula de ácido fórmico interactuando con el átomo de oxígeno libre del ligando formiato coordinado, es 3.2 kcal mol⁻¹ menos estable que **35t**. Además, como se esperaba, la barrera de activación correspondiente al desplazamiento del fragmento metálico a través de la ruta O–C–H en esta otra especie aumenta hasta 26.9 kcal mol⁻¹; un valor más alto que el correspondiente a la etapa determinante de la velocidad, la liberación de la molécula de hidrógeno.
135. La toma de datos y resolución de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos-X de todos los cristales así como los cálculos computacionales de la presente tesis doctoral han sido realizados por el Dr. Enrique Oñate.
136. Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.
137. SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008, *A64*, 112-122.
138. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
139. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988, *37*, 785–789; (b) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627. (d) 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.

140. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104–154123.

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

142. Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc Cu, Y Ag and La Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

143. (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (b) Franci, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

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

145. 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.

146. Keith, T. A. AIMAll, version 15.09.27; TK Gristmill Software: Overland Park, KS, 2015.

147. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.

148. (a) Schwabe, T.; Grimme, S. Theoretical Thermodynamics for Large Molecules: Walking the Thin Line between Accuracy and Computational Cost. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 569–579. (b) Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Comp. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228. (c) Ehrlich, S.; Moellmann, J.; Grimme, S. Dispersion-Corrected Density Functional Theory for Aromatic Interactions in Complex Systems. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 916–926.

149. Minenkov, Y.; Singstad, Å.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R. The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5526–5541.
150. Figgen, D.; Peterson, K. A.; Dolg, M.; Stoll, H. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf-Pt. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108–164120.
151. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
152. Van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L.; Schunn, R. A. Chlorobis(cyclooctene)rhodium(I) and -iridium(I) complexes. *Inorg. Synth.* **2007**, *28*, 90–92.
153. Debido a la posible toxicidad de las especies con mercurio, estas deben manipularse con mucha precaución: Breitinger, D. K.; Mercury and its Compounds. In *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; Herrman, W. A., Ed.; Thieme: Stuttgart, Germany, 1999; Vol. 5, Chapter 6, pp 194–195.
154. Ho, Y.-M.; Koo, C.-K.; Wong, K.-L.; Kong, H.-K.; Chan, C. T.-L.; Kwok, W.-M.; Chow, C.-F.; Lam, M. H.-W.; Wong, W.-Y. The synthesis and photophysical studies of cyclometalated Pt(II) complexes with C,N,N-ligands containing imidazolyl donors. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1792–1800.
155. Fu, L.; Pan, M.; Li, Y.-H.; Wu, H.-B.; Wang, H.-P.; Yan, C.; Li, K.; Wei, S.-C.; Wang, Z.; Su, C.-Y. A butterfly-like yellow luminescent Ir(III) complex and its application in highly efficient polymer light-emitting devices. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22496–22500.
156. Labrière, C.; Gong, H.; Finlay, B. B.; Reiner, N. E.; Young, R. N. Further investigation of inhibitors of MRSA pyruvate kinase: Towards the conception of novel antimicrobial agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 1–13.
157. (a) Tian, N.; Lenkeit, D.; Pelz, S.; Fischer, L. H.; Escudero, D.; Schiewek, R.; Klink, D.; Schmitz, O. J.; González, L.; Schäferling, M.; Holder, E. Structure–Property Relationship of Red- and Green-Emitting Iridium(III) Complexes with Respect to Their Temperature and Oxygen Sensitivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4875–4885. (b) Tehfe, M.-A.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Structural Effects in the Iridium Complex Series: Photoredox Catalysis and Photoinitiation of Polymerization Reactions under Visible Lights. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1700192.

Anexo I

**Datos Fotofísicos y Electroquímicos de los
Compuestos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18 y Espectros
RMN de los Complejos 1–7, 9, 11–13 y 15–18**

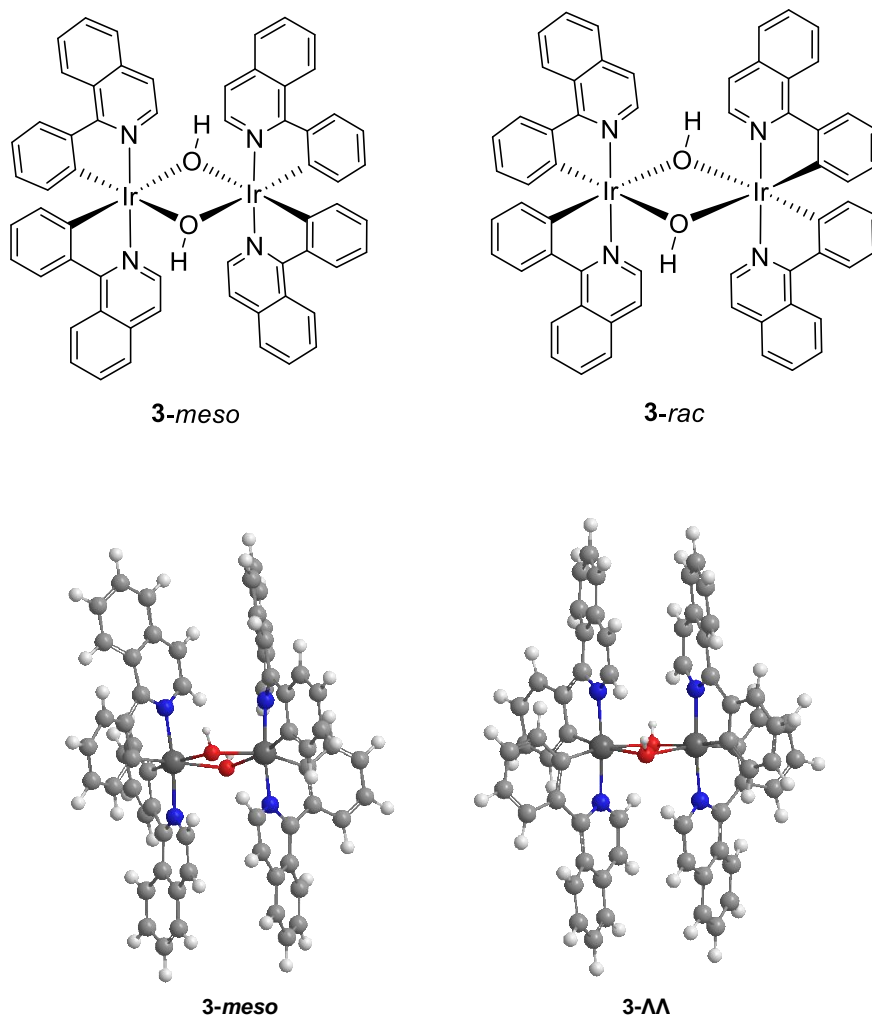
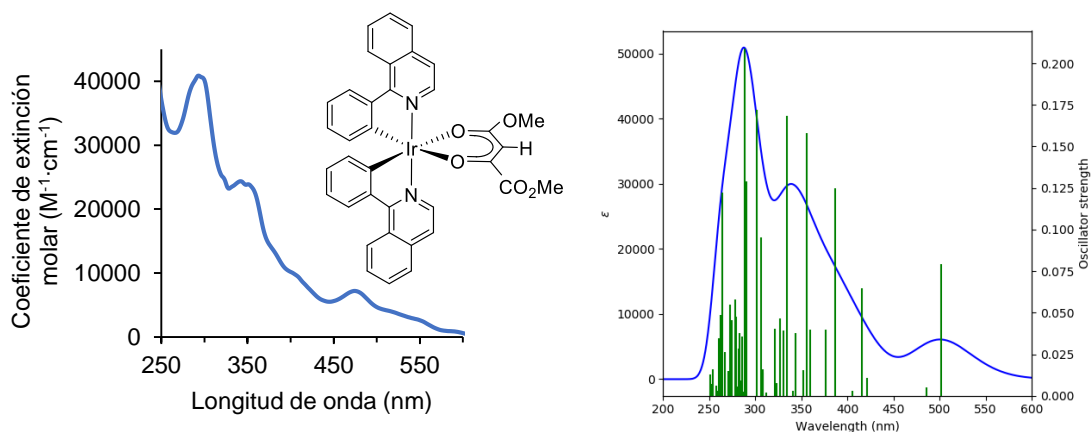
AI.1. Estructura optimizada de 3 mediante cálculos DFT

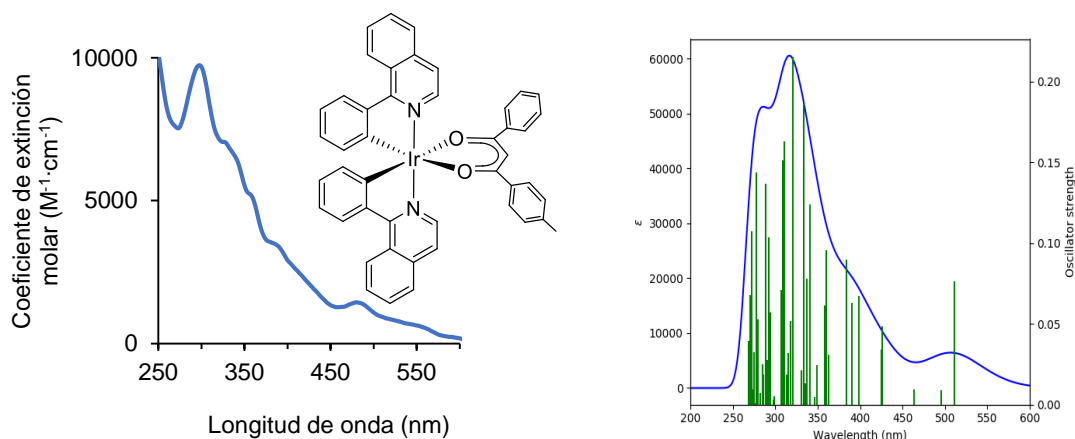
Figura AI.1 Estructura optimizada los isómeros *meso* y *racémico* (únicamente se muestra el enantiómero $\Lambda\Lambda$) del complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})\{\kappa^2\text{-C},\text{N}-[\text{C}_6\text{H}_4\text{-isoqui}]\}_2]_2$ (**3**).

AI.2. Espectros de absorción UV-VIS de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18

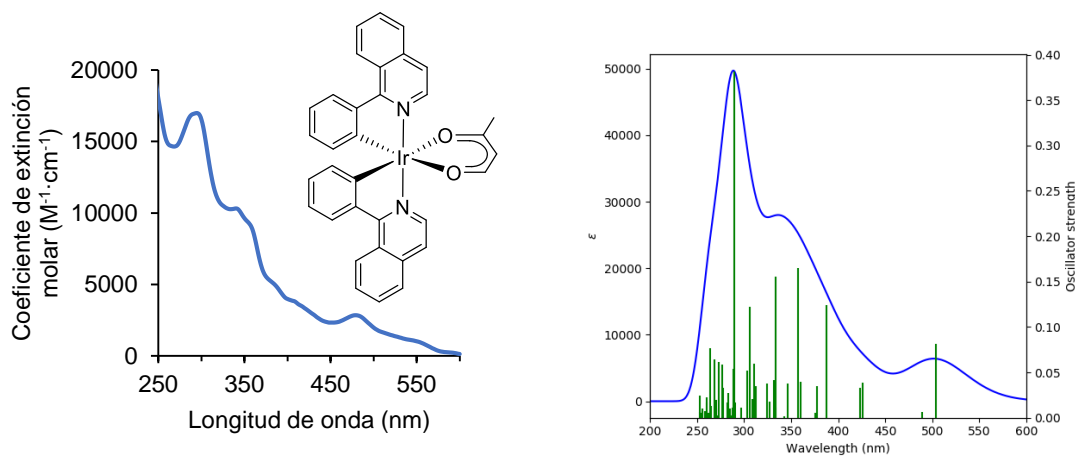
a) Complejo 4



b) Complejo 5



c) Complejo 6



d) Complejo 7

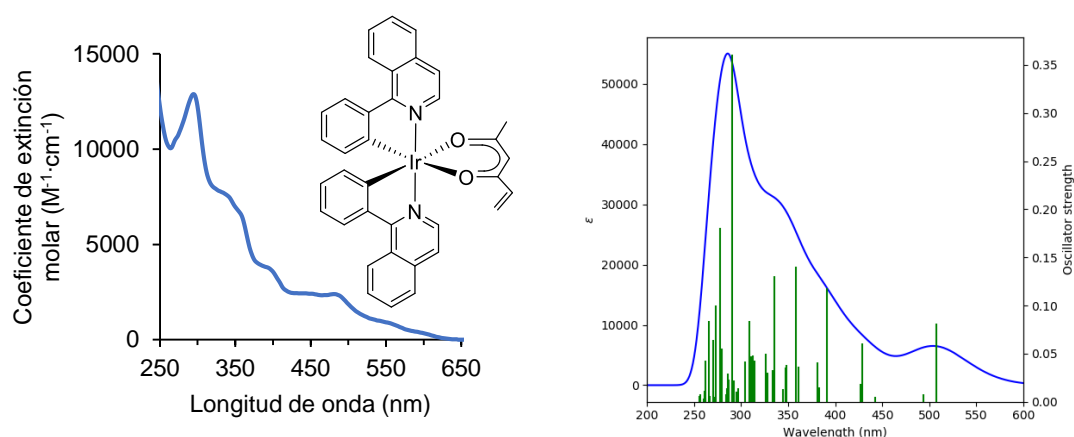
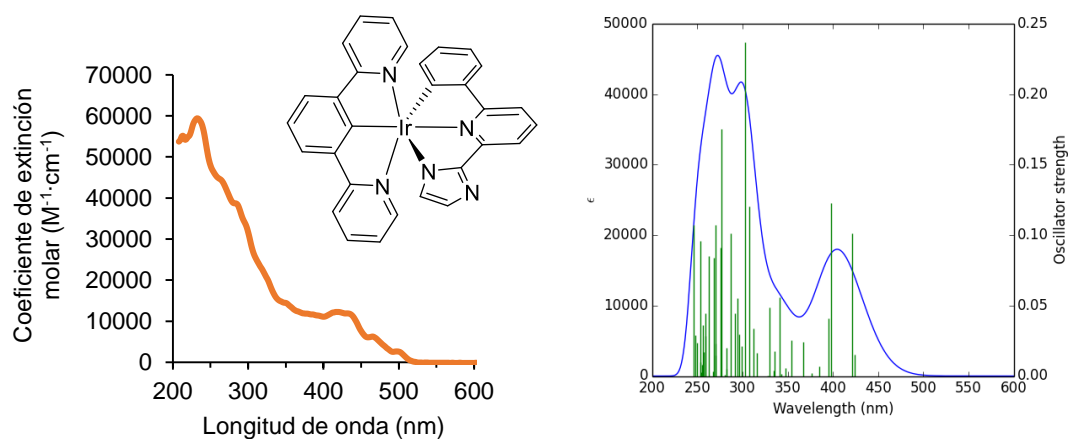
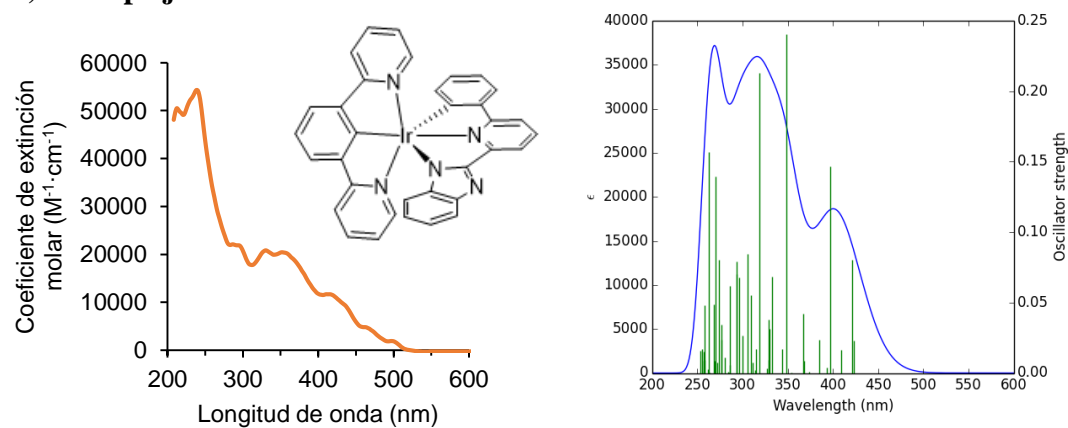


Figura AI.2. Espectros de absorción UV-Vis observados en MeTHF (10^{-4} M) y calculados (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF de los complejos **4–7**.

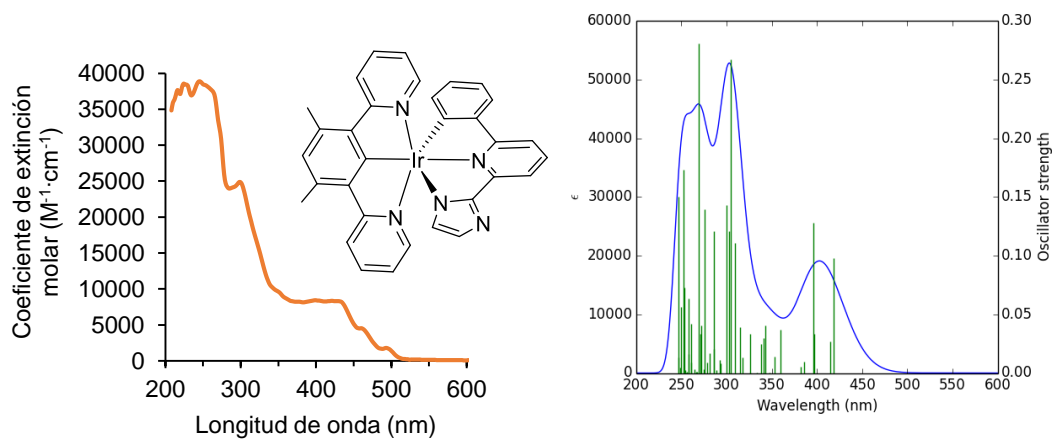
a) Complejo 12



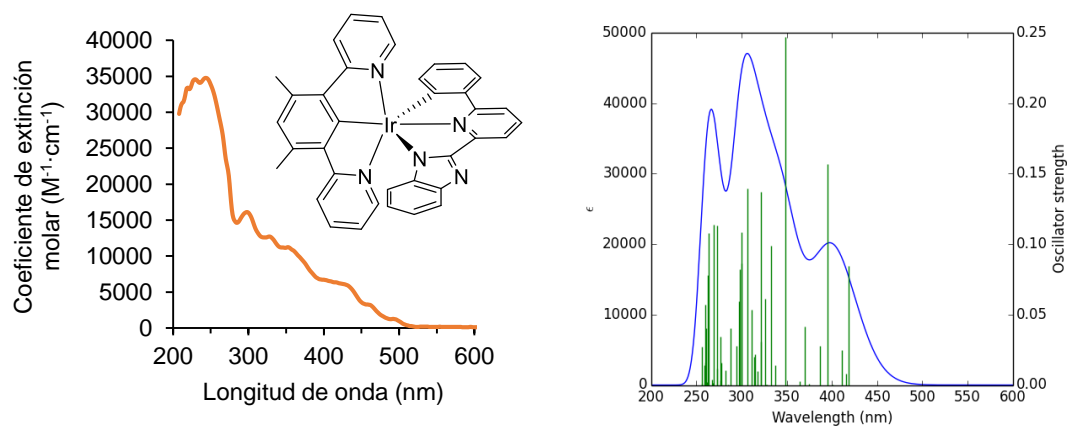
b) Complejo 13



c) Complejo 15



d) Complejo 16



e) Complejo 18

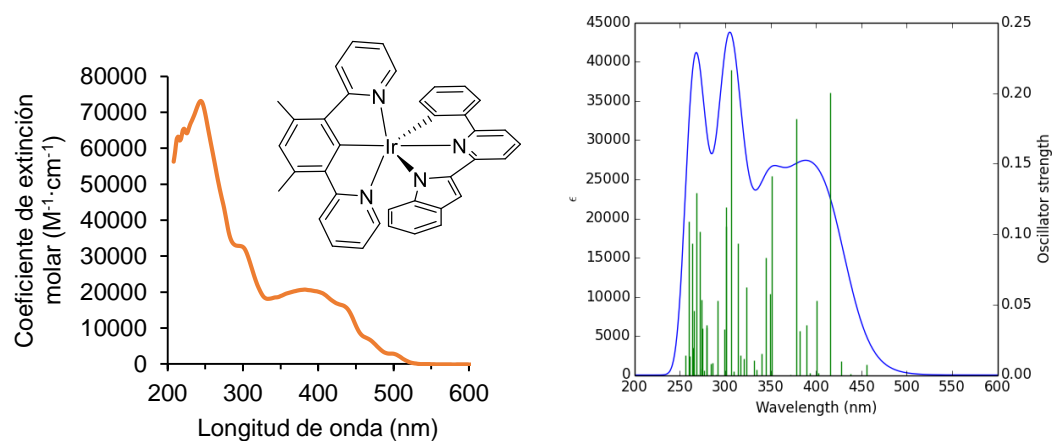


Figura AI.3. Espectros de absorción UV-Vis observados en MeTHF (2.5×10^{-5} M) y calculados (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF de los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18**.

AI.3. Análisis de los espectros de emisión UV-VIS calculados para los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18

Las tablas AI.1–AI.9 contienen una selección de las transiciones electrónicas de los espectros UV-Vis calculados.

Tabla AI.1. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **4** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	576	0	Triplete	HOMO->LUMO (61%)	H-3->L+1 (9%), H-1->L+1 (7%), H-3->LUMO (5%), H-2->LUMO (3%), H-2->L+1 (5%), HOMO->L+1 (3%)
3	502	0.0792	Singlete	HOMO->LUMO (97%)	
6	486	0.0051	Singlete	H-1->L+1 (97%)	
11	416	0.0648	Singlete	H-1->L+1 (59%), H-1->LUMO (32%)	
16	387	0.1247	Singlete	H-2->LUMO (68%), H-3->LUMO (13%)	H-4->LUMO (7%), H-2->L+1 (5%), H-1->L+1 (4%)
23	356	0.1578	Singlete	H-3->L+1 (70%), H-2->L+1 (16%)	H-1->L+2 (7%)
31	334	0.1683	Singlete	H-4->LUMO (76%)	H-4->L+1 (5%), H-3->LUMO (5%), H-2->LUMO (3%)
52	302	0.1722	Singlete	H-1->L+4 (46%), H-1->L+3 (23%), H-6->L+1 (10%)	H-6->LUMO (7%), H-2->L+2 (3%)
62	289	0.209	Singlete	H-2->L+3 (43%), H-4->L+2 (28%)	HOMO->L+6 (7%), H-3->L+3 (5%), H-3->L+4 (3%), H-6->L+1 (2%)
69	282	0.0686	Singlete	H-9->L+2 (43%), H-9->LUMO (31%), H-5->L+2 (10%)	H-4->L+2 (4%)
90	264	0.1224	Singlete	H-6->L+2 (61%), H-1->L+5 (11%)	H-9->L+2 (8%), H-9->L+1 (4%)
100	252	0.0129	Singlete	H-5->L+4 (78%)	H-4->L+4 (6%), H-5->L+3 (4%), H-4->L+3 (3%)

Tabla AI.2. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **5** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	578	0	Triplete	HOMO->LUMO (66%), H-3->L+1 (11%)	H-2->LUMO (5%), H-3->LUMO (4%), H-1->L+1 (4%)
4	511	0.0766	Singlete	HOMO->LUMO (98%)	
6	496	0.0092	Singlete	HOMO->L+1 (97%)	
12	426	0.0484	Singlete	H-1->LUMO (50%), H-1->L+1 (43%)	
18	390	0.0632	Singlete	H-2->LUMO (61%), H-1->L+2 (15%), H-2->L+1 (11%)	H-4->LUMO (7%), H-3->LUMO (4%), H-2->L+1 (3%), H-1->L+1 (3%)
27	359	0.0615	Singlete	H-2->L+2 (85%)	H-3->L+1 (5%)
35	341	0.1238	Singlete	H-3->L+2 (95%)	H-2->L+2 (2%)
40	334	0.1858	Singlete	H-5->LUMO (49%), H-5->L+1 (31%)	H-4->LUMO (4%), H-1->L+3 (2%)
46	320	0.2156	Singlete	H-4->L+2 (49%), H-5->L+2 (26%), H-7->L+2 (10%)	H-8->L+2 (4%), H-12->L+2 (3%)
56	311	0.1629	Singlete	H-2->L+3 (67%)	H-6->L+1 (5%), H-3->L+4 (5%), H-2->L+4 (4%), HOMO->L+6 (4%)
71	294	0.0569	Singlete	H-7->L+1 (37%), H-6->L+2 (29%), H-7->LUMO (12%)	H-8->LUMO (5%), H-2->L+3 (4%), H-8->L+1 (3%), H-12->L+1 (2%)
90	278	0.1440	Singlete	H-3->L+3 (32%), H-8->L+1 (18%), H-3->L+4 (13%)	HOMO->L+8 (9%), H-7->L+1 (8%), H-9->L+1 (2%), H-16->L+1 (2%)
98	270	0.0679	Singlete	H-8->L+2 (19%), H-11->L+1 (14%), H-10->L+1 (10%), H-10->L+2 (10%)	H-7->L+2 (8%), H-11->LUMO (7%), HOMO->L+11 (4%), H-14->L+2 (3%), H-13->LUMO (3%), H-10->LUMO (3%), H-9->LUMO (3%)

Tabla AI.3. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **6** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	576	0	Triplete	HOMO->LUMO (63%), H-3->L+1 (12%)	H-1->L+1 (7%), H-2->LUMO (6%), H-3->LUMO (4%), H-4->LUMO (2%)
3	504	0.0817	Singlete	HOMO->LUMO (98%)	
6	490	0.0061	Singlete	HOMO->L+1 (97%)	
9	426	0.0383	Singlete	H-1->L+1 (49%), H-1->LUMO (44%)	
14	388	0.1238	Singlete	H-2->LUMO (80%)	H-4->LUMO (7%), H-3->LUMO (4%), H-2->L+1 (3%), H-1->L+1 (3%)
23	357	0.1646	Singlete	H-3->L+1 (89%)	H-2->L+1 (5%)
26	346	0.0373	Singlete	HOMO->L+3 (95%)	
29	334	0.1554	Singlete	H-4->LUMO (80%)	H-2->LUMO (6%), H-4->L+1 (4%), H-1->L+4 (3%)
48	307	0.1221	Singlete	H-6->L+1 (59%), H-1->L+4 (27%)	H-2->L+3 (3%)
62	289	0.3816	Singlete	H-2->L+3 (67%)	H-6->L+1 (5%), H-3->L+4 (5%), H-2->L+4 (4%), HOMO->L+6 (4%)
74	277	0.0587	Singlete	H-3->L+3 (40%), H-3->L+4 (36%)	H-4->L+3 (5%), HOMO->L+8 (2%)
86	269	0.0642	Singlete	HOMO->L+7 (31%), HOMO->L+8 (55%)	H-1->L+6 (5%)

Tabla AI.4. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **7** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	577	0	Triplete	HOMO->LUMO (65%), H-3->L+1 (12%)	H-2->LUMO (7%), H-1->L+1 (6%), H-4->LUMO (2%)
3	507	0.0792	Singlete	HOMO->LUMO (98%)	
7	493	0.0075	Singlete	HOMO->L+1 (97%)	
11	429	0.0605	Singlete	H-1->L+1 (74%), H-1->LUMO (20%)	H-2->LUMO (2%)
17	391	0.118	Singlete	H-2->LUMO (73%), H-1->L+2 (13%)	H-4->LUMO (4%), H-2->L+1 (3%), H-1->L+1 (2%)
26	358	0.1401	Singlete	H-3->L+1 (94%)	
34	335	0.1303	Singlete	H-4->LUMO (84%)	H-2->LUMO (5%), H-1->L+4 (3%)
68	291	0.3609	Singlete	H-2->L+3 (75%)	H-2->L+4 (6%), H-6->L+1 (4%), H-3->L+4 (4%)
80	278	0.1809	Singlete	H-6->L+2 (43%), H-3->L+4 (32%)	H-5->L+2 (3%), H-8->LUMO (2%), H-7->L+1 (2%), H-4->L+3 (2%), H-2->L+3 (2%)
88	271	0.0111	Singlete	H-9->L+1 (69%), H-8->LUMO (20%)	H-8->L+1 (4%), H-10->LUMO (2%)
92	265	0.0836	Singlete	H-1->L+6 (72%)	HOMO->L+8 (5%), H-3->L+4 (4%), H-1->L+9 (3%), H-4->L+3 (3%)
98	257	0.0074	Singlete	H-8->L+2 (56%), H-10->L+2 (28%)	H-11->L+2 (3%), H-10->L+1 (2%)

Tabla AI.5. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **12** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	482	0	Triplete	H-1->LUMO (96%)	
7	424	0.0154	Singlete	HOMO->LUMO (96%)	
8	422	0.1015	Singlete	H-1->LUMO (82%), HOMO->L+1 (15%)	H-2->L+1 (2%)
10	398	0.1227	Singlete	H-1->LUMO (16%), HOMO->L+1 (81%)	
11	395	0.0412	Singlete	HOMO->L+2 (90%)	H-2->L+2 (3%), HOMO->L+3 (4%)
41	307	0.1206	Singlete	H-3->L+2 (70%)	H-4->LUMO (2%), H-3->L+3 (2%), H-2->L+2 (2%), H-2->L+4 (9%), H-1->L+5 (6%), HOMO->L+3 (3%)
43	303	0.2367	Singlete	H-2->L+3 (82%)	H-1->L+5 (6%), HOMO->L+3 (4%)
68	276	0.1754	Singlete	H-6->LUMO (74%), H-5->L+1 (12%)	H-3->L+5 (2%), H-2->L+5 (6%)
74	270	0.1073	Singlete	H-7->LUMO (16%), H-5->L+2 (34%), H-4->L+3 (10%), H-1->L+6 (10%)	H-5->L+3 (2%), H-4->L+2 (3%), H-3->L+4 (4%), H-1->L+8 (7%), H-1->L+9 (4%)
82	263	0.0849	Singlete	H-5->L+3 (10%), H-4->L+3 (63%)	H-7->LUMO (3%), H-7->L+2 (6%), H-5->L+2 (9%), H-1->L+6 (4%)
98	248	0.0289	Singlete	H-9->LUMO (14%), H-5->L+4 (70%)	H-8->L+1 (2%), H-7->L+2 (3%), H-4->L+4 (5%)

Tabla AI.6. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **13** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	481	0	Triplete	H-1->LUMO (95%)	
8	424	0.023	Singlete	HOMO->LUMO (84%)	H-1->LUMO (8%), HOMO->L+2 (3%)
9	421	0.0801	Singlete	H-1->LUMO (72%), HOMO->L+2 (16%),HOMO->LUMO (10%)	H-2->L+1 (2%)
13	397	0.1464	Singlete	H-1->LUMO (18%), HOMO->L+2 (78%)	
27	348	0.2403	Singlete	H-2->L+1 (86%)	H-3->LUMO (4%), H-2->L+3 (2%)
43	319	0.2123	Singlete	H-3->L+1 (88%)	H-2->L+3 (3%)
53	305	0.0846	Singlete	H-4->L+1 (68%), H-1->L+5 (12%)	H-2->L+3 (3%), H-2->L+4 (3%)
60	294	0.0702	Singlete	H-5-> L+2 (92%)	
61	293	0.0793	Singlete	H-6->LUMO (12%), H-5->LUMO (78%)	H-1->L+5 (2%)
86	271	0.1394	Singlete	H-6->L+1 (59%), H-5->L+3 (22%)	H-4->L+4 (2%), H-3->L+4 (5%)
92	263	0.1567	Singlete	H-6->L+3 (68%)	H-8->LUMO (7%), H-7->L+2 (5%), HOMO->L+7 (7%)

Tabla AI.7. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **15** en THF

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	473	0	Triplete	H-1->LUMO (95%)	
7	418	0.0977	Singlete	H-1->LUMO (79%), HOMO->L+1 (17%)	H-2->L+1 (2%)
8	414	0.0267	Singlete	HOMO->LUMO (91%)	H-1->L+1 (3%), HOMO->L+2 (2%)
10	397	0.0332	Singlete	HOMO->L+2 (87%)	H-2->L+2 (2%), H-1->L+1 (4%), HOMO->L+3 (3%)
11	396	0.1276	Singlete	H-1->LUMO (19%), HOMO->L+1 (77%)	
38	318	0.0134	Singlete	HOMO->L+5 (89%)	H-4->L+1 (5%)
43	305	0.2672	Singlete	H-2->L+3 (84%)	H-1->L+5 (5%), HOMO->L+3 (4%)
47	300	0.1431	Singlete	H-4->LUMO (73%)	H-3->LUMO (3%), H-3->L+2 (3%), H-3->L+3 (5%), H-2->L+4 (6%), H-1->L+5 (3%), HOMO->L+4 (2%)
68	276	0.1397	Singlete	H-6->LUMO (79%)	
76	269	0.2803	Singlete	H-5->L+2 (52%), H-4->L+3 (25%)	H-7->L+2 (2%), H-3->L+3 (8%), H-3->L+4 (2%)
96	253	0.1734	Singlete	H-7->L+1 (20%), H-4->L+5 (59%)	H-10->LUMO (7%), H-9->L+1 (2%), H-8->LUMO (5%)

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

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	472	0	Triplete	H-1->LUMO (95%)	
8	418	0.0848	Singlete	H-1->LUMO (76%), HOMO->L+2 (22%)	
9	416	0.008	Singlete	HOMO->LUMO (50%), HOMO->L+1 (44%)	H-1->L+2 (3%)
10	411	0.0249	Singlete	HOMO->LUMO (43%), HOMO->L+1 (50%)	H-1->L+2 (3%), HOMO->L+3 (2%)
14	395	0.1568	Singlete	H-1->LUMO (22%), HOMO->L+2 (73%)	
27	349	0.2468	Singlete	H-2->L+1 (89%)	H-2->L+3 (3%)
34	333	0.0987	Singlete	H-2->L+3 (70%)	H-4->LUMO (3%), H-4->L+1 (5%), H-4->L+3 (2%), H-3->LUMO (6%), H-3->L+1 (4%), H-2->L+1 (3%)
41	322	0.137	Singlete	H-3->L+1 (63%)	H-5->LUMO (8%), H-4->LUMO (8%), H-3->LUMO (3%), HOMO->L+4 (6%)
51	307	0.1393	Singlete	H-5->L+1 (19%), H-4->L+1 (55%)	H-2->L+3 (4%), H-1->L+5 (6%), HOMO->L+3 (2%)
54	300	0.1085	Singlete	H-5->L+2 (82%), H-4->L+2 (10%)	HOMO->L+5 (4%)
83	273	0.1135	Singlete	H-6->L+1 (75%)	H-6->LUMO (3%), H-6->L+3 (2%), H-5->L+3 (7%), H-3->L+4 (6%)
98	259	0.0142	Singlete	H-5->L+4 (29%), HOMO->L+7 (49%)	H-8->L+1 (4%), H-4->L+4 (4%), H-1->L+9 (2%)

Tabla AI.9. Transiciones seleccionadas del espectro UV-Vis calculado para el complejo **18** en THF

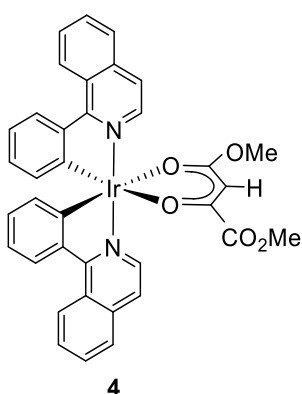
No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	530	0	Triplete	HOMO->L+2 (39%), HOMO->L+3 (40%)	H-2->L+2 (3%), H-2->L+3 (8%), HOMO->L+7 (2%)
6	456	0.0072	Singlete	HOMO->LUMO (98%)	
9	438	0.0008	Singlete	H-1->LUMO (17%), HOMO->L+1 (79%)	
13	416	0.2004	Singlete	H-1->LUMO (79%), HOMO->L+1 (18%)	
21	382	0.0315	Singlete	H-2->L+1 (92%)	
22	379	0.1821	Singlete	H-2->L+2 (59%), H-1->L+1 (18%)	H-2->LUMO (3%), HOMO->L+2 (7%), HOMO->L+3 (8%)
30	352	0.1412	Singlete	H-2->L+3 (58%), HOMO->L+4 (30%)	H-3->LUMO (3%)
34	344	0.0832	Singlete	H-4->LUMO (14%), H-3->LUMO (77%)	H-2->L+3 (3%)
56	307	0.2163	Singlete	H-4->L+2 (74%)	H-5->LUMO (3%), H-5->L+2 (3%), H-4->L+3 (7%), H-2->L+3 (2%)
60	301	0.1057	Singlete	H-5->L+1 (89%)	H-2->L+5 (6%)
89	272	0.1016	Singlete	H-6->L+1 (60%), H-3->L+5 (15%)	H-7->LUMO (4%), H-4->L+5 (7%), HOMO->L+10 (3%)
91	268	0.1293	Singlete	H-6->L+2 (75%)	H-6->L+3 (4%), H-5->L+3 (4%), HOMO->L+7 (4%)

AI.4. Orbitales moleculares de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18

Los orbitales moleculares, las energías y el análisis de densidad se muestran en las tablas AI.10–AI.27, mientras que las figuras AI.3–AI.13 recopilan los orbitales moleculares, los orbitales naturales de transición y la densidad de espín calculada para el estado excitado T_1 de 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18.

Tabla AI.10. Composición de los orbitales moleculares del complejo 4

MO	eV	Iridio	Ph- isoqui-1	Ph- isoqui-2	dicetonato (CO ₂ Me, OMe)
L+9	0.45	13	32	54	2
L+8	0.28	12	52	35	1
L+7	0.13	90	5	3	2
L+6	-0.14	2	34	64	0
L+5	-0.18	4	63	33	0
L+4	-0.79	3	23	73	1
L+3	-0.82	2	74	23	1
L+2	-1.27	2	1	2	95
L+1	-1.82	4	46	49	1
LUMO	-1.87	4	50	45	1
HOMO	-5.05	44	26	26	4
H-1	-5.49	44	11	12	33
H-2	-5.74	31	47	15	7
H-3	-5.84	16	13	60	11
H-4	-6.15	31	43	23	2
H-5	-6.28	6	38	31	25
H-6	-6.48	20	17	34	29
H-7	-6.80	1	41	57	0
H-8	-6.89	1	57	41	1
H-9	-6.93	7	17	4	72



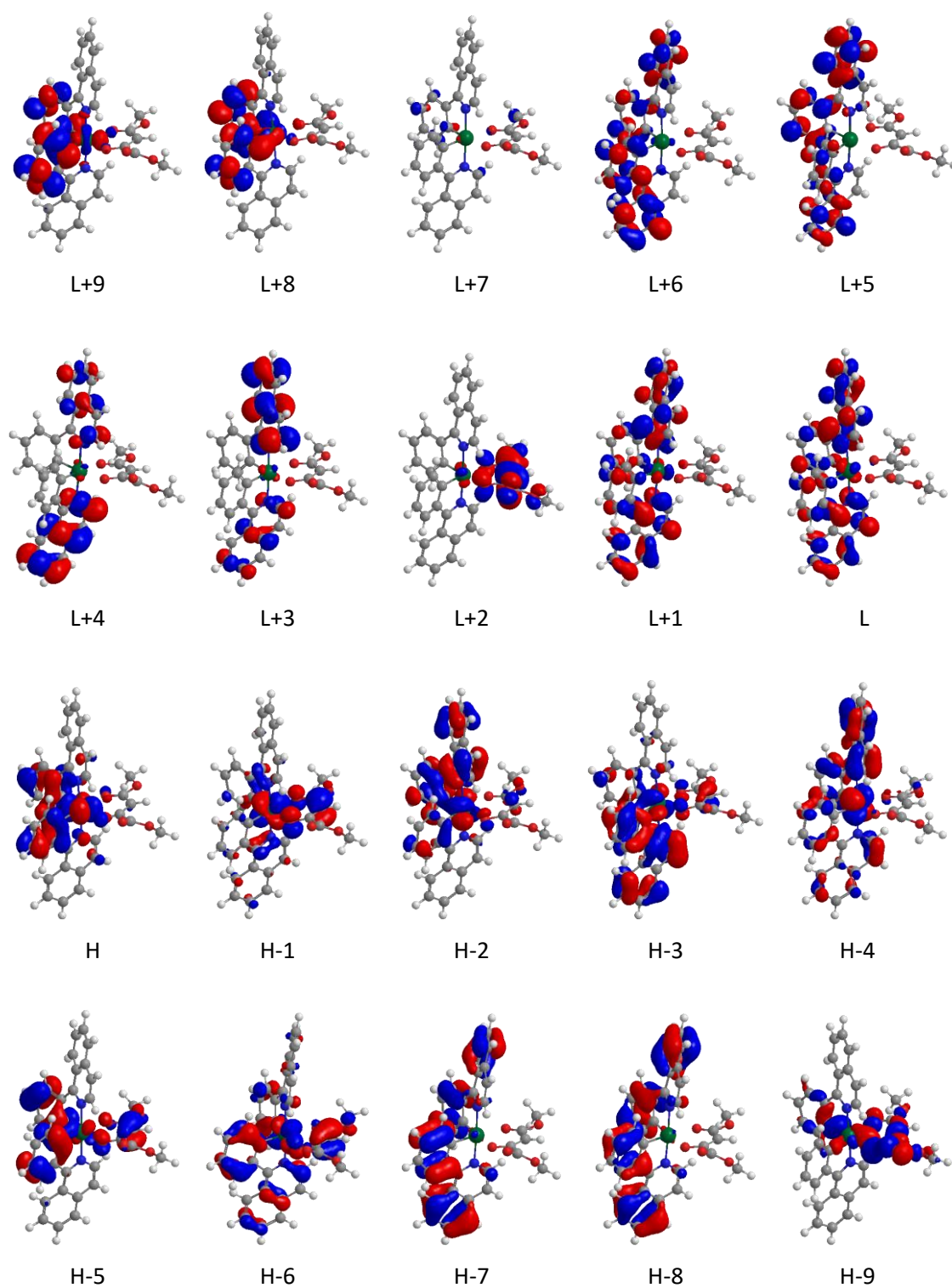
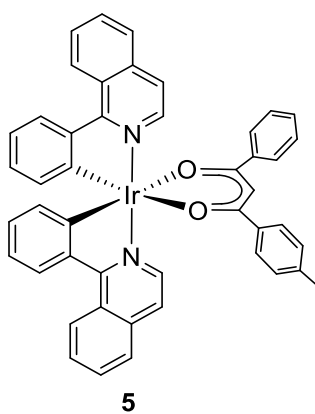


Figura AI.4. Orbitales moleculares del complejo **4** (valor de contorno 0.03 au).

Tabla AI.11. Composición de los orbitales moleculares del complejo **5**

MO	eV	Iridio	Ph- isoqui-1	Ph- isoqui-2	dicetonato (Ph, <i>p</i> -tolyl)
L+9	-0.00	1	1	0	98
L+8	-0.05	4	1	0	94
L+7	-0.12	2	41	55	1
L+6	-0.15	4	54	41	2
L+5	-0.32	1	0	1	97
L+4	-0.76	3	20	77	0
L+3	-0.78	2	77	20	1
L+2	-1.60	3	1	5	91
L+1	-1.79	3	58	34	4
LUMO	-1.83	4	37	56	3
HOMO	-4.96	44	25	24	7
H-1	-5.40	43	12	7	37
H-2	-5.70	48	26	18	8
H-3	-5.74	3	28	50	19
H-4	-6.05	17	32	31	20
H-5	-6.11	22	30	12	36
H-6	-6.32	7	26	49	18
H-7	-6.60	3	16	10	71
H-8	-6.75	4	26	5	65
H-9	-6.77	2	19	63	16



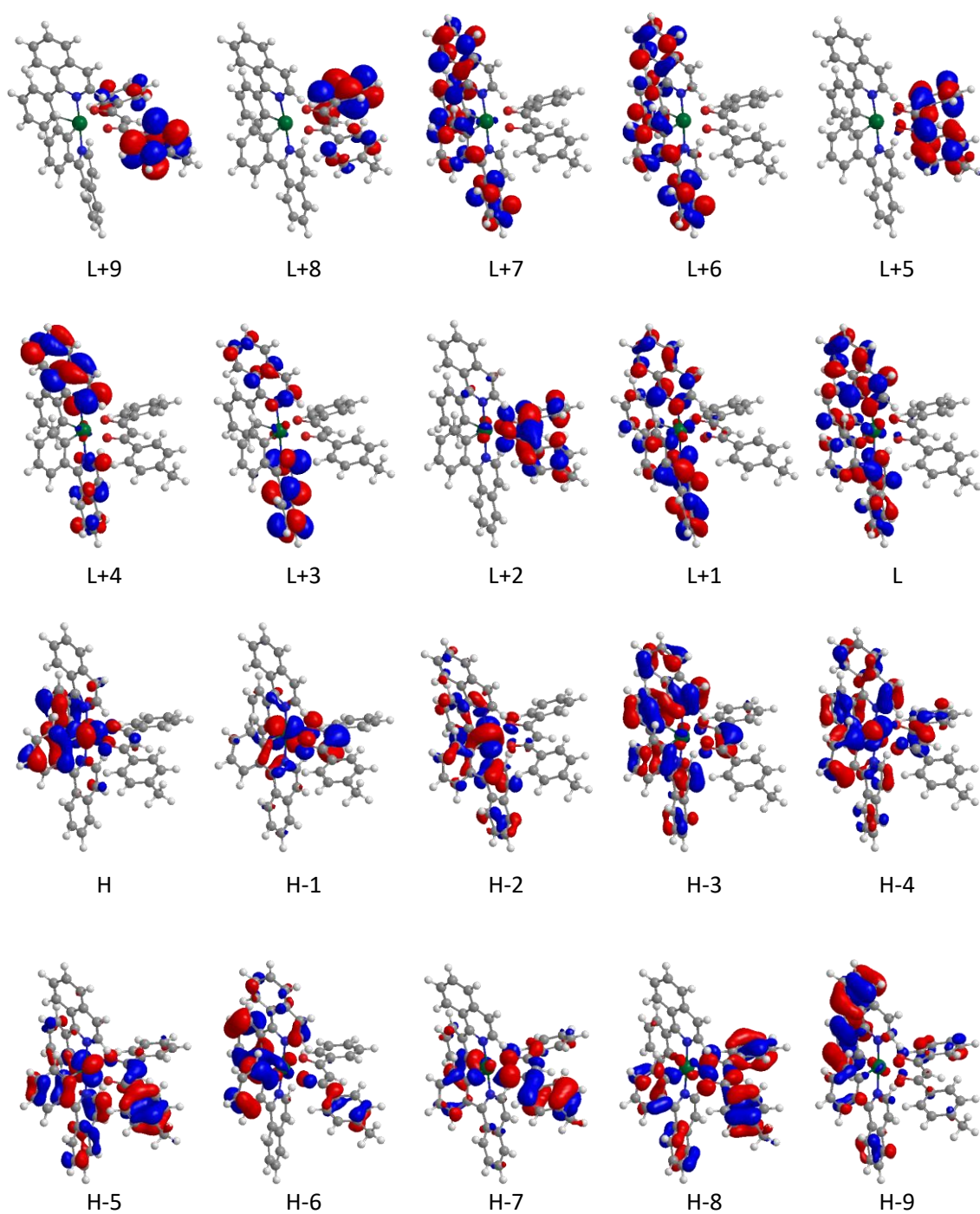
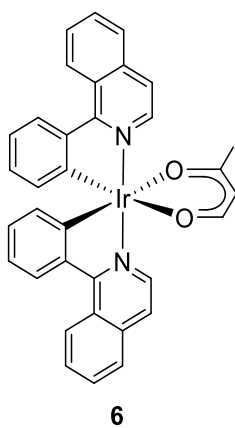


Figura A1.5. Orbitales moleculares del complejo **5** (valor de contorno 0.03 au).

Tabla AI.12. Composición de los orbitales moleculares del complejo **6**

MO	eV	Iridio	Ph- isoqui-1	Ph- isoqui-2	dicetonato (Me, H)
L+9	0.49	11	44	44	1
L+8	0.31	8	45	46	1
L+7	0.12	92	4	3	2
L+6	-0.12	2	54	44	0
L+5	-0.16	4	43	52	0
L+4	-0.77	3	29	62	6
L+3	-0.80	2	66	31	0
L+2	-0.92	3	2	5	90
L+1	-1.80	4	55	40	1
LUMO	-1.84	4	40	55	0
HOMO	-5.01	44	26	25	4
H-1	-5.42	45	13	9	33
H-2	-5.73	45	31	18	5
H-3	-5.78	5	28	54	13
H-4	-6.11	26	43	28	3
H-5	-6.23	8	29	36	27
H-6	-6.47	18	23	30	28
H-7	-6.68	8	14	10	68
H-8	-6.78	1	46	53	0
H-9	-6.87	1	52	45	1



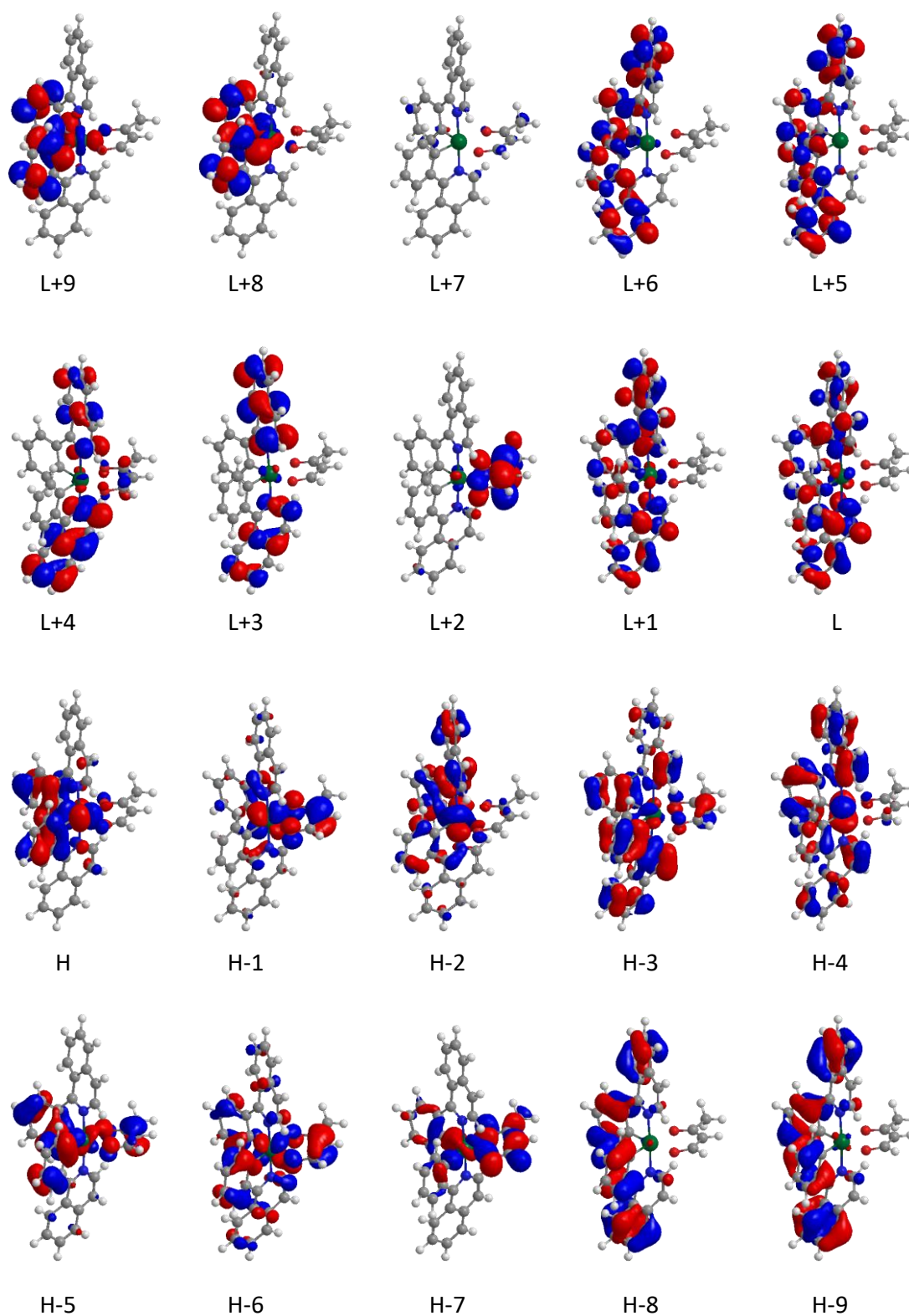
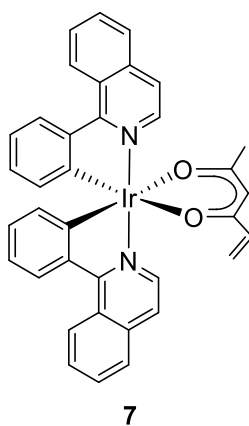


Figura A1.6. Orbitales moleculares del complejo **6** (valor de contorno 0.03 au).

Tabla AI.13. Composición de los orbitales moleculares del complejo **7**

MO	eV	Iridio	Ph- isoqui-1	Ph- isoqui-2	dicetonato (Me, vinyl)
L+9	0.50	12	43	44	1
L+8	0.32	7	45	47	1
L+7	0.16	94	3	2	1
L+6	-0.11	2	58	40	0
L+5	-0.15	5	39	56	0
L+4	-0.77	3	39	58	0
L+3	-0.78	2	58	39	0
L+2	-1.45	3	1	1	95
L+1	-1.79	4	56	38	2
LUMO	-1.82	4	39	57	0
HOMO	-4.98	45	26	25	5
H-1	-5.38	44	12	8	35
H-2	-5.70	50	23	21	6
H-3	-5.76	1	38	46	15
H-4	-6.07	20	38	32	10
H-5	-6.20	15	25	33	28
H-6	-6.40	17	30	31	22
H-7	-6.67	6	14	11	69
H-8	-6.77	1	44	54	0
H-9	-6.86	1	54	44	1



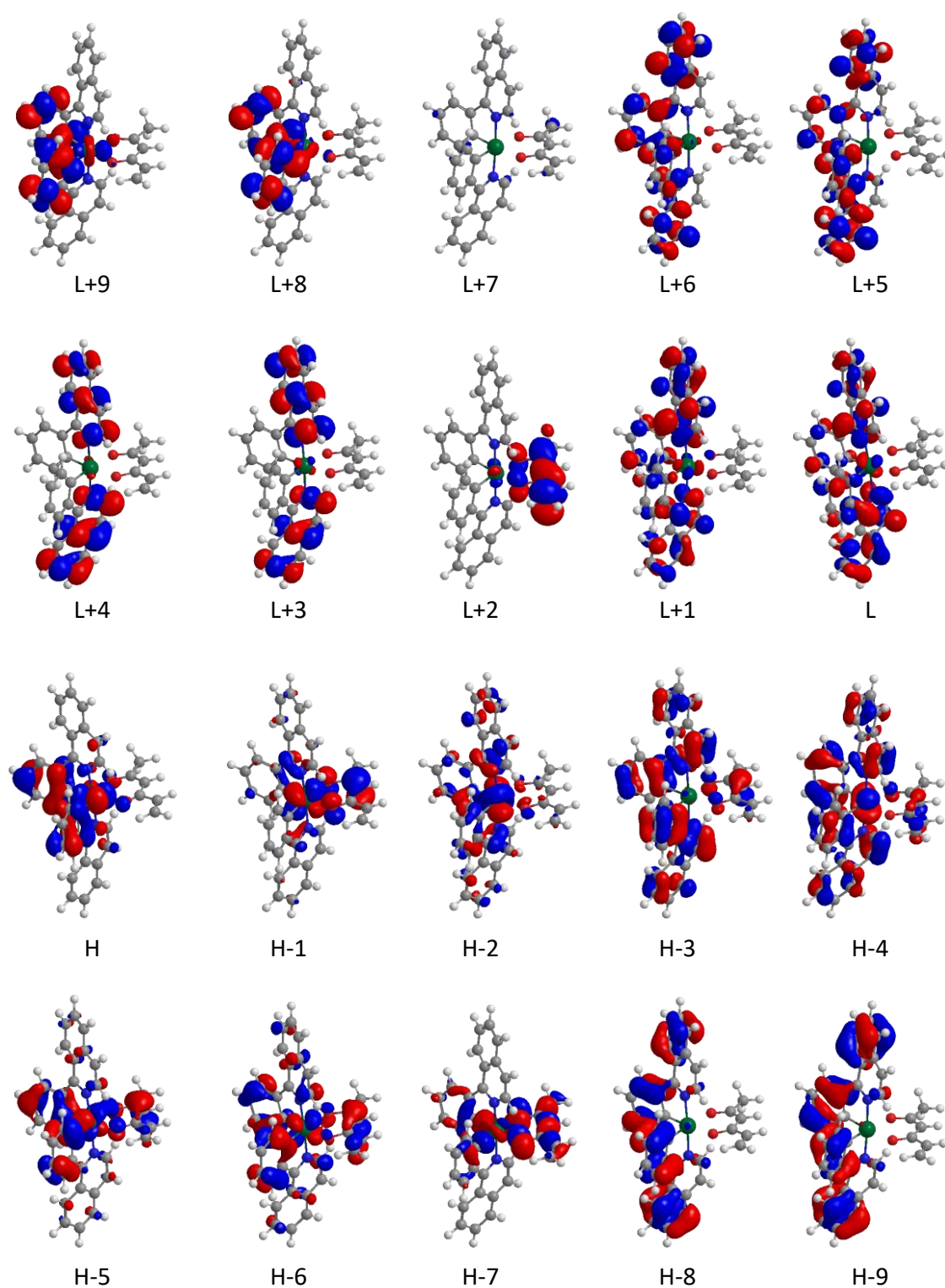


Figura AI.7. Orbitales moleculares del complejo **7** (valor de contorno 0.03 au).

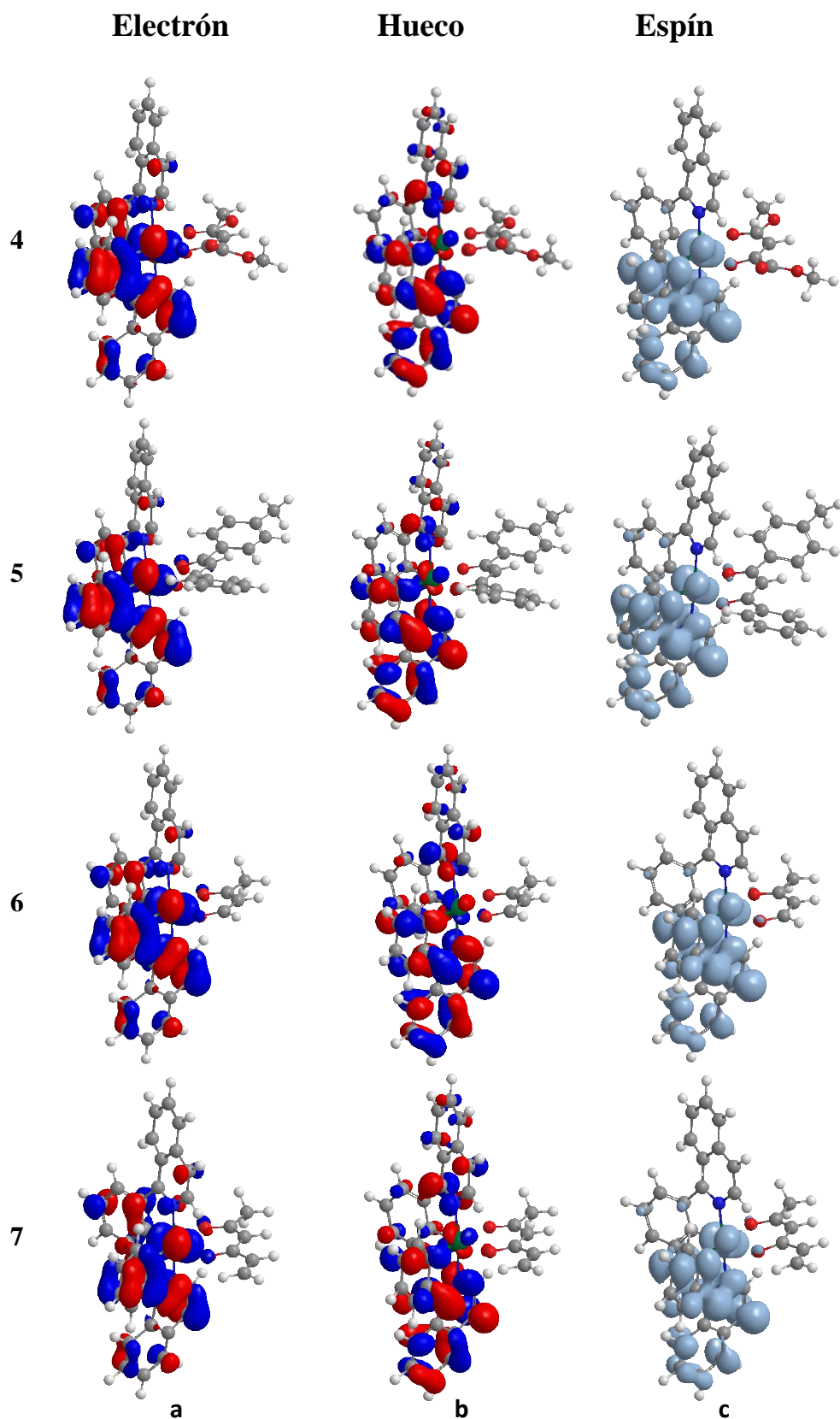
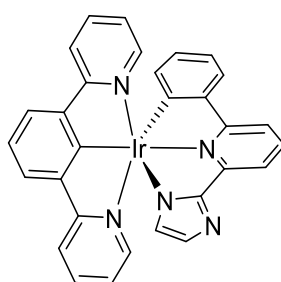


Figura AI.8. Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 au) para los complejos 4–7 donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo (a y b) y la densidad de espín calculada (valor de contorno 0.002 au) para el estado excitado triplete T_1 (c).

Tabla AI.14. Composición de los orbitales moleculares del complejo **12**

MO	eV	Iridio	NCN-dpyb (5t')	CNN- NImpyC ₆ H ₄ (4t)
L+10	0.79	7	0	93
L+9	0.69	31	62	7
L+8	0.57	36	54	10
L+7	0.43	4	1	95
L+6	0.1	98	3	0
L+5	-0.54	4	96	0
L+4	-0.75	2	88	10
L+3	-0.94	2	9	89
L+2	-1.2	4	2	94
L+1	-1.33	7	91	2
LUMO	-1.59	2	97	1
HOMO	-5.08	16	4	80
H-1	-5.23	38	52	10
H-2	-5.58	31	10	59
H-3	-5.92	59	13	28
H-4	-6.2	1	67	32
H-5	-6.32	4	25	70
H-6	-6.75	12	50	37
H-7	-6.82	15	8	77
H-8	-7.01	10	13	77
H-9	-7.2	14	27	59
H-10	-7.33	11	50	39

**12**

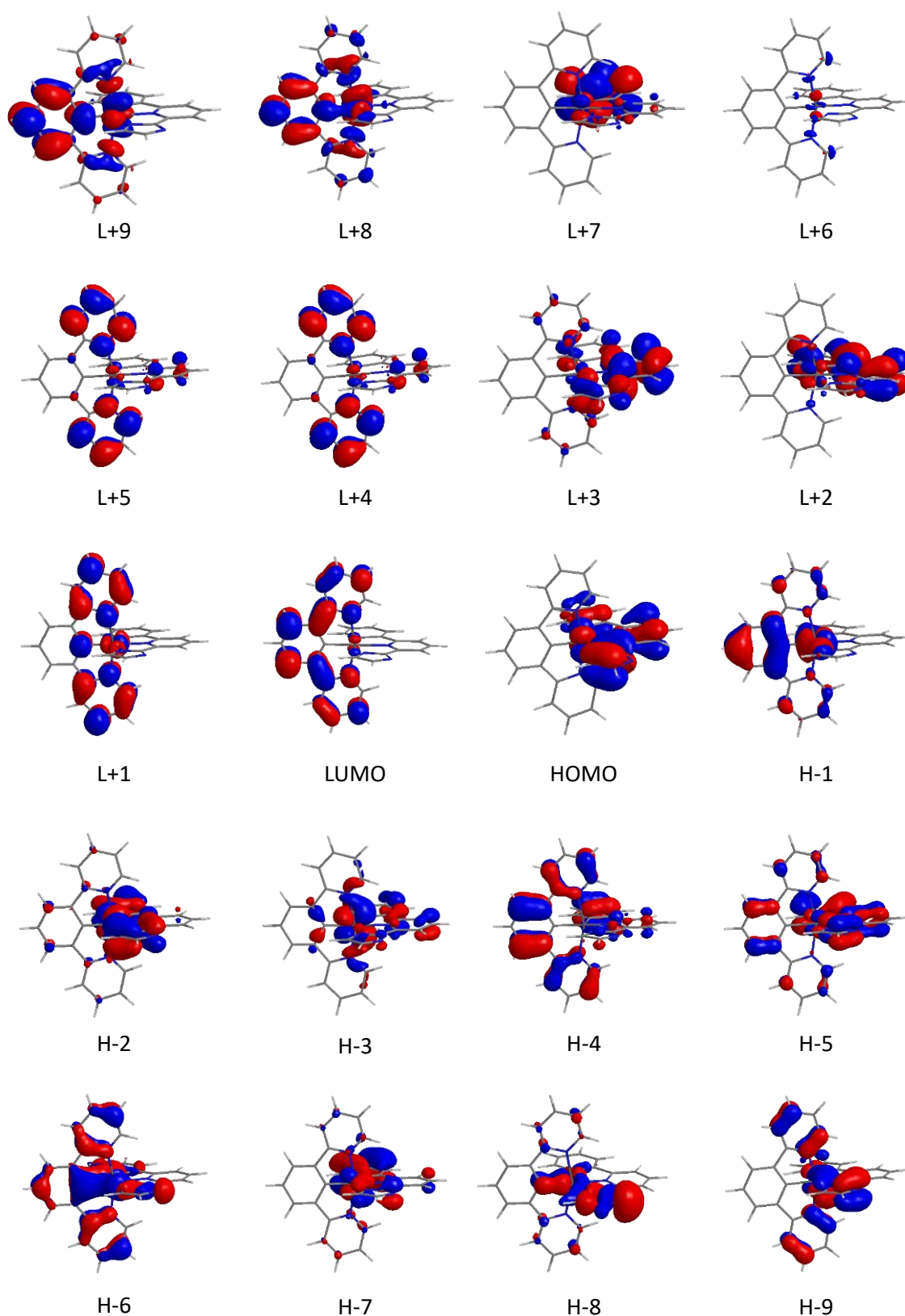
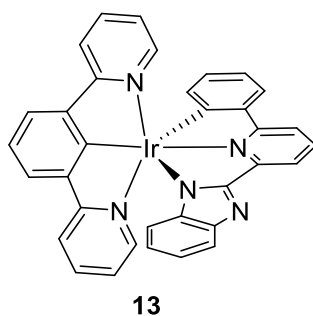


Figura AI.9. Orbitales moleculares del complejo **12** (valor de contorno 0.03 au).

Tabla AI.15. Composición de los orbitales moleculares del complejo **13**

MO	eV	Iridio	NCN-dpyb (5t')	CNN-NBzimpyC ₆ H ₄ (4t)
L+10	0.69	37	54	8
L+9	0.58	30	62	7
L+8	0.48	3	0	97
L+7	0.27	2	1	97
L+6	0.1	97	4	0
L+5	-0.54	4	96	0
L+4	-0.77	2	95	3
L+3	-1.22	2	2	97
L+2	-1.33	7	91	2
L+1	-1.36	4	2	95
LUMO	-1.6	2	97	1
HOMO	-5.14	27	6	67
H-1	-5.24	38	52	10
H-2	-5.46	6	1	92
H-3	-5.82	22	13	66
H-4	-6.05	45	9	46
H-5	-6.21	1	79	20
H-6	-6.48	15	12	73
H-7	-6.78	15	56	29
H-8	-6.94	21	24	54
H-9	-7.1	5	6	89
H-10	-7.39	12	51	37



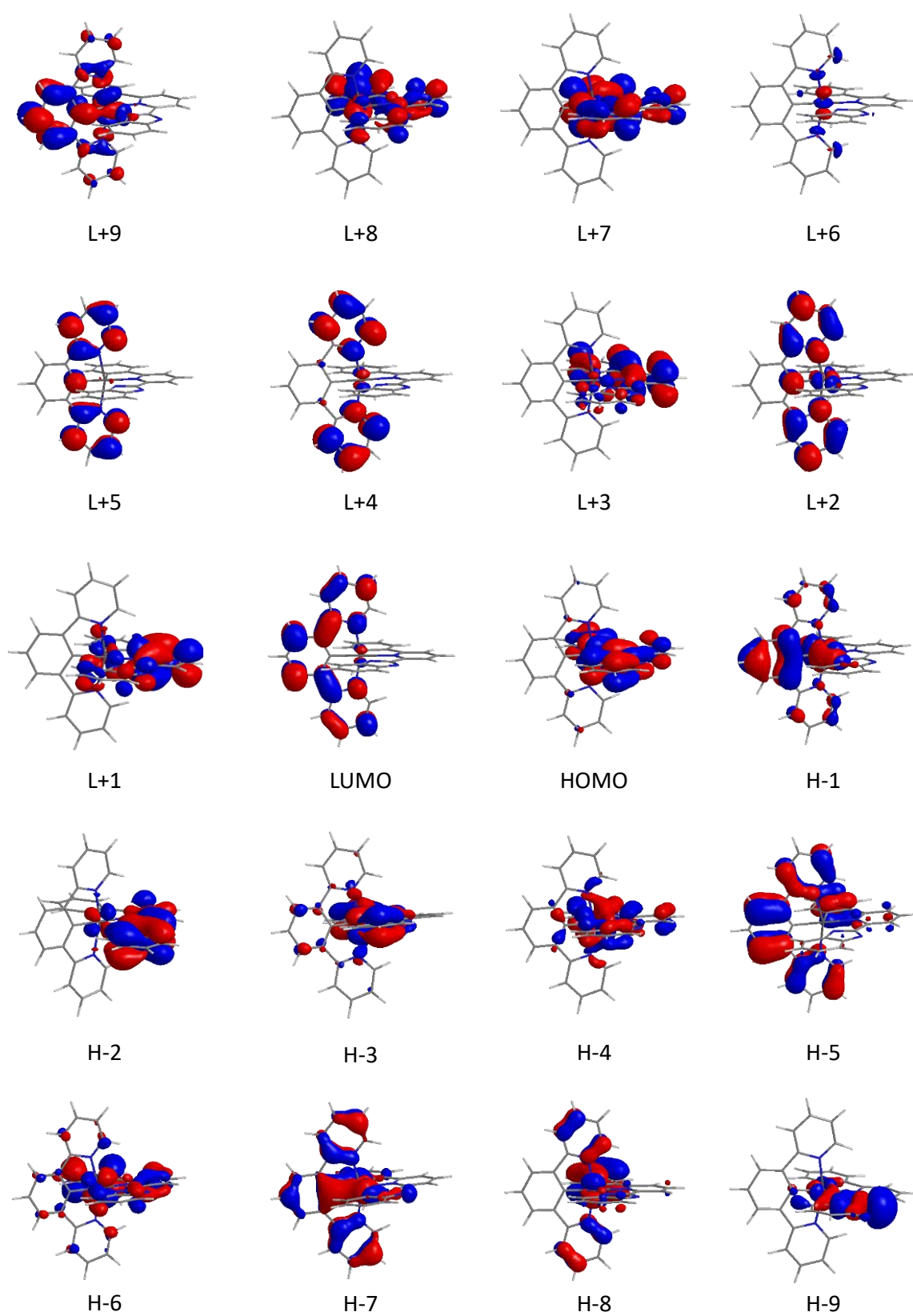
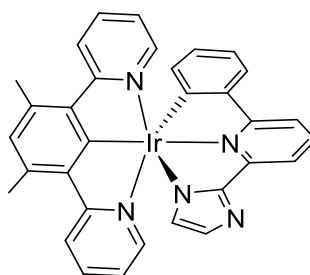


Figura AI.10. Orbitales moleculares del complejo **13** (valor de contorno 0.03 au).

Tabla AI.16. Composición de los orbitales moleculares del complejo **15**

MO	eV	Iridio	NCN-dpyMeb (5t')	CNN- NlmpyC ₆ H ₄ (4t)
L+10	0.84	32	62	6
L+9	0.79	7	0	93
L+8	0.7	38	51	11
L+7	0.45	4	1	95
L+6	0.1	98	2	0
L+5	-0.53	4	96	0
L+4	-0.66	2	91	8
L+3	-0.93	2	6	92
L+2	-1.19	4	3	93
L+1	-1.28	7	91	2
LUMO	-1.49	2	96	2
HOMO	-5.06	18	5	77
H-1	-5.16	36	54	9
H-2	-5.53	27	16	57
H-3	-5.89	58	17	25
H-4	-6.03	4	76	20
H-5	-6.29	5	7	88
H-6	-6.66	16	52	31
H-7	-6.79	15	9	76
H-8	-6.99	10	8	82
H-9	-7.15	12	26	62
H-10	-7.24	11	52	37

**15**

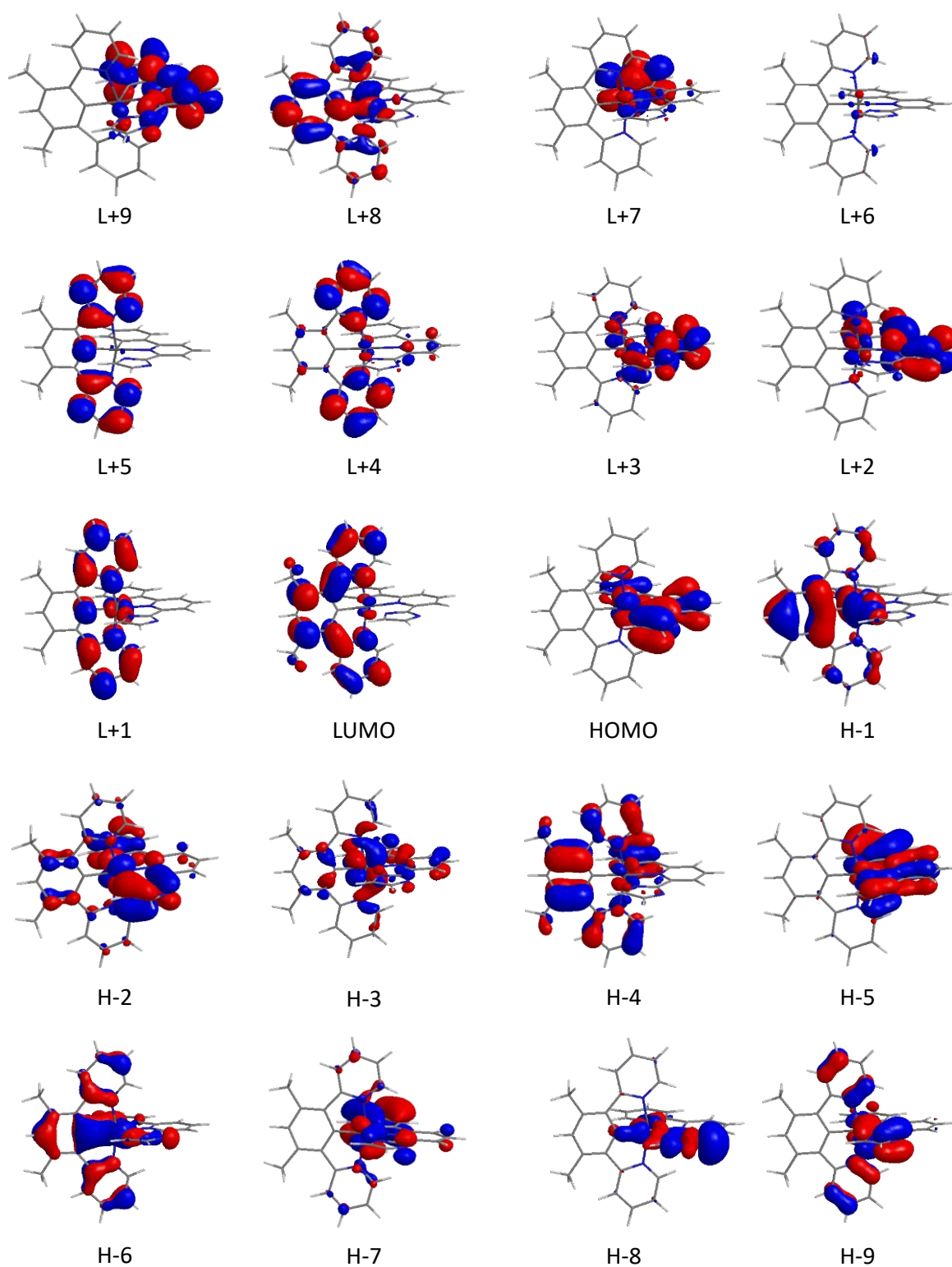
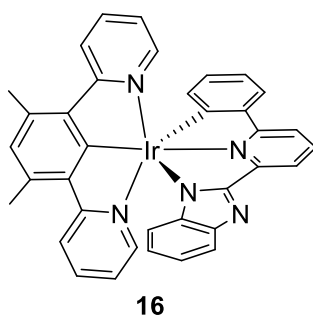


Figura A1.11. Orbitales moleculares del complejo **15** (valor de contorno 0.03 au).

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

MO	eV	Iridio	NCN-dpyMeb (5t')	CNN-NBzimpyC ₆ H ₄ (4t)
L+10	0.84	40	52	8
L+9	0.71	31	61	8
L+8	0.49	3	1	96
L+7	0.28	2	1	97
L+6	0.11	97	3	0
L+5	-0.54	4	96	0
L+4	-0.68	2	95	3
L+3	-1.21	2	2	96
L+2	-1.28	7	91	2
L+1	-1.36	4	2	94
LUMO	-1.50	2	96	2
HOMO	-5.11	29	8	63
H-1	-5.17	36	54	10
H-2	-5.45	7	1	92
H-3	-5.77	16	27	57
H-4	-6.00	36	40	24
H-5	-6.06	15	37	48
H-6	-6.45	15	9	76
H-7	-6.68	18	56	27
H-8	-6.89	20	24	56
H-9	-7.08	5	4	91
H-10	-7.30	12	54	35



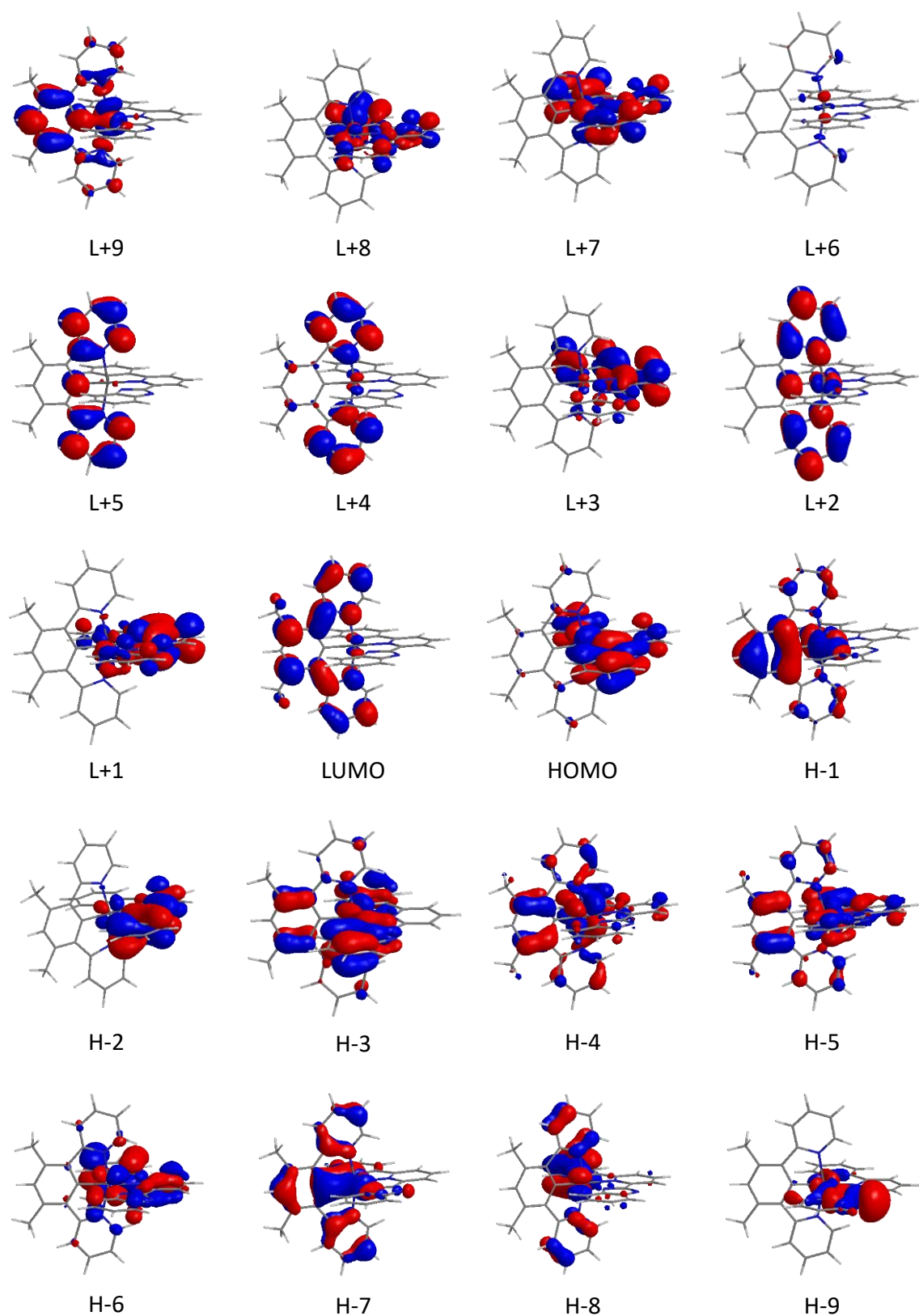
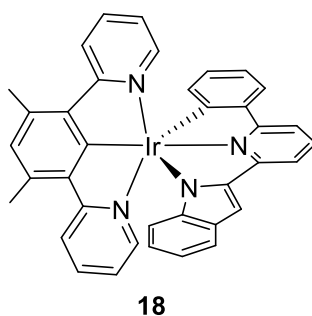


Figura AI.12. Orbitales moleculares del complejo **16** (valor de contorno 0.03 au).

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

MO	eV	Iridio	NCN-dpyMeb (5t')	CNN-IndpyC ₆ H ₄ (4t)
L+10	0.89	50	41	9
L+9	0.78	23	71	6
L+8	0.56	3	1	97
L+7	0.36	3	1	96
L+6	0.12	98	3	0
L+5	-0.50	4	96	0
L+4	-0.64	2	94	4
L+3	-1.11	1	2	97
L+2	-1.22	4	3	93
L+1	-1.23	7	91	2
LUMO	-1.46	2	96	2
HOMO	-4.76	17	4	80
H-1	-5.09	36	53	11
H-2	-5.09	10	3	87
H-3	-5.64	20	23	57
H-4	-5.93	54	17	29
H-5	-5.99	3	65	32
H-6	-6.38	14	9	76
H-7	-6.6	16	57	27
H-8	-6.83	19	21	60
H-9	-7.16	4	7	89
H-10	-7.21	11	53	36



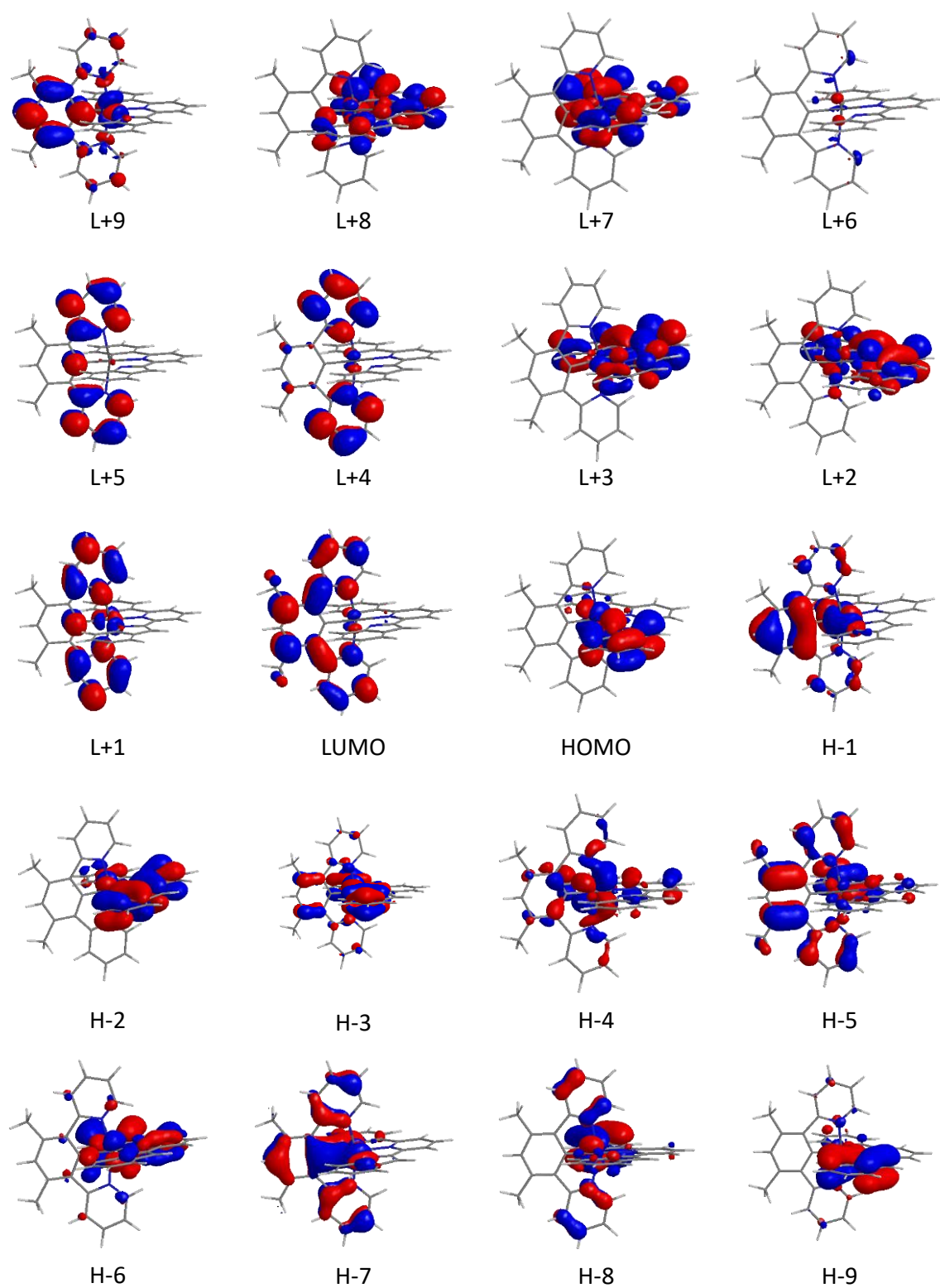


Figura AI.13. Orbitales moleculares del complejo **18** (valor de contorno 0.03 au).

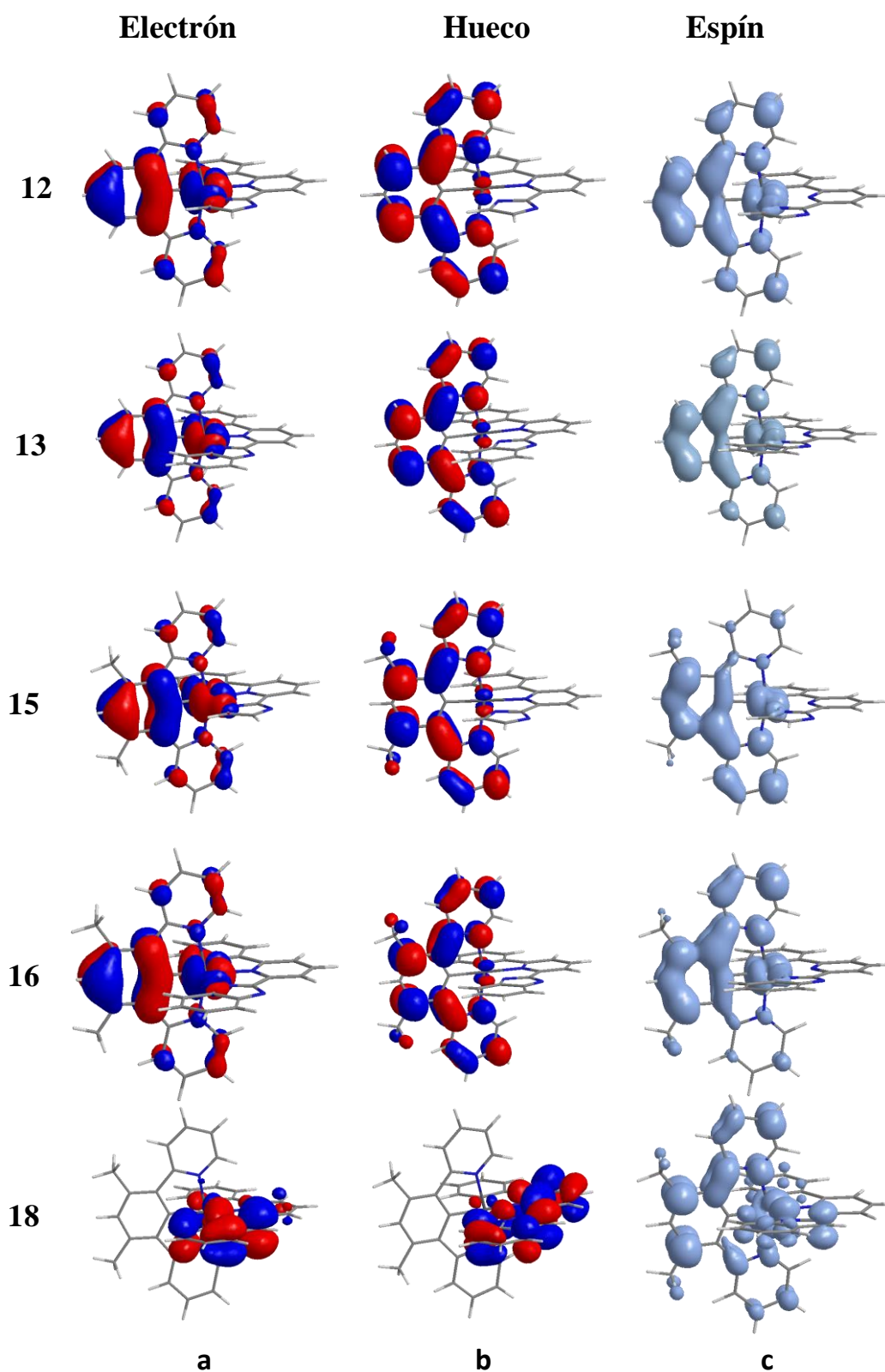


Figura AI.14. Orbitales naturales de transición (NTOs) (valor de contorno 0.03 au) para los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18** donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo (a y b) y la densidad de espín calculada (valor de contorno 0.002 au) para el estado excitado triplete T_1 (c).

AI.5. Voltamogramas cíclicos de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18

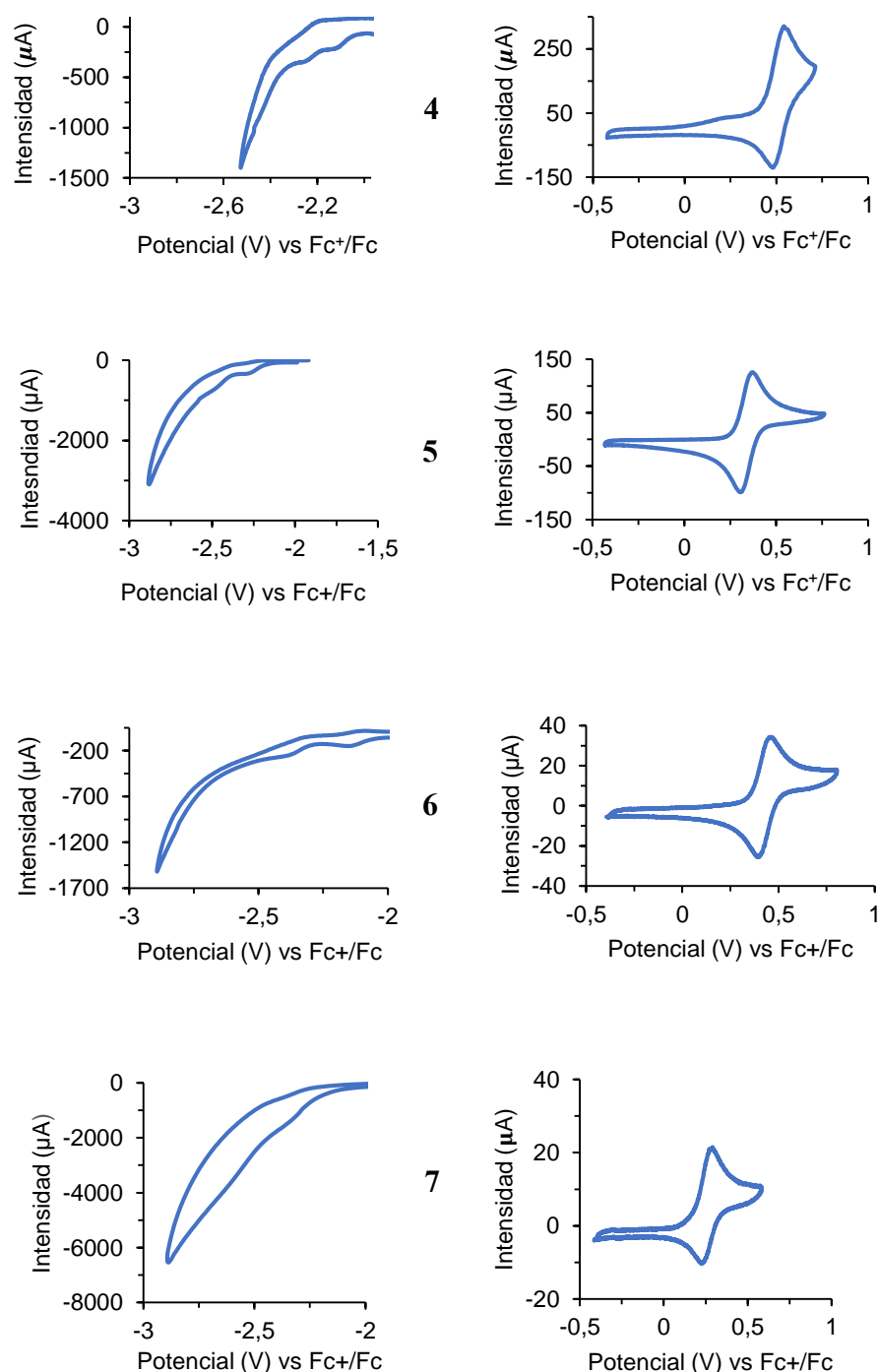


Figura AI.15. Voltamogramas cíclicos del complejo **4** en acetonitrilo, **5** en diclorometano, **6** en diclorometano (oxidación) o acetonitrilo (reducción), y **7** en acetonitrilo (oxidación) o diclorometano (reducción) (10^{-3} M) con Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+).

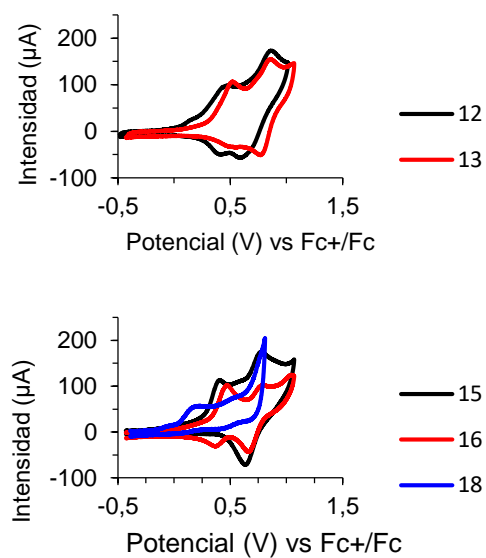


Figura AI.16. Voltamogramas cíclicos de los complejos **12**, **13**, **15**, **16** y **18**, en diclorometano (10^{-3} M, **12**, **13**, **15** y **16**), o acetonitrilo (10^{-3} M, **18**) con Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} . Los potenciales se referenciaron respecto al par ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+).

AI.6. Espectros de emisión y excitación de los complejos 4–7, 12, 13, 15, 16 y 18

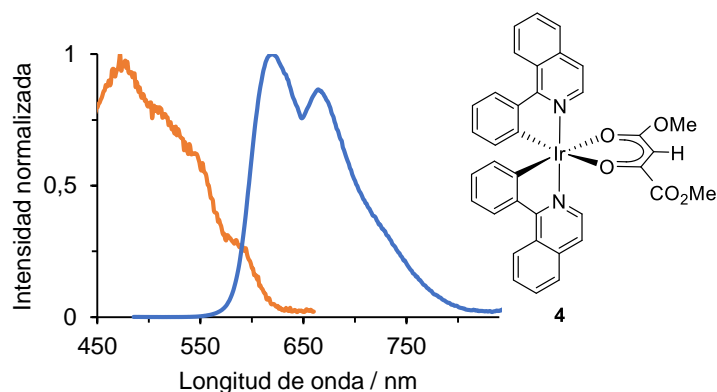


Figura AI.17. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **4** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

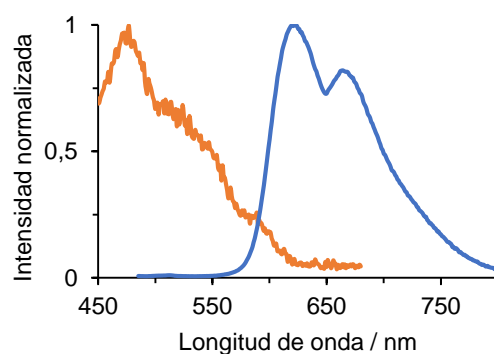


Figura AI.18. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **4** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 298 K.

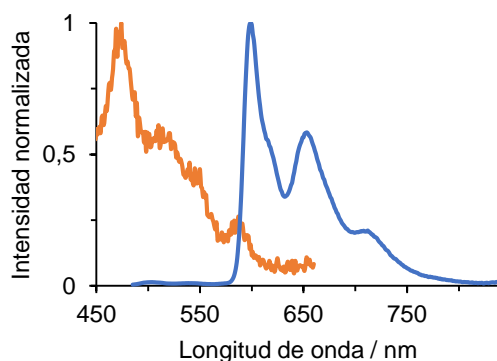


Figura AI.19. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **4** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 77 K.

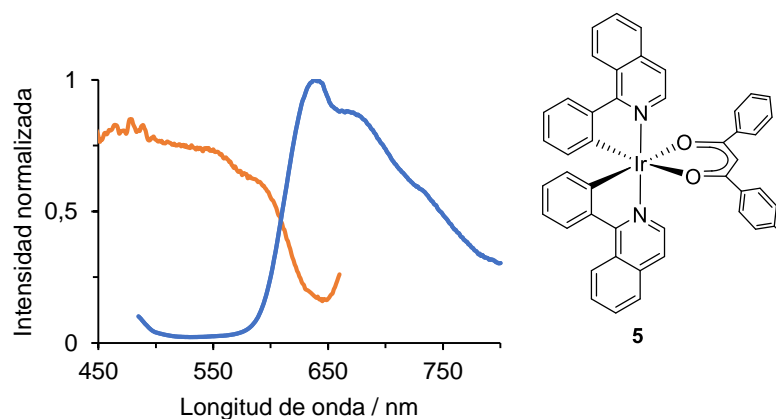


Figura AI.20. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **5** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

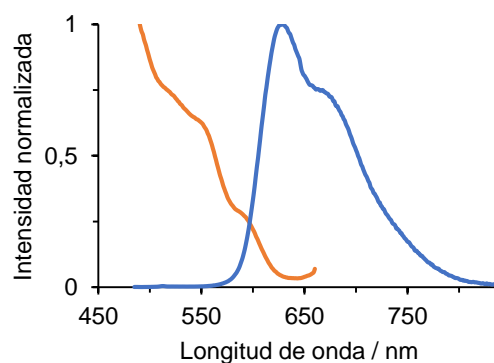


Figura AI.21. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **5** en MeTHF (2.0×10^{-5} M) a 298 K.

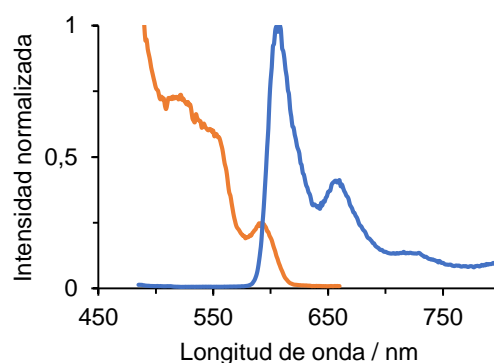


Figura AI.22. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **5** en MeTHF (2.0×10^{-5} M) a 77 K.

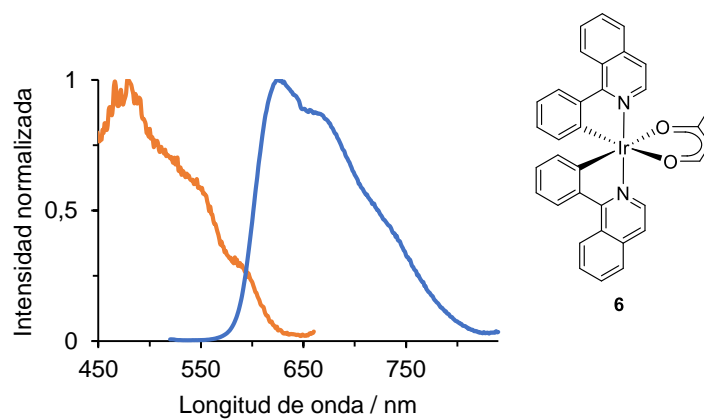


Figura AI.23. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **6** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

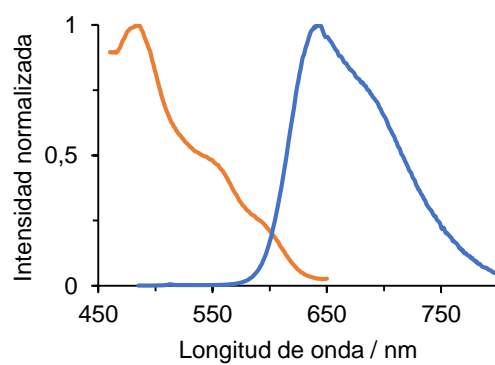


Figura AI.24. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **6** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 298 K.

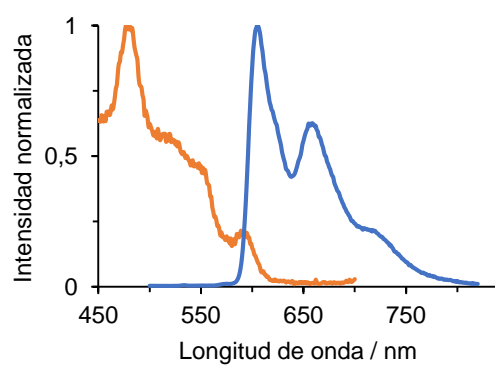


Figura AI.25. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **6** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 77 K.

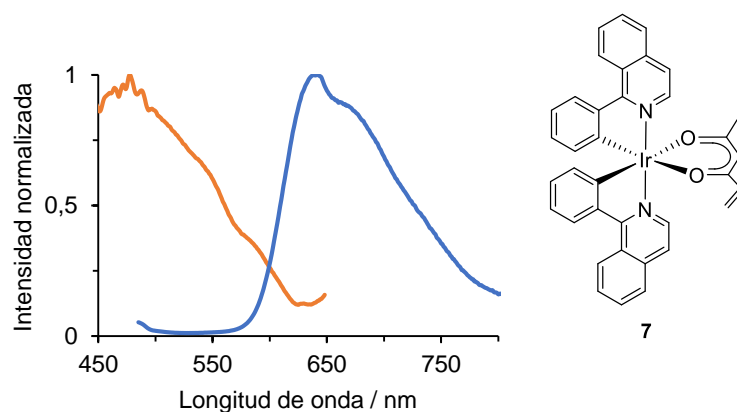


Figura AI.26. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **7** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

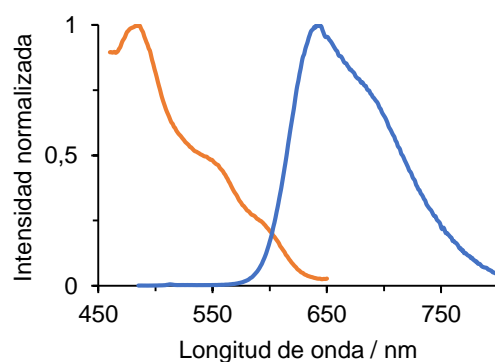


Figura AI.27. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **7** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 298 K.

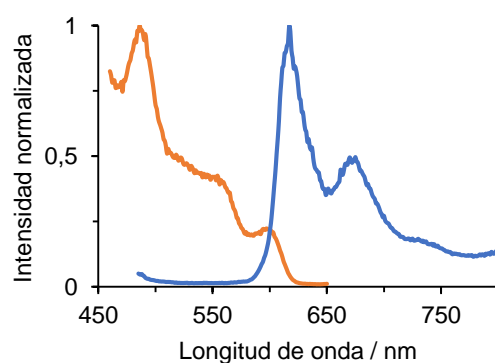


Figura AI.28. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **7** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 77 K.

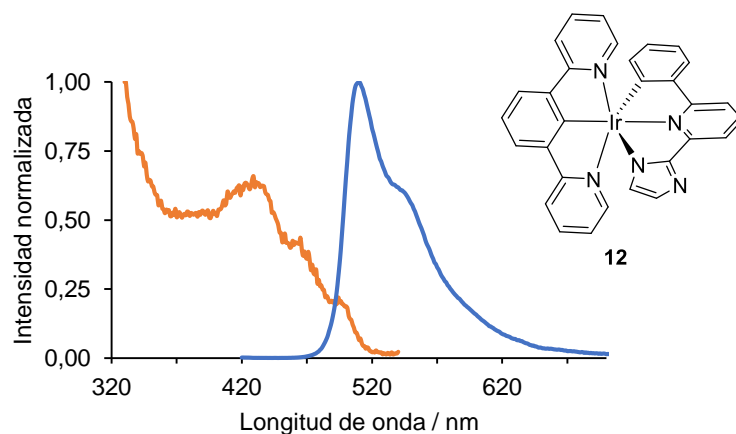


Figura AI.29. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **12** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

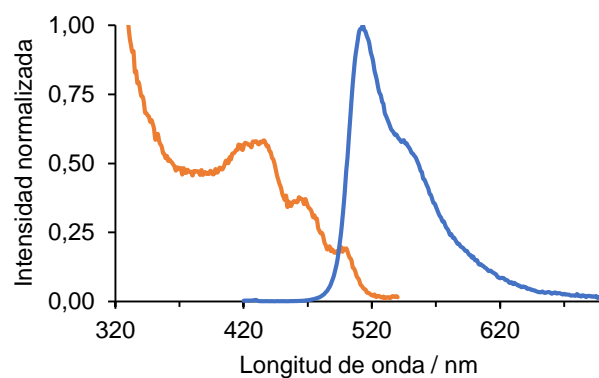


Figura AI.30. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **12** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 298 K.

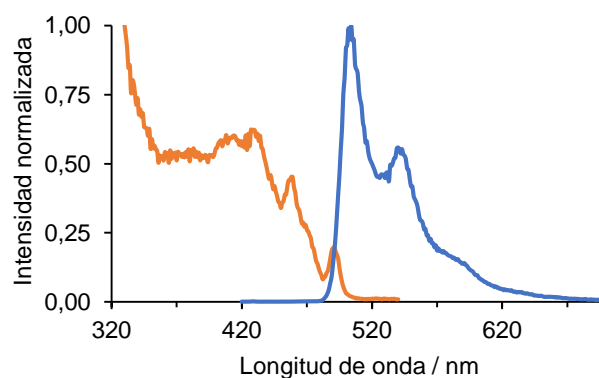


Figura AI.31. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **12** en MeTHF (2.0 x 10⁻⁵ M) a 77 K.

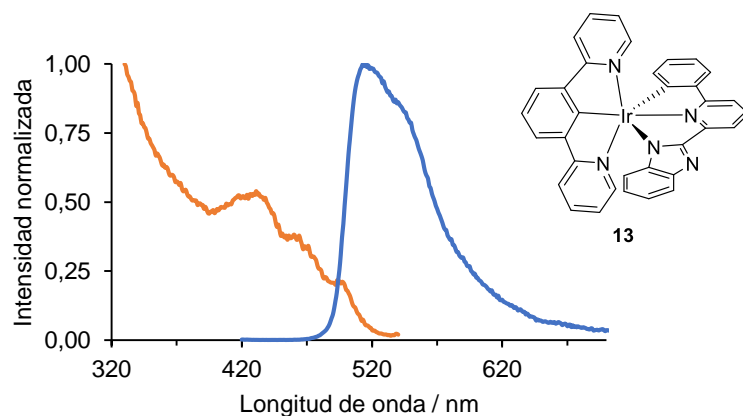


Figura AI.32. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **13** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

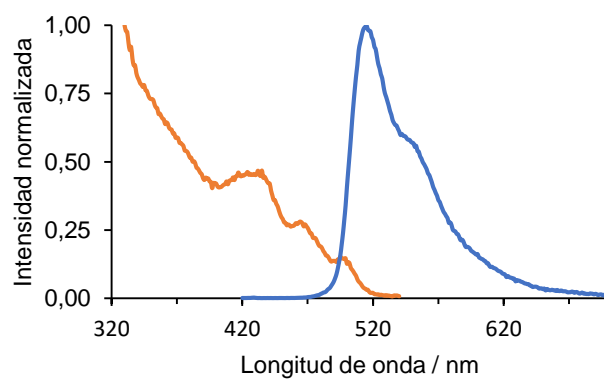


Figura AI.33. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **13** en MeTHF (2.0×10^{-5} M) a 298 K.

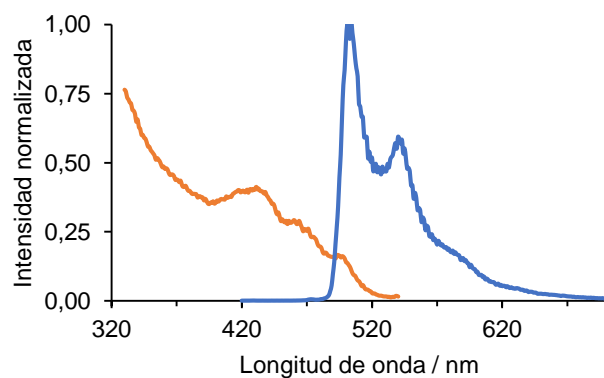


Figura AI.34. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **13** en MeTHF (2.0×10^{-5} M) a 77 K.

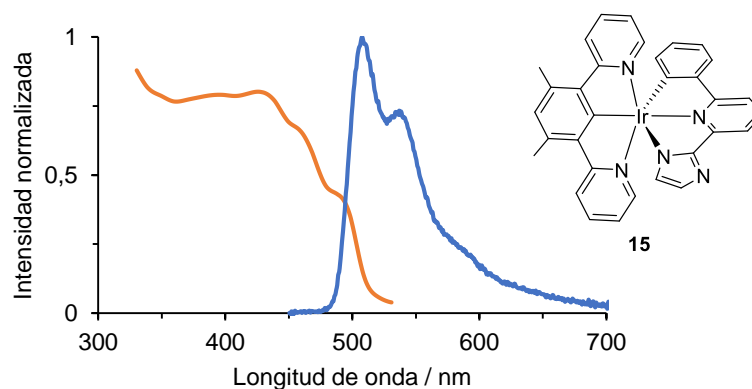


Figura AI.35. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **15** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

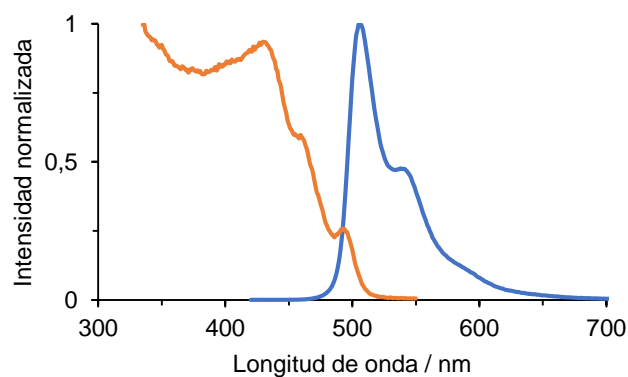


Figura AI.36. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **15** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 298 K.

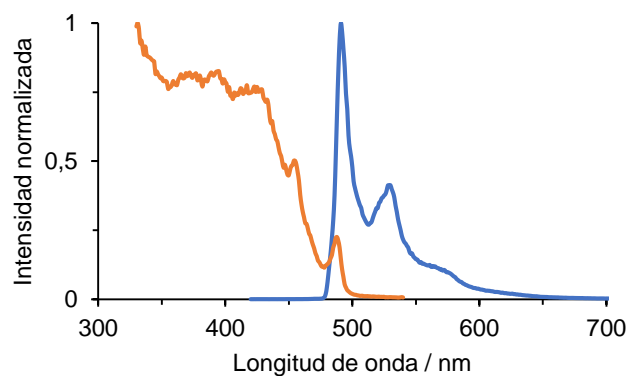


Figura AI.37. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **15** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 77 K.

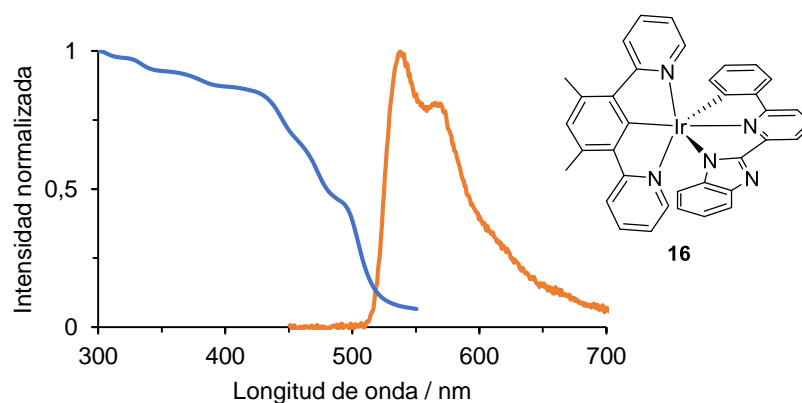


Figura AI.38. Espectros normalizados de excitación (línea azul) y emisión (línea naranja) del complejo **16** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

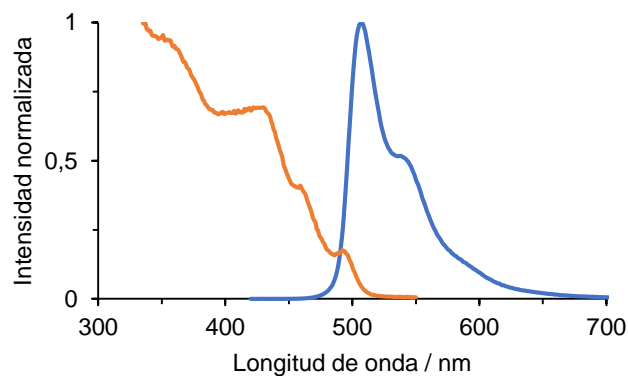


Figura AI.39. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **16** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 298 K.

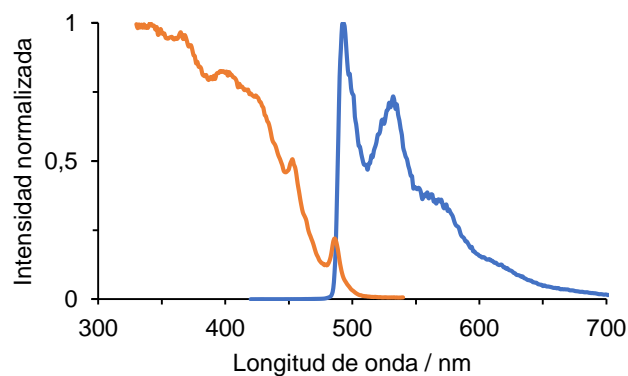


Figura AI.40. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **16** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 77 K.

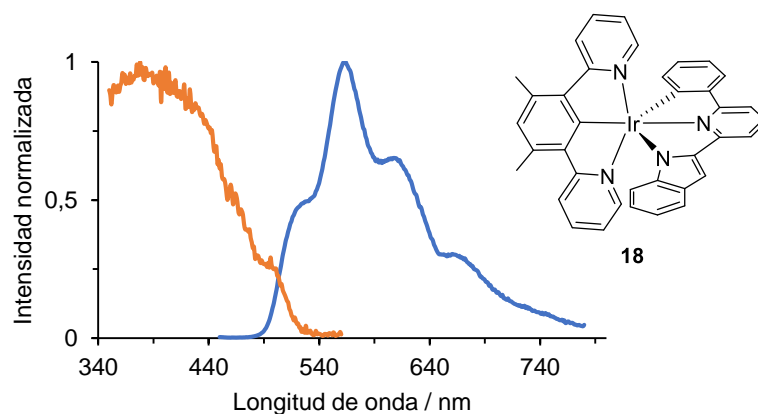


Figura AI.41. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **18** en film de PMMA (5% peso) a 298 K.

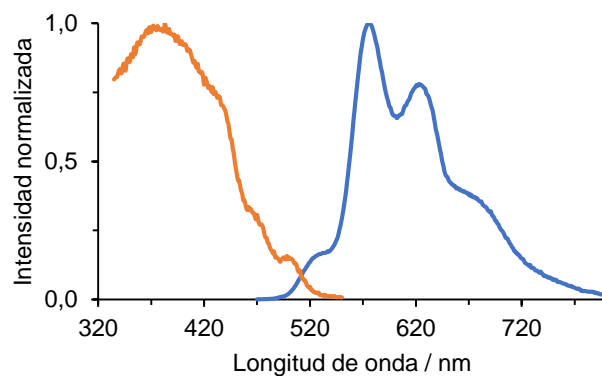


Figura AI.42. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **18** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 298 K.

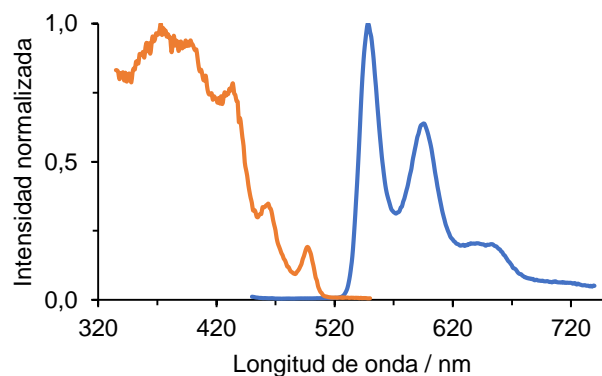


Figura AI.43. Espectros normalizados de excitación (línea naranja) y emisión (línea azul) del complejo **18** en MeTHF (2.5×10^{-5} M) a 77 K.

AI.7. Espectros RMN de los complejos 1–7, 9, 11–13 y 15–18

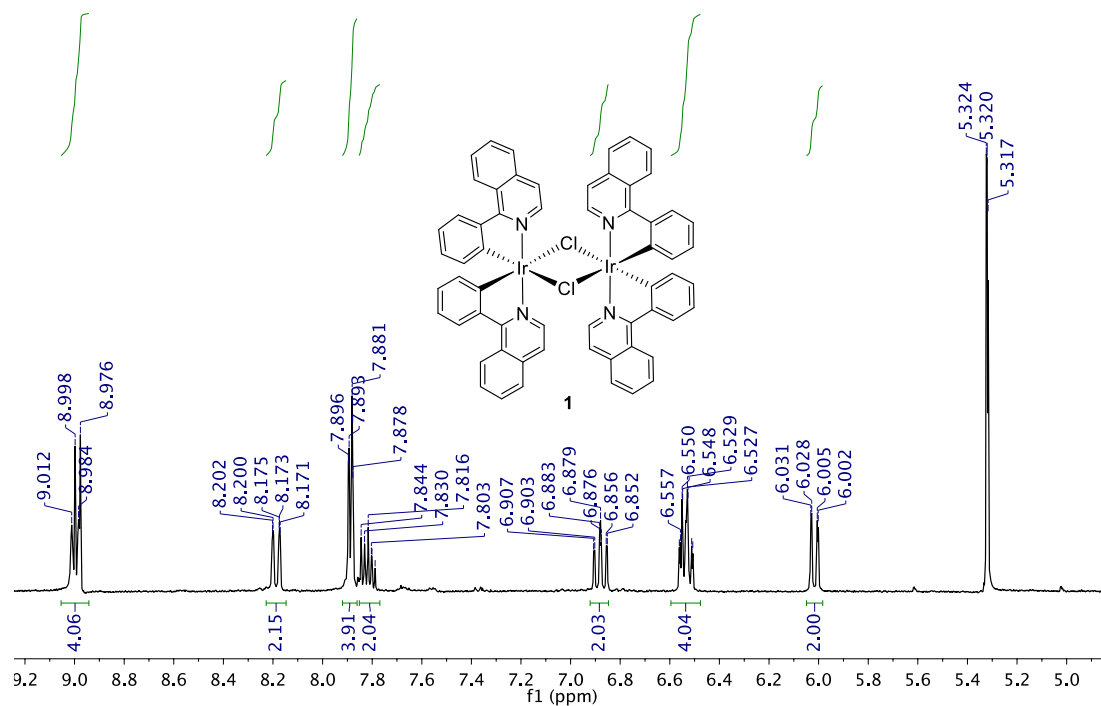


Figura AI.44. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 1.

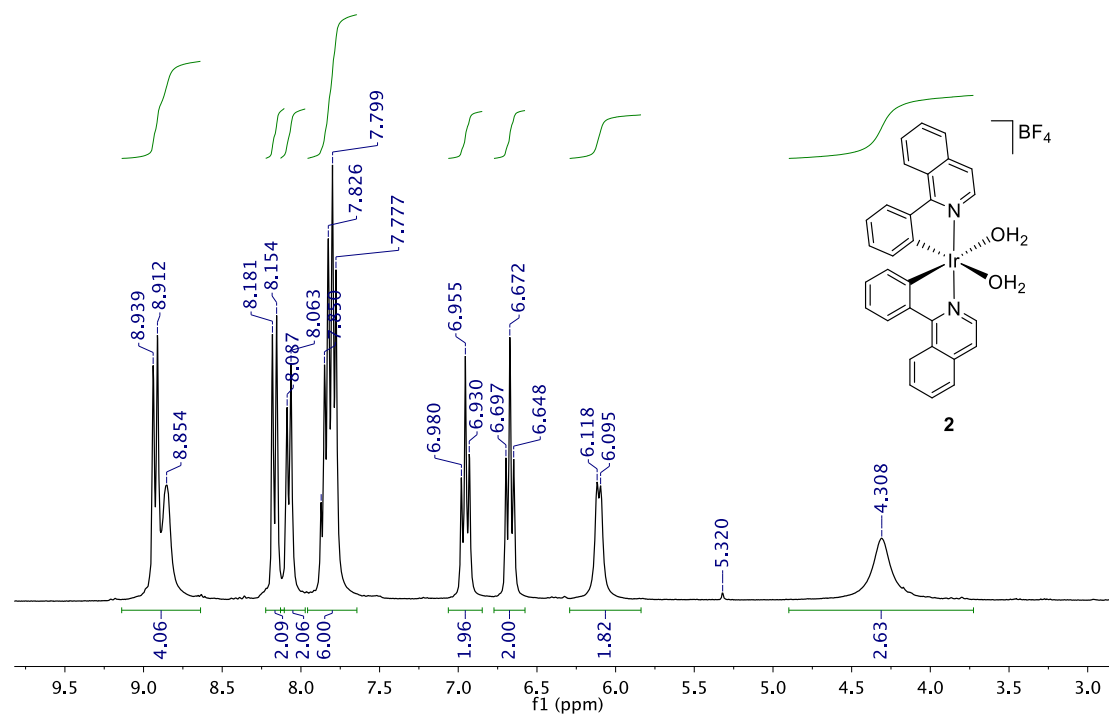


Figura AI.45. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 2.

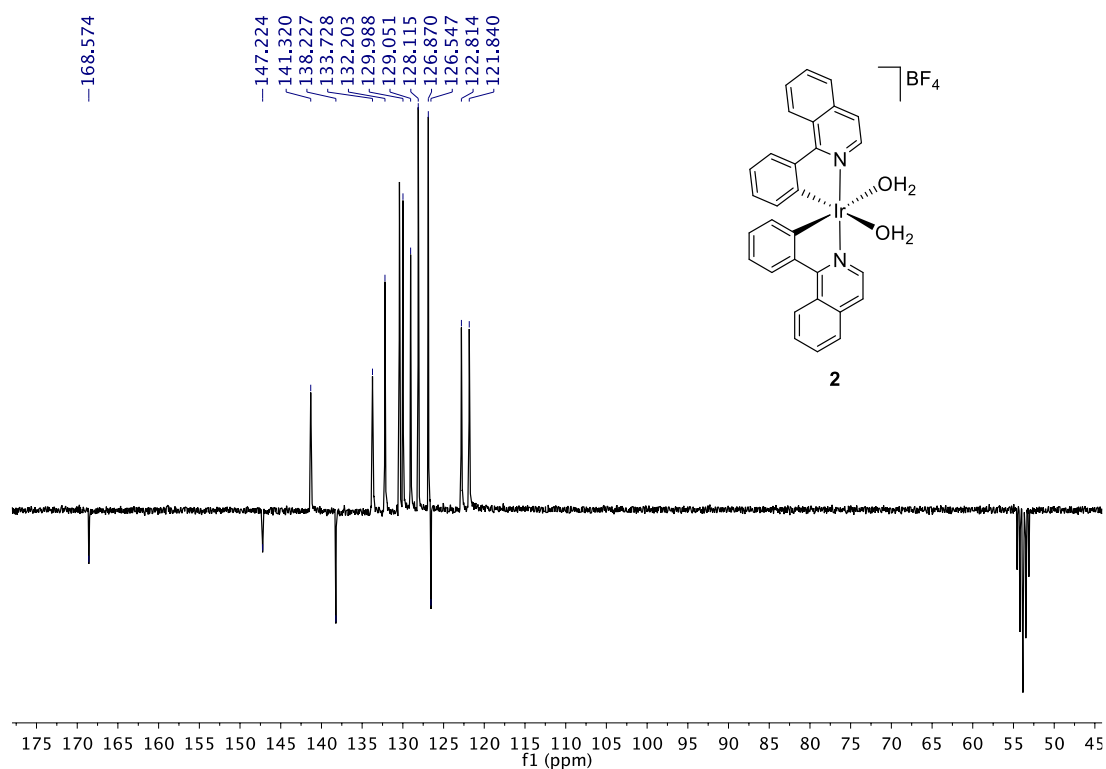


Figura AI.46. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **2**.

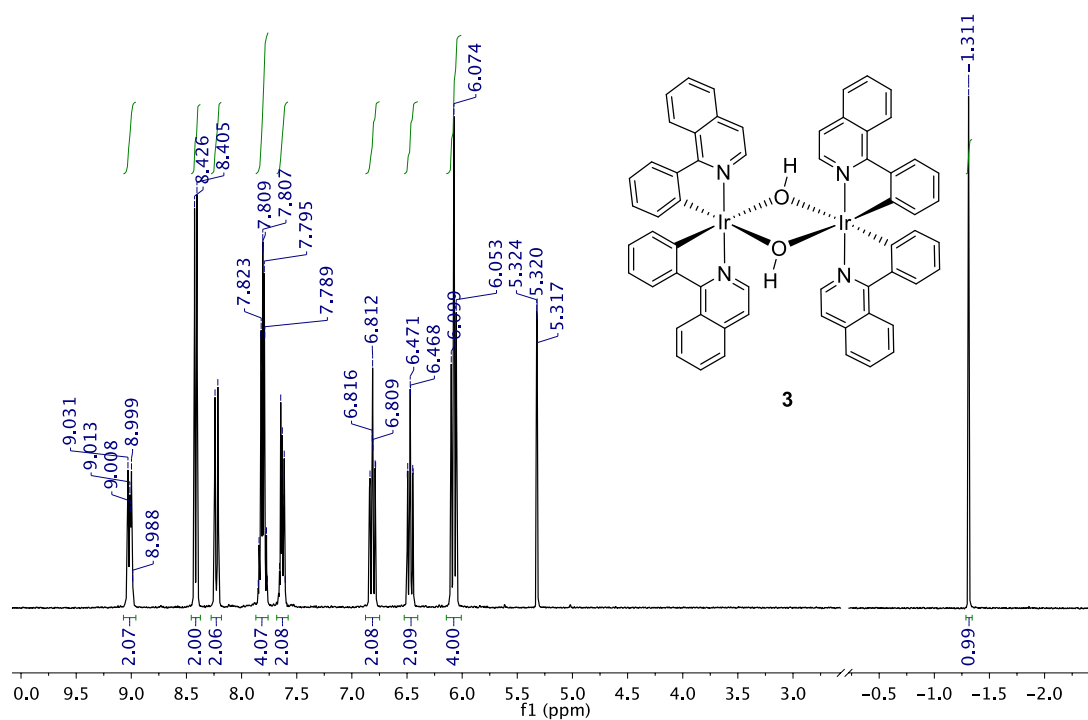


Figura AI.47. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **3**.

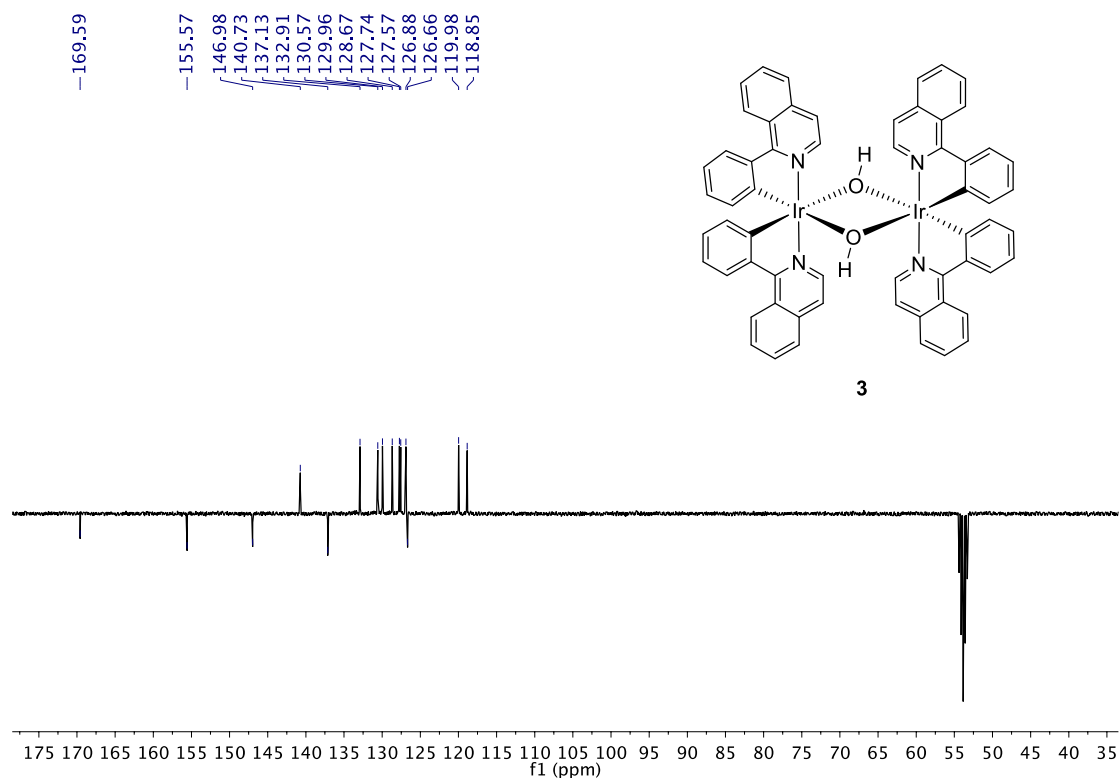


Figura AI.48. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 3.

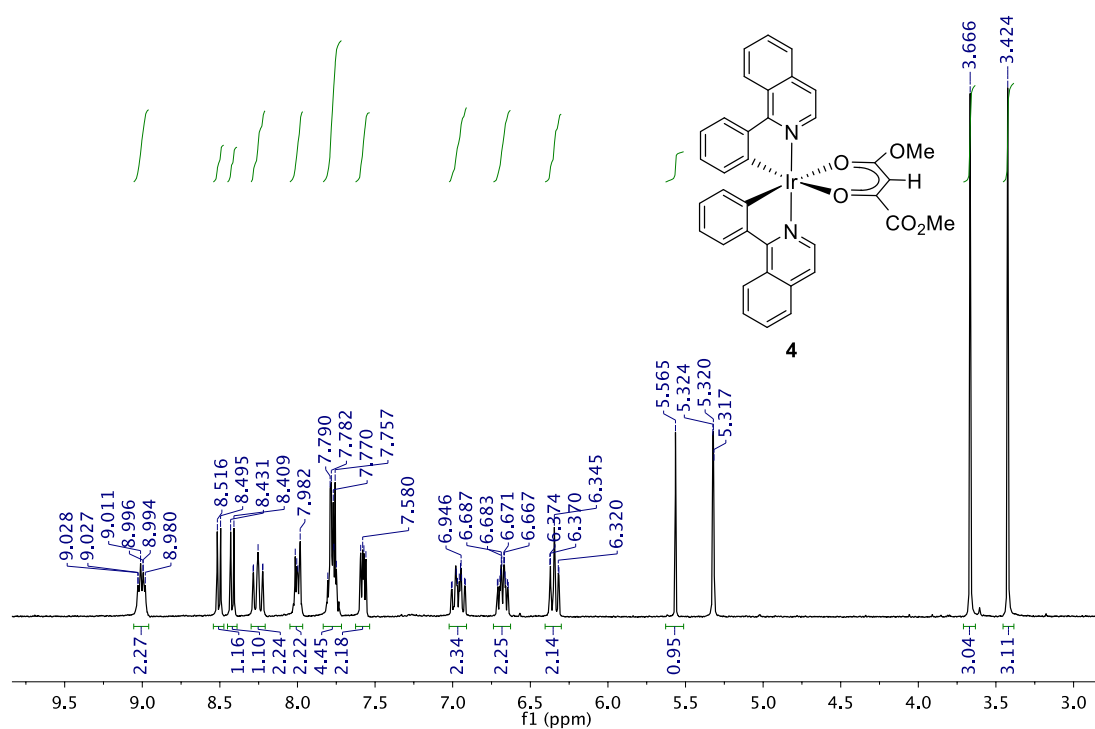


Figura AI.49. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 4.

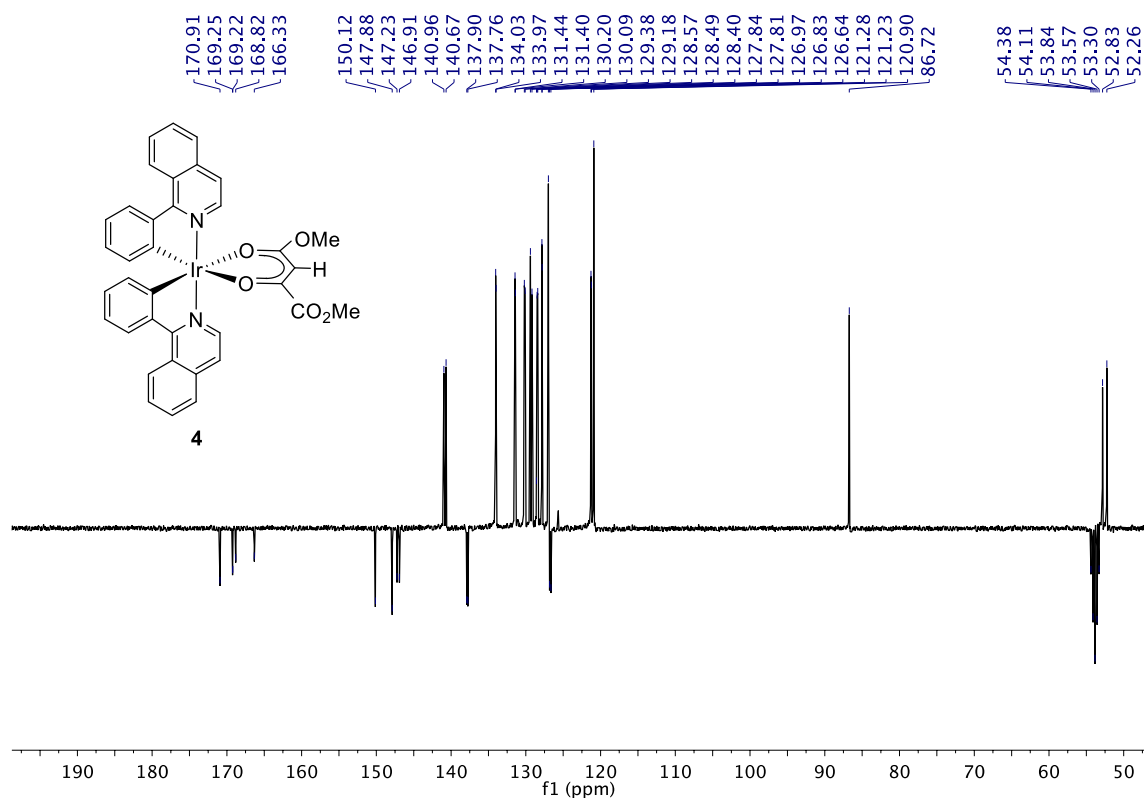


Figura AI.50. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 4.

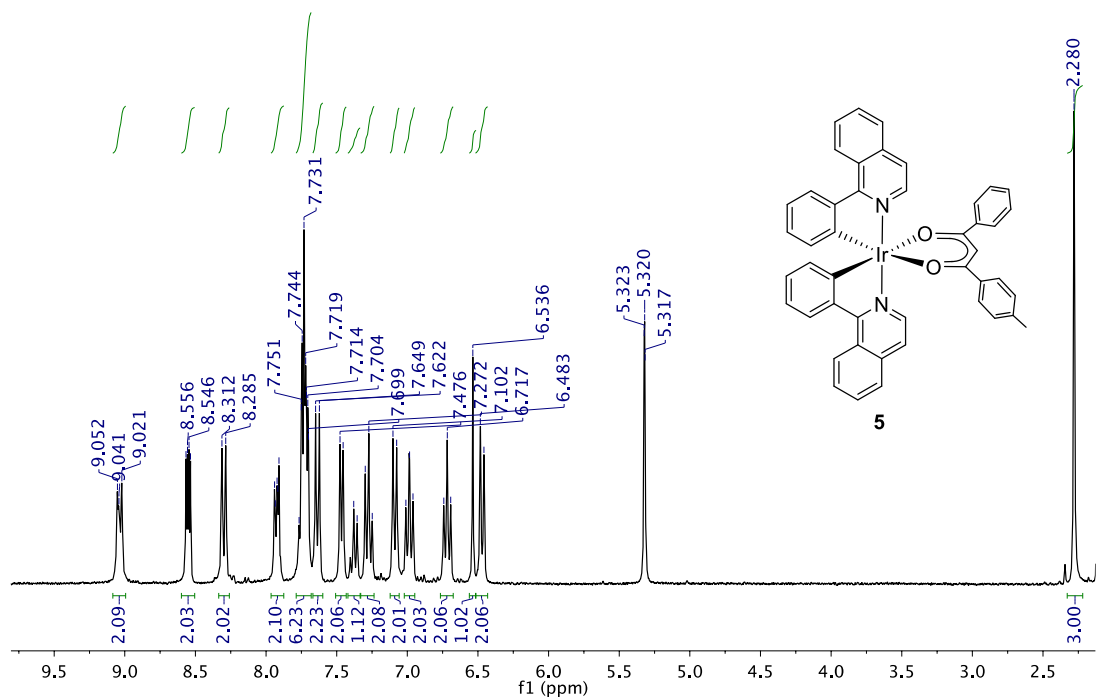
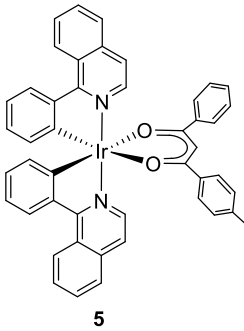


Figura AI.51. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 5.



5.

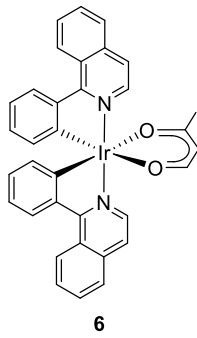


Figura AI.53. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **6**.

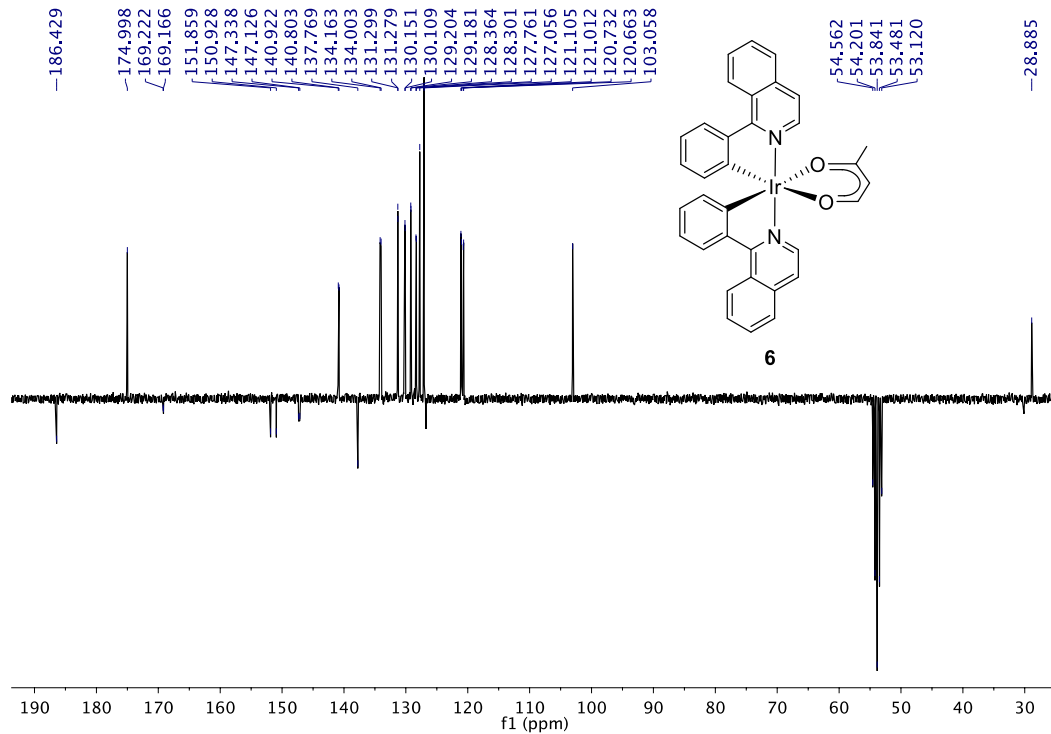


Figura AI.54. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 6.

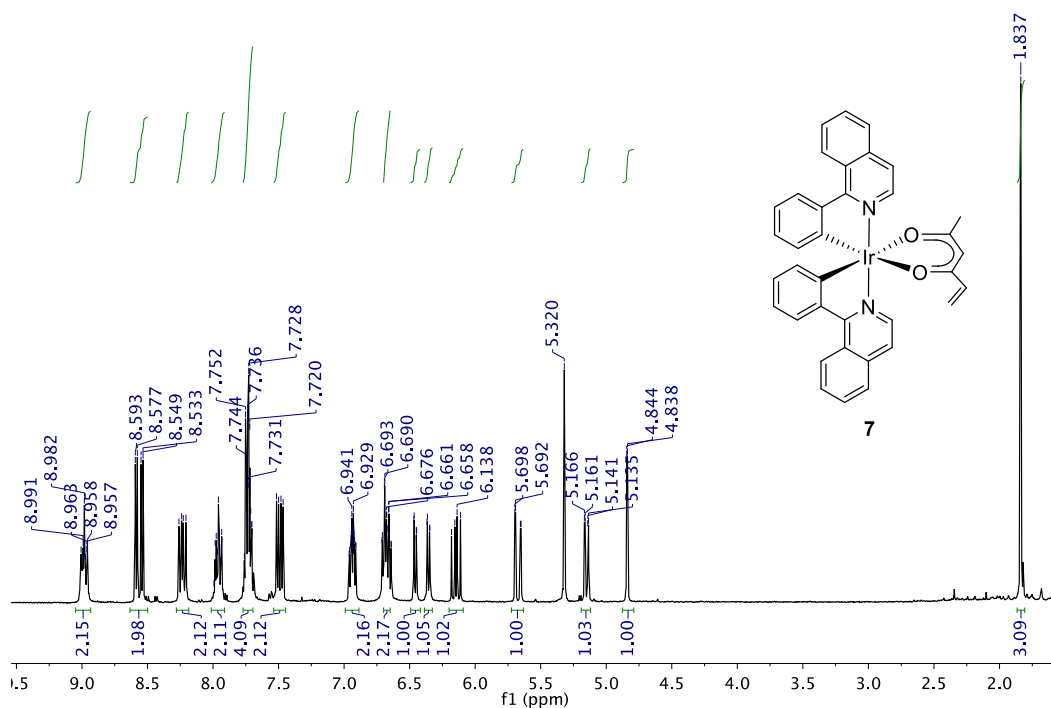


Figura AI.55. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 7.

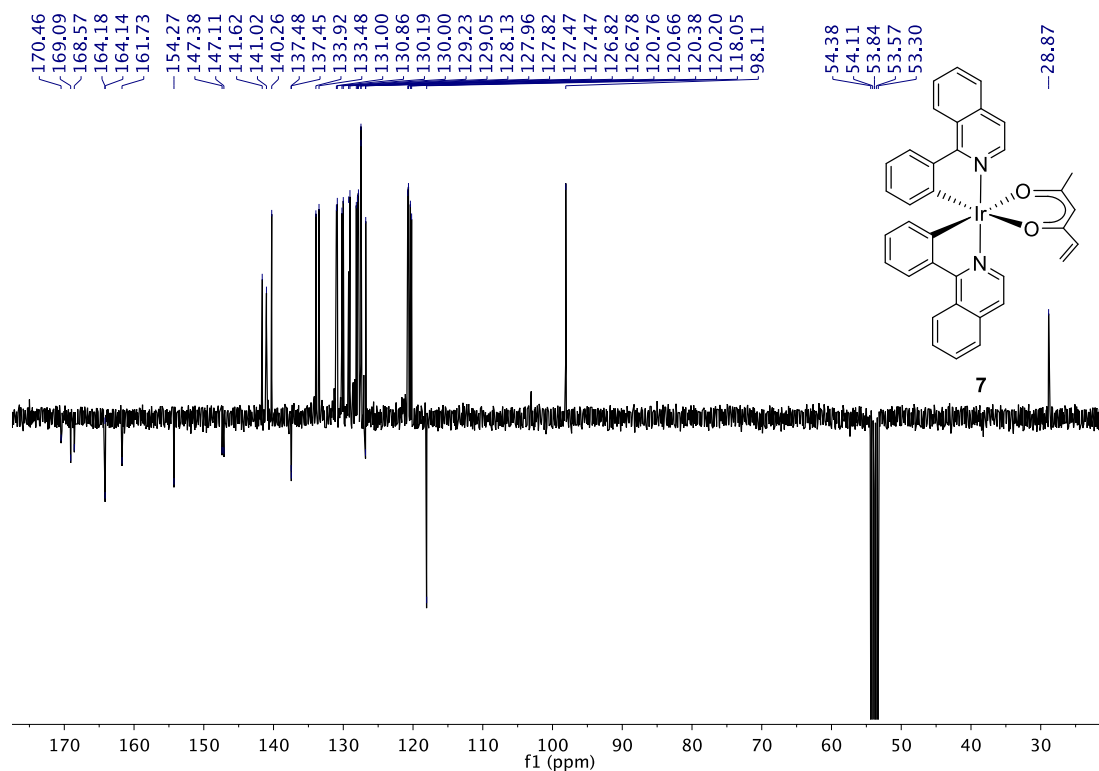


Figura AI.56. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 7.

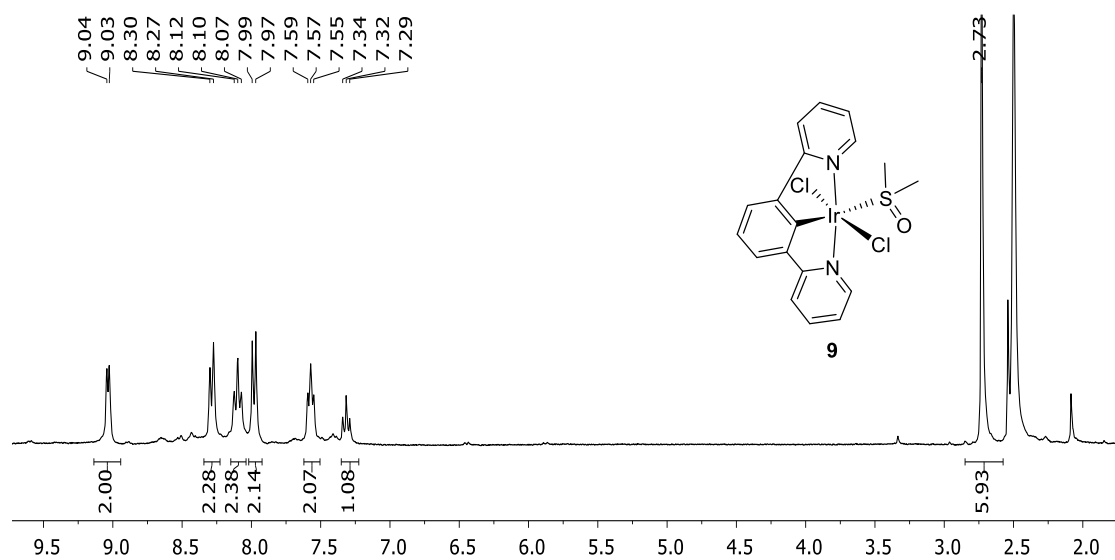


Figura AI.57. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K) del complejo 9.

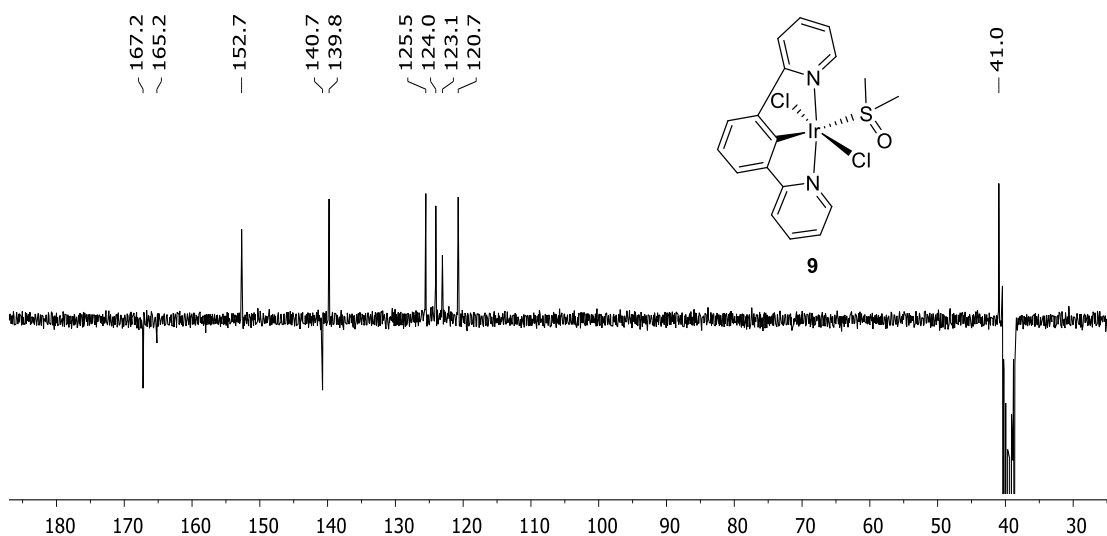


Figura AI.58. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) del complejo 9.

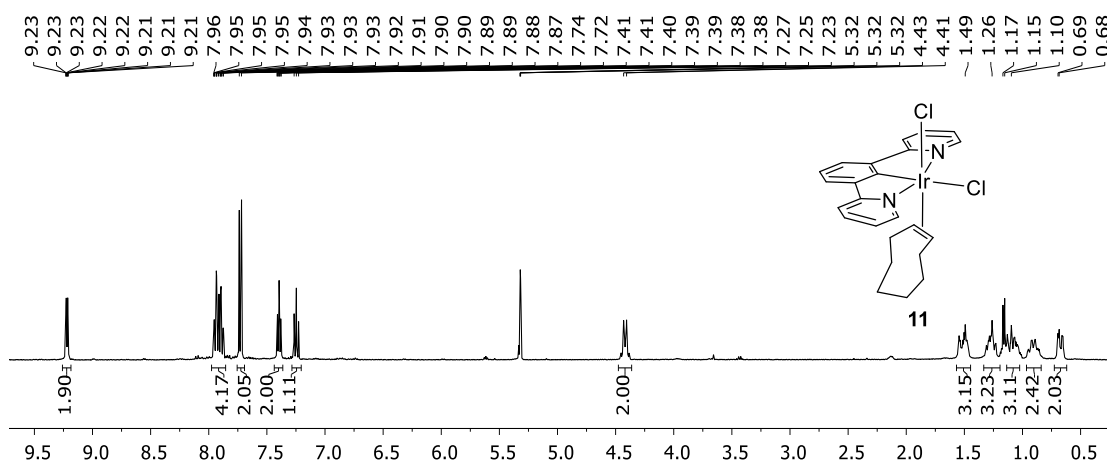


Figura AI.59. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 11.

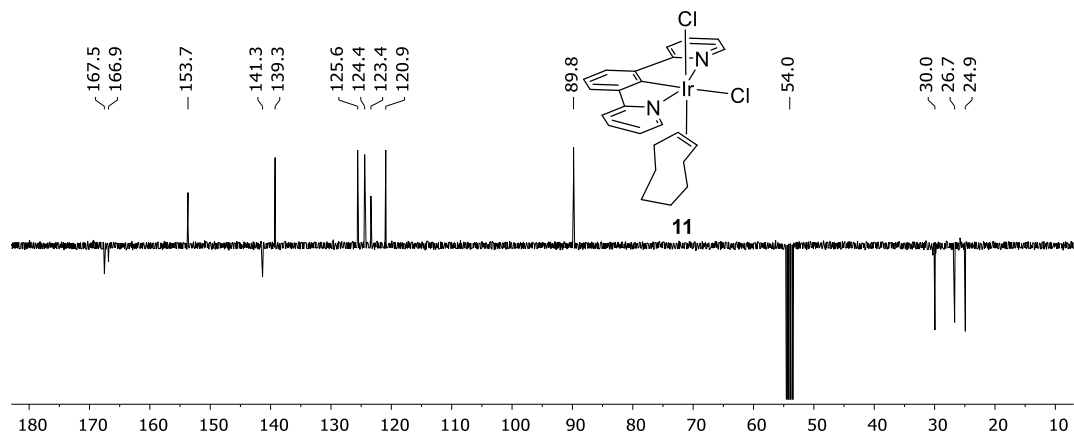


Figura AI.60. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K) del complejo 11.

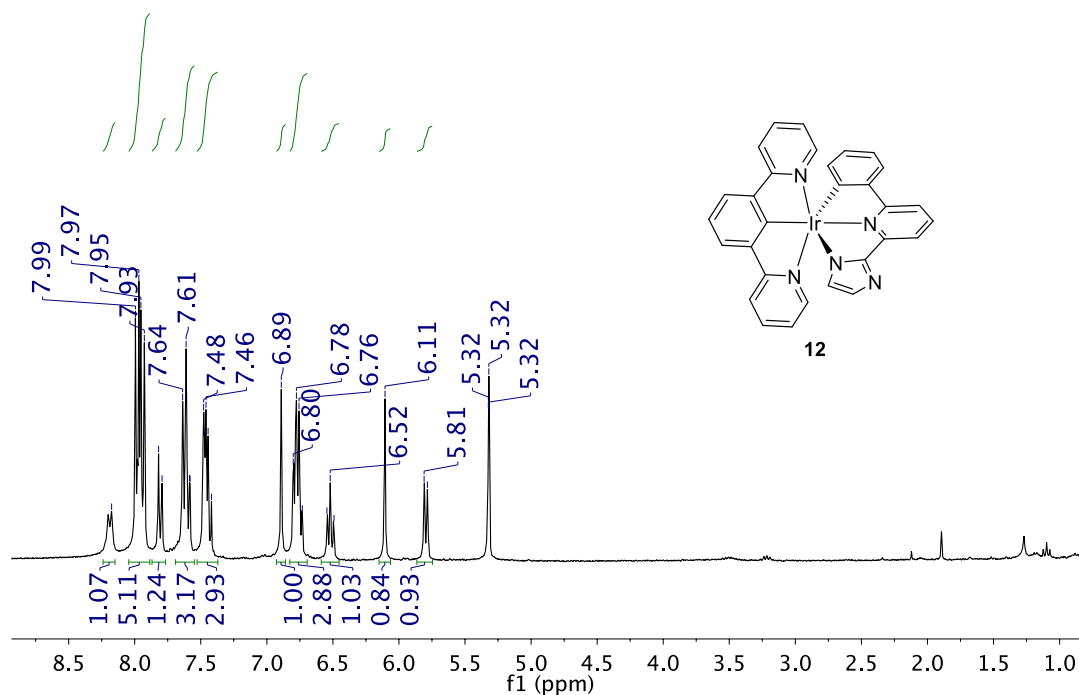


Figura AI.61. Espectro RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **12**.

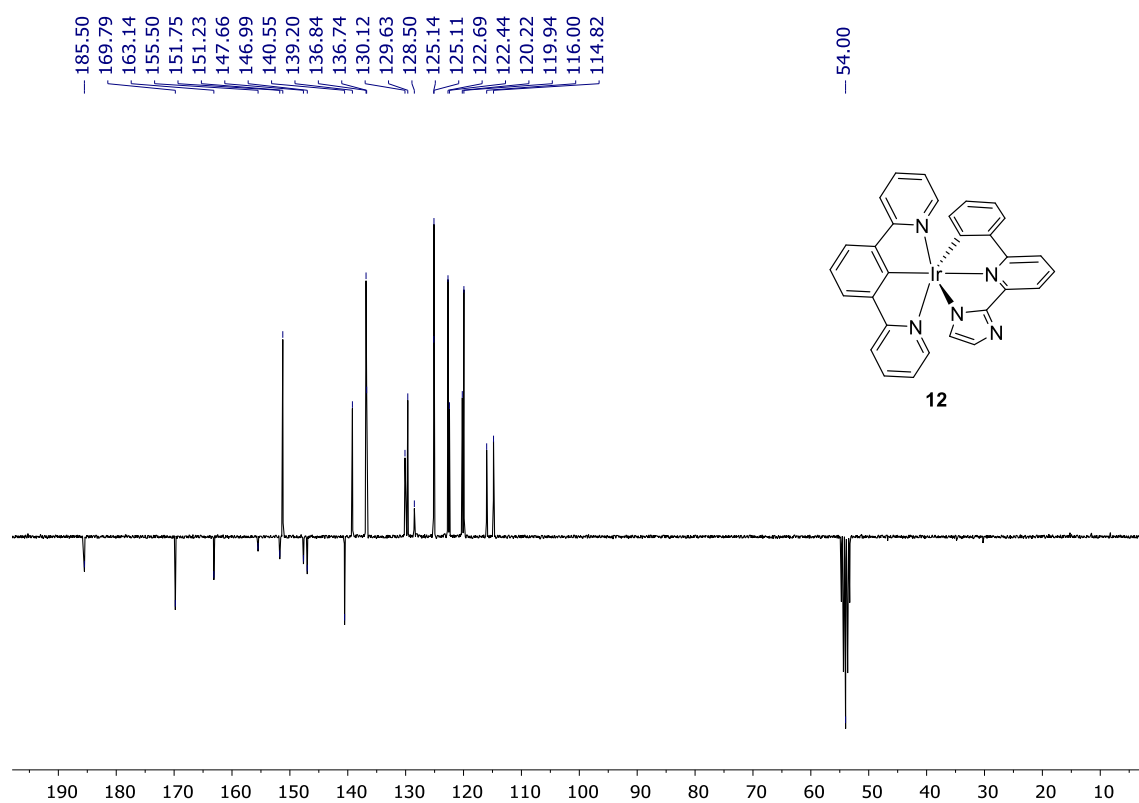


Figura AI.62. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **12**.

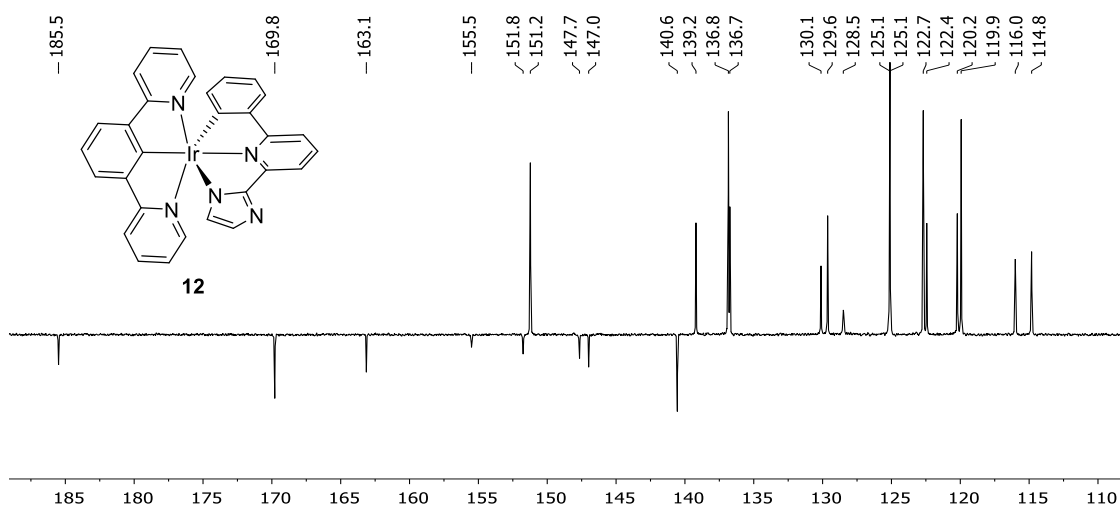


Figura AI.63. Región aromática del espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **12**.

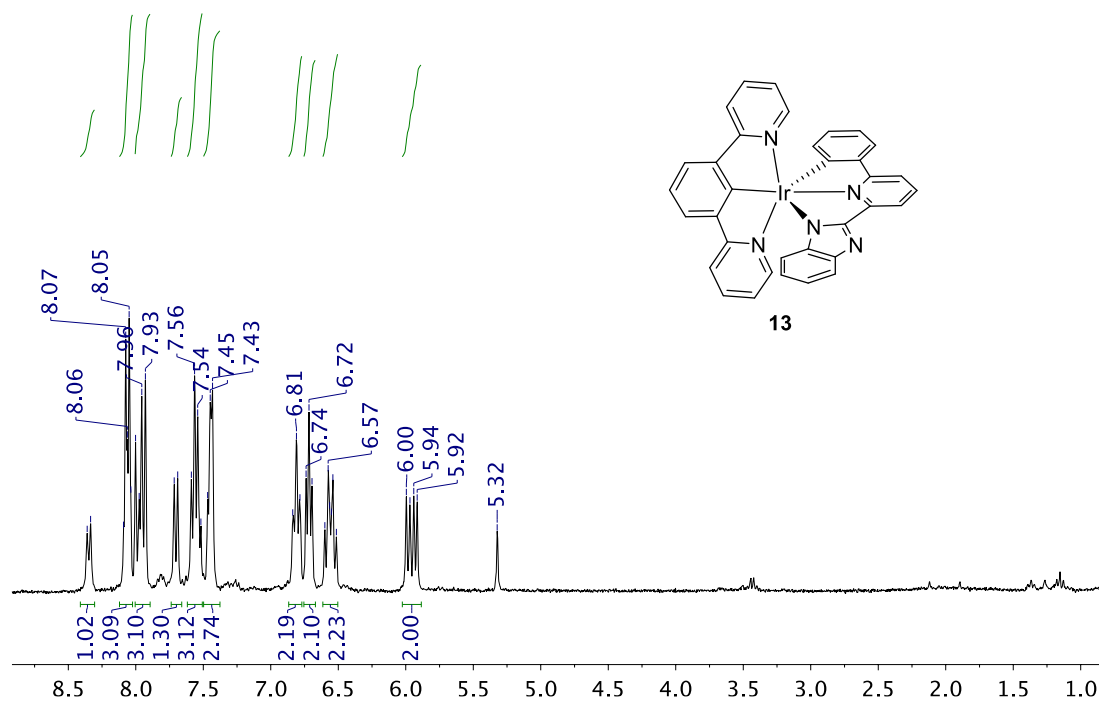


Figura AI.64. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **13**.

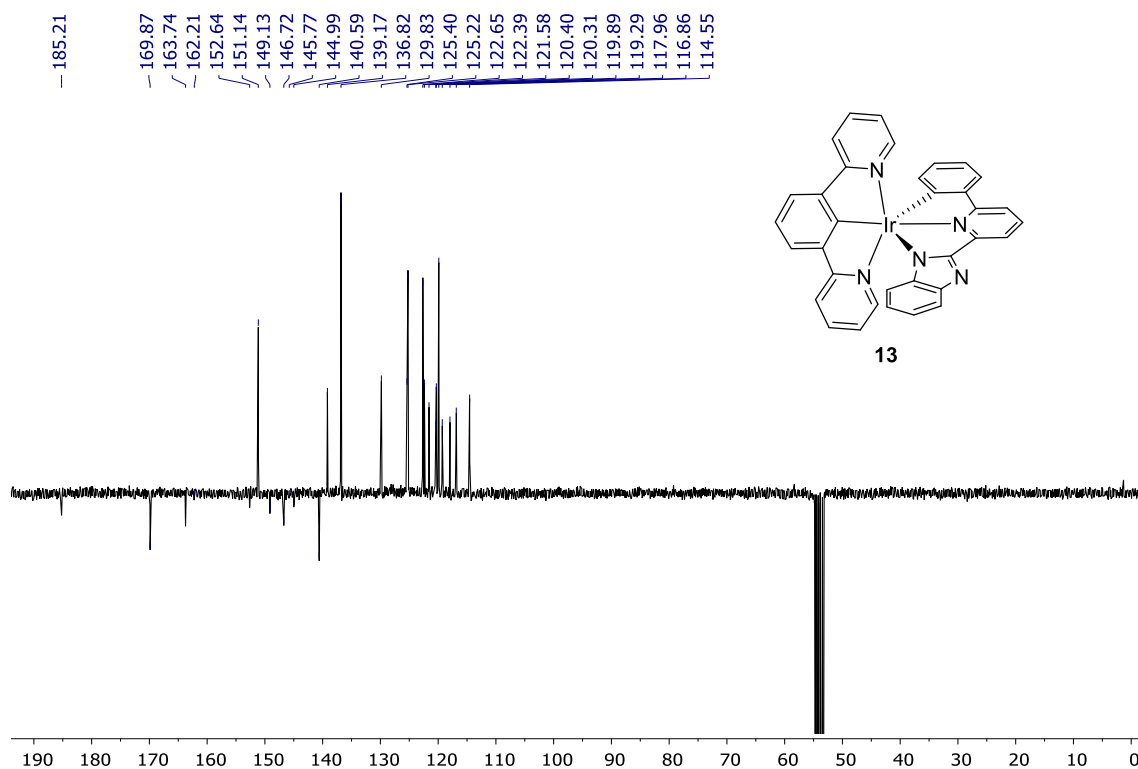


Figura AI.65. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **13**.

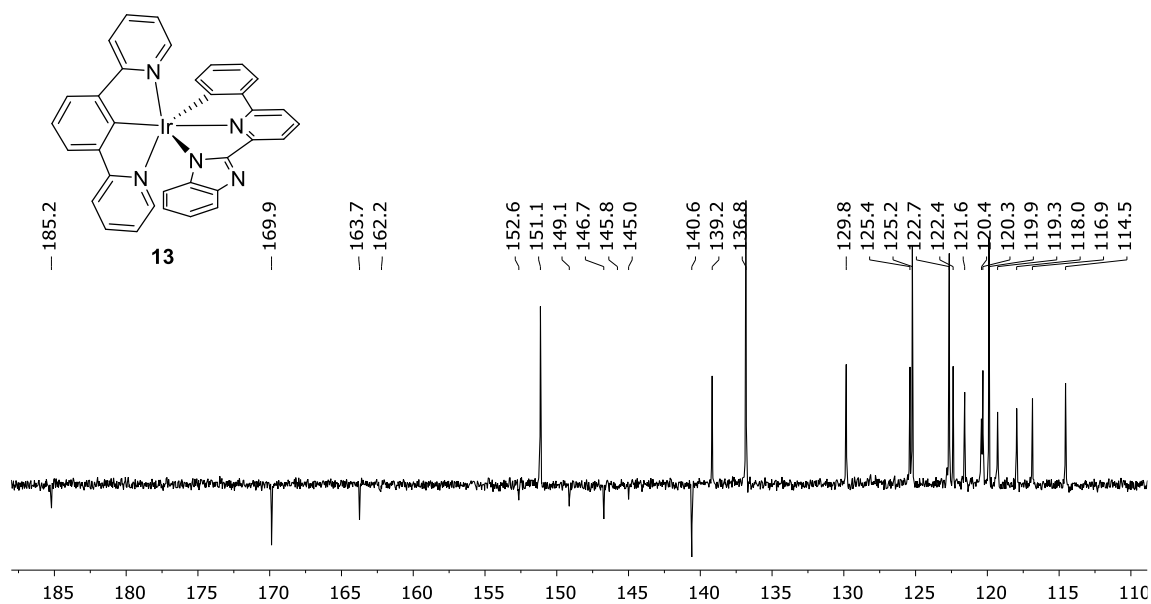


Figura AI.66. Región aromática del espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **13**.

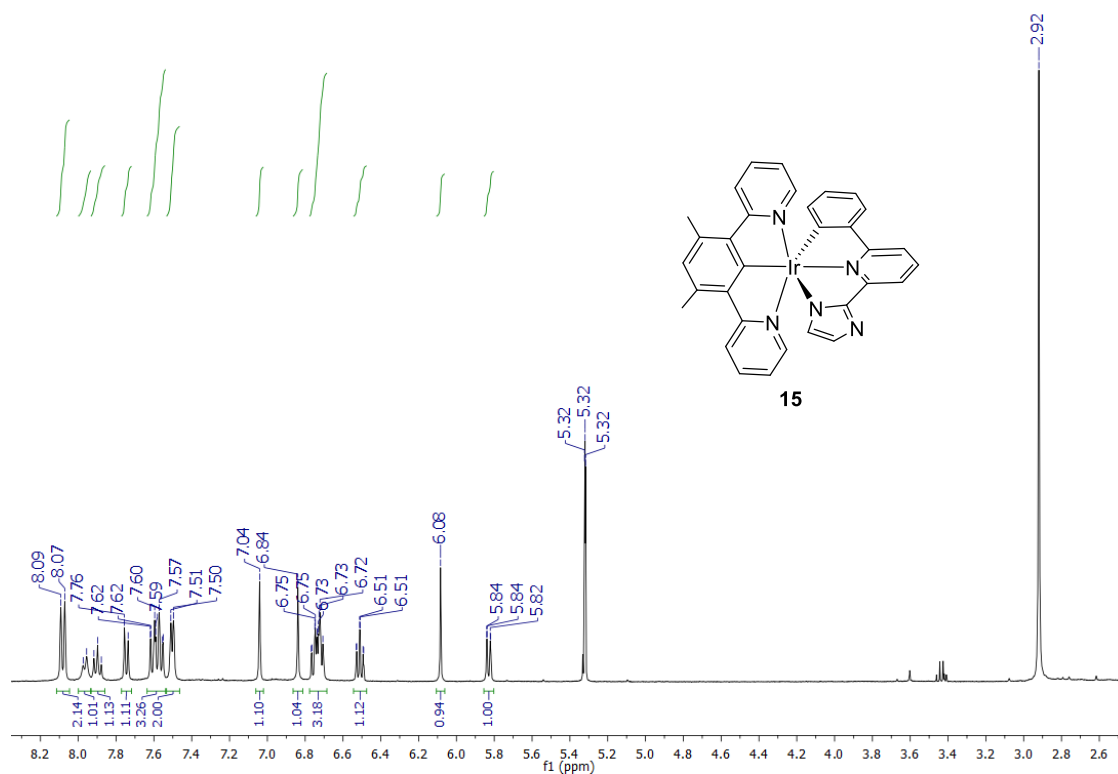


Figura AI.67. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **15**.

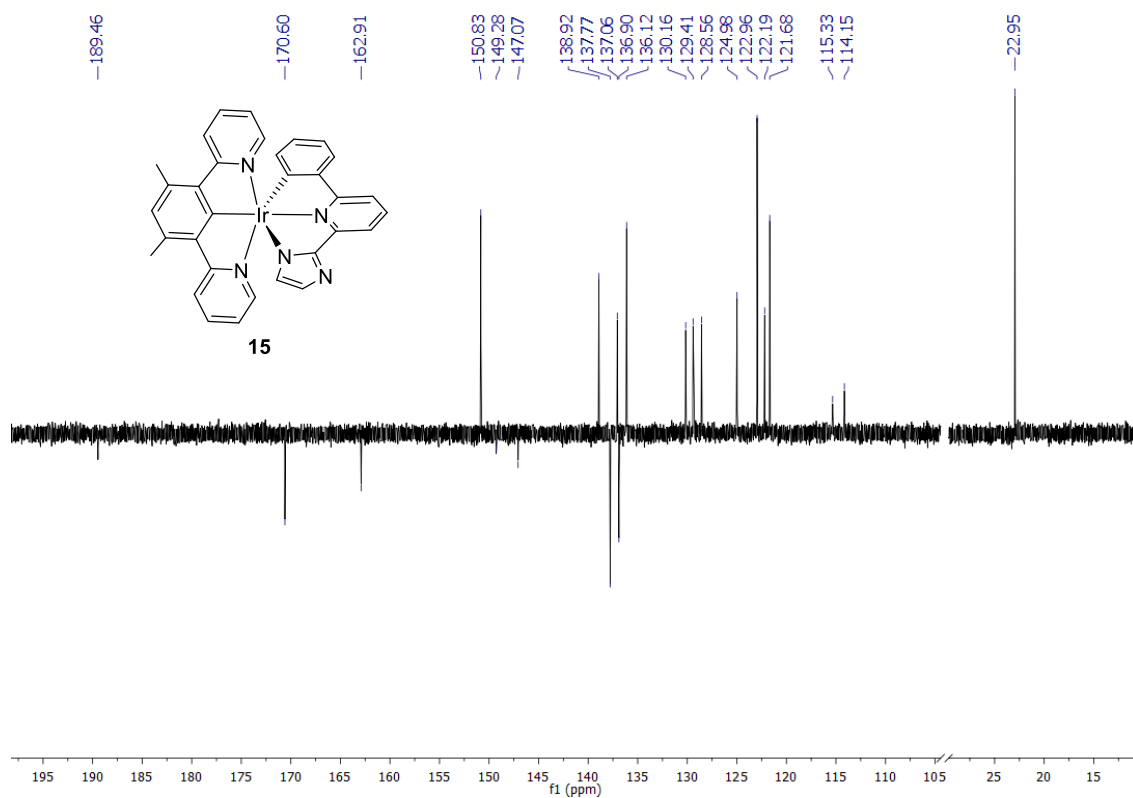


Figura AI.68. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **15**.

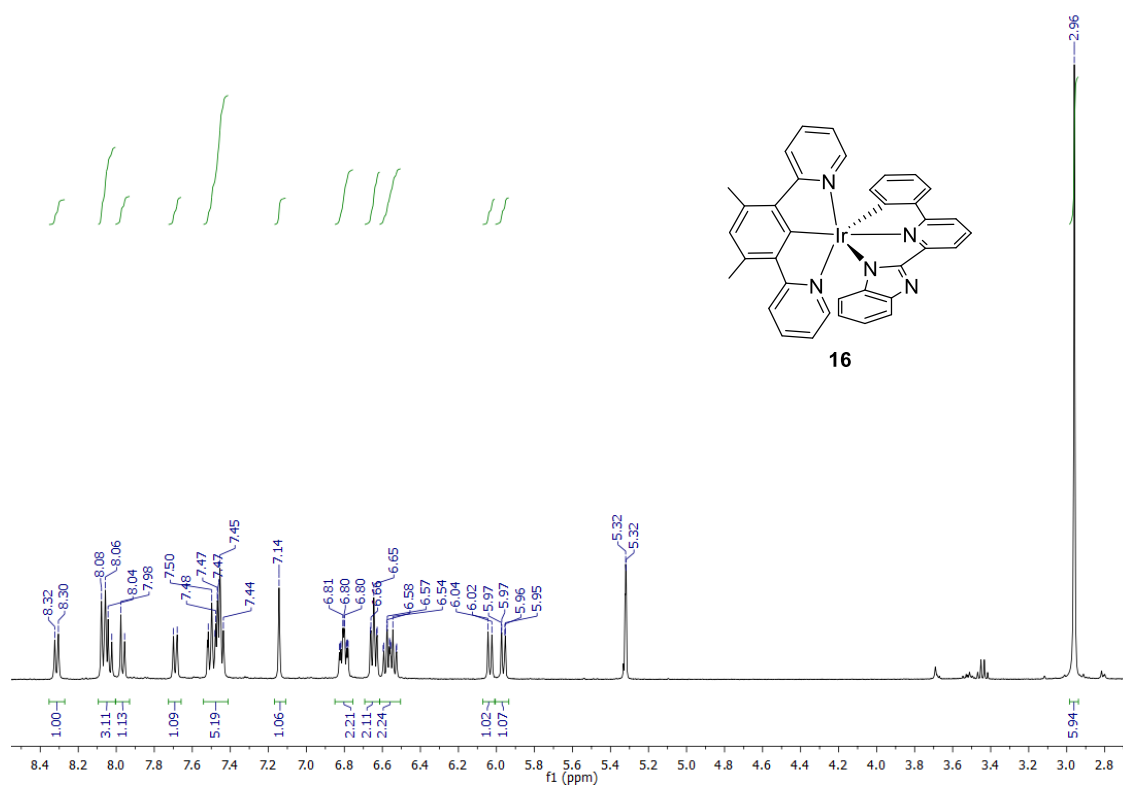


Figura AI.69. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **16**.

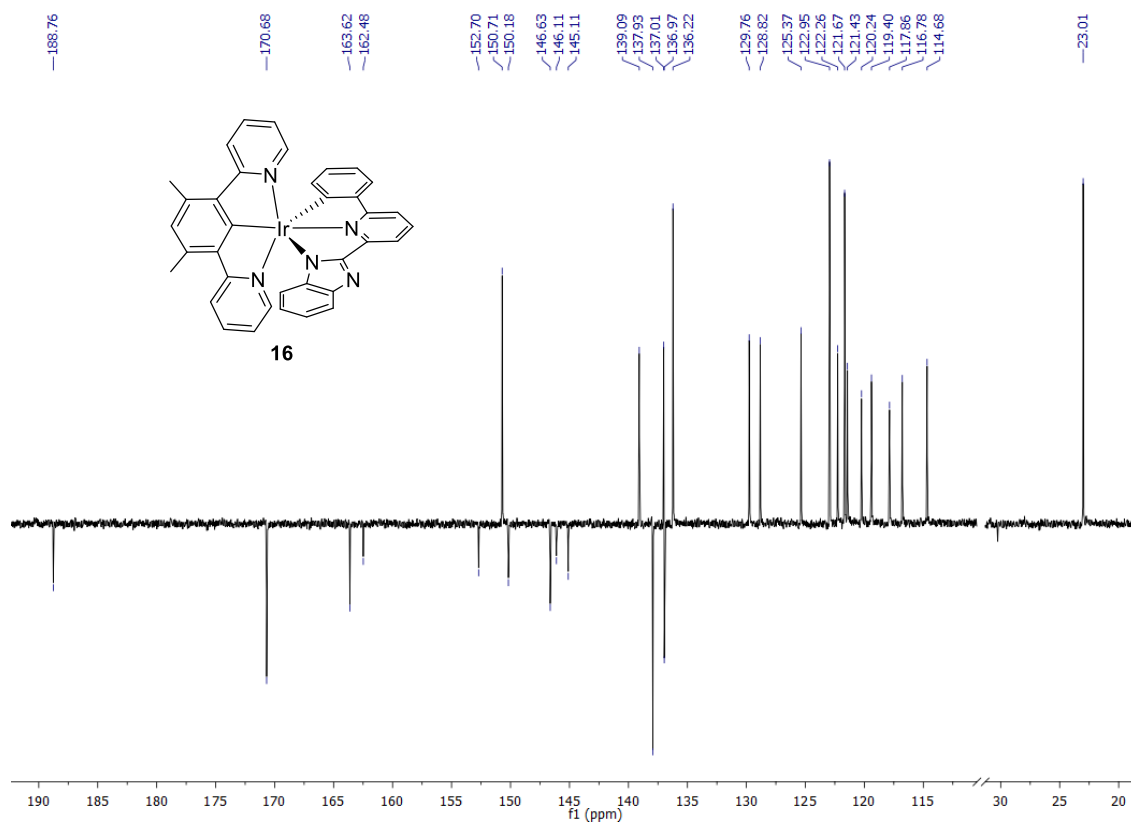


Figura AI.70. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **16**.

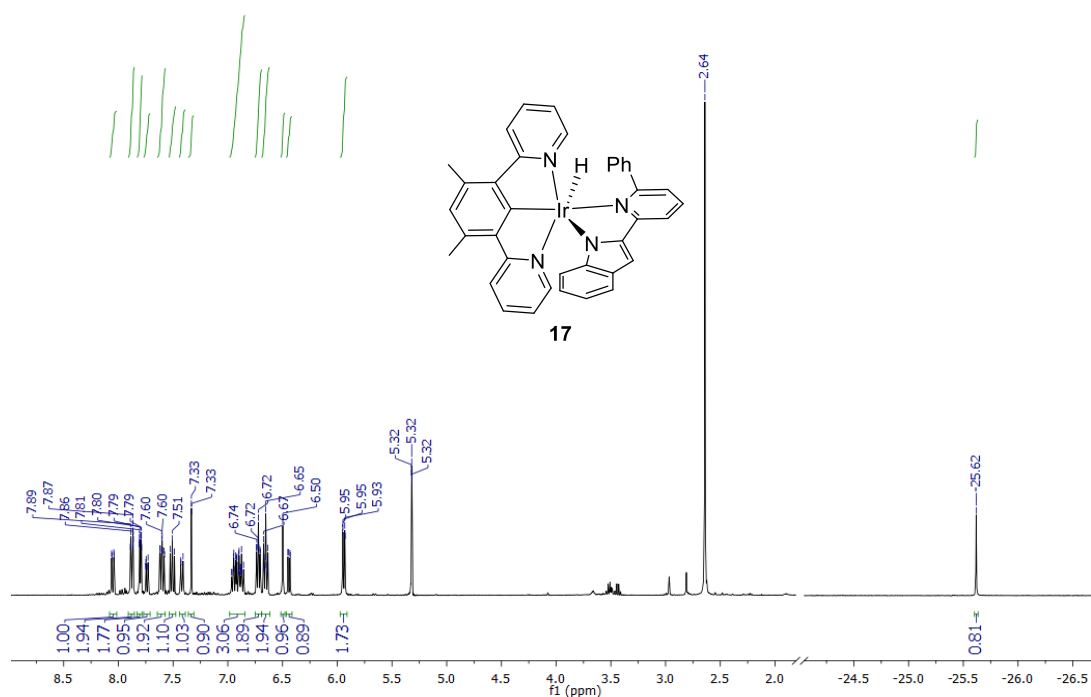


Figura AI.71. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **17**.

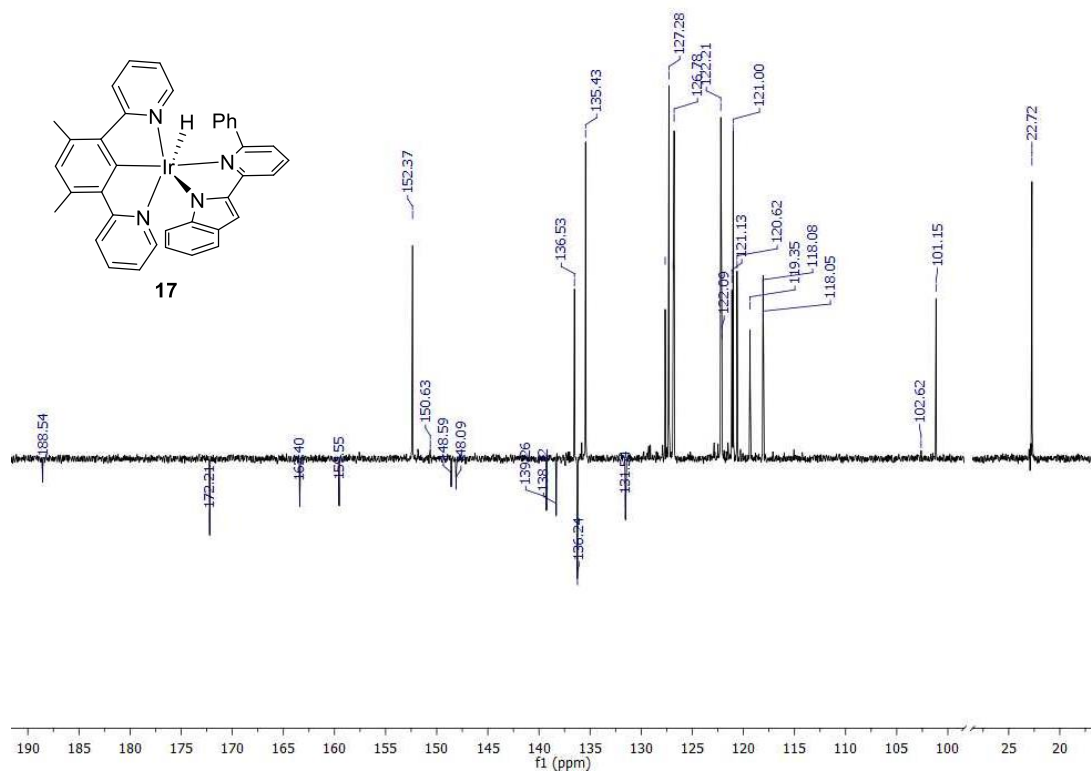


Figura AI.72. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **17**.

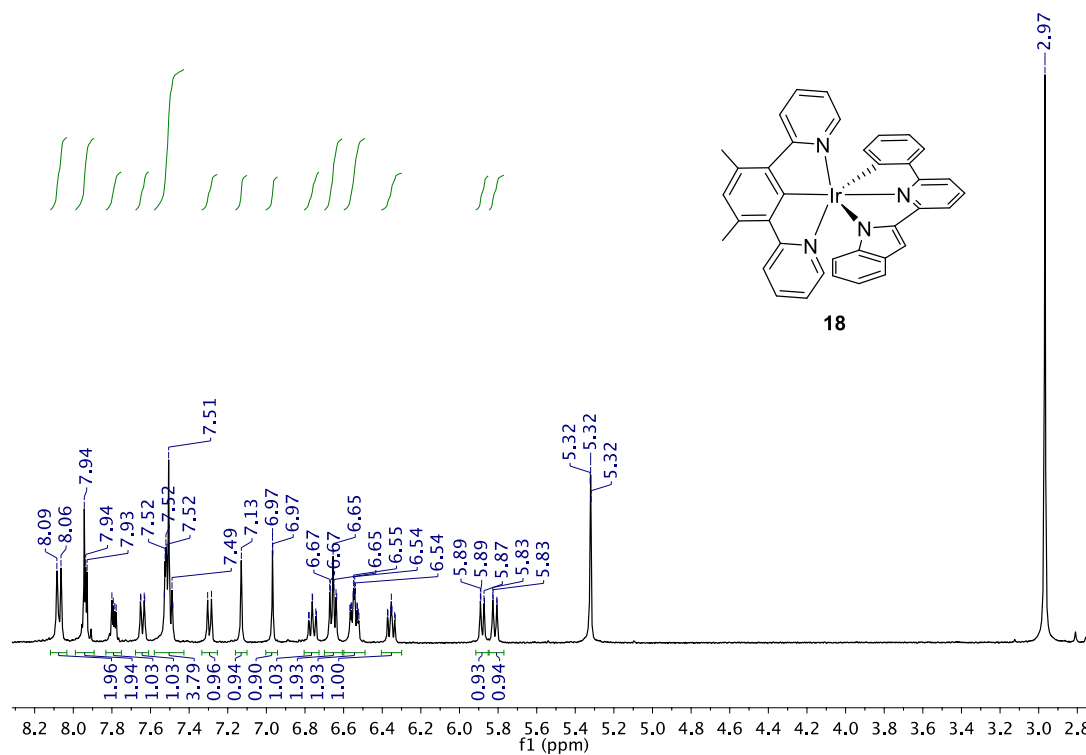


Figura AI.73. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **18**.

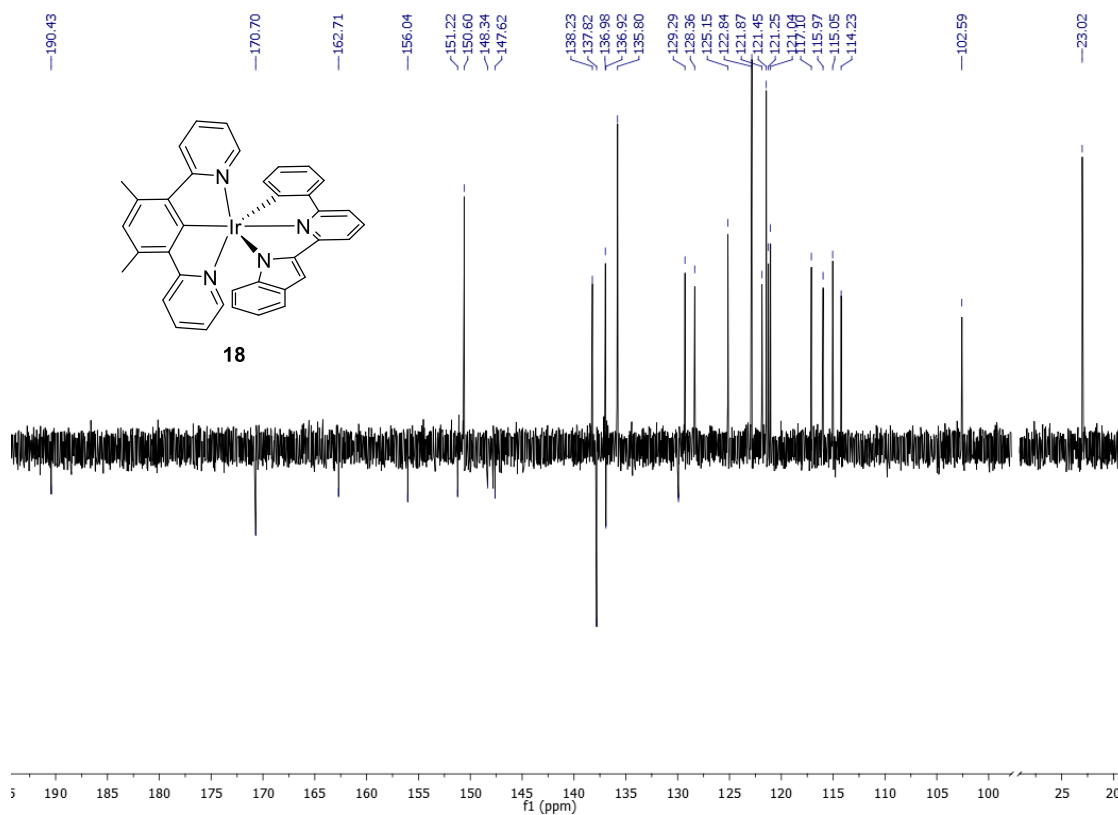


Figura AI.74. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **18**.

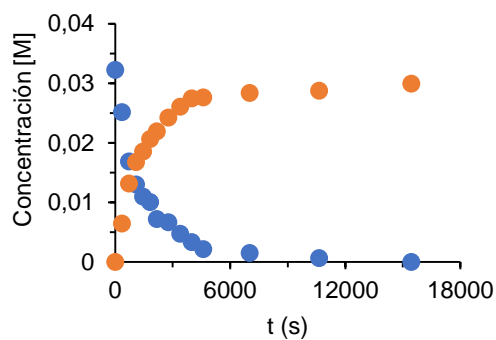
Anexo II

Estudios Cinéticos y Espectros RMN de los Complejos 20–29, 37 y 38

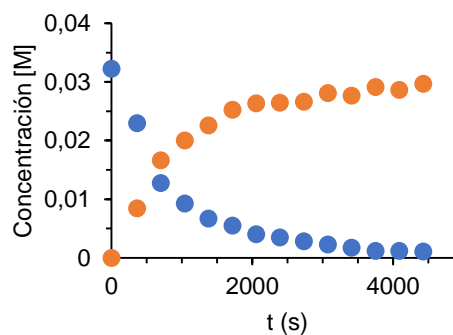
AII.1. Estudios cinéticos

Estudio cinético de la transformación de 21 en 23

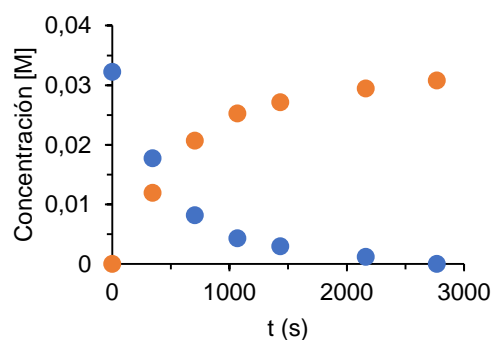
363 K



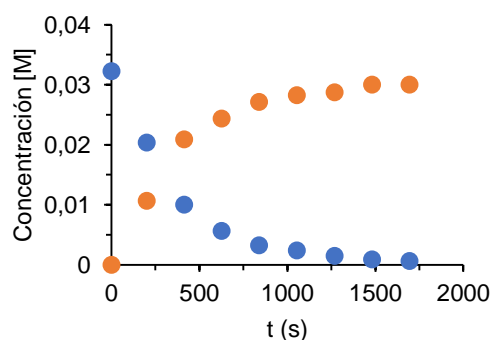
368 K



373 K



378 K



388 K

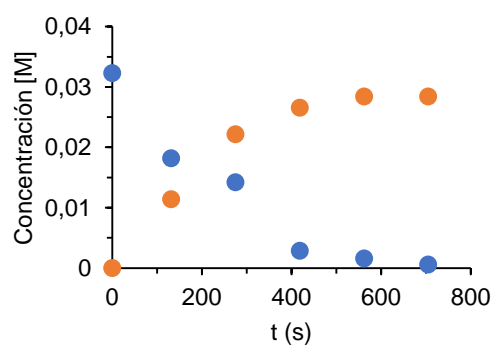


Figura AII.1. Gráficas de concentración *versus* tiempo de la transformación de **21** (círculos azules) en **23** (círculos naranjas), en tolueno, a diferentes temperaturas.

Estudio cinético de la deshidrogenación de ácido fórmico promovida por 29

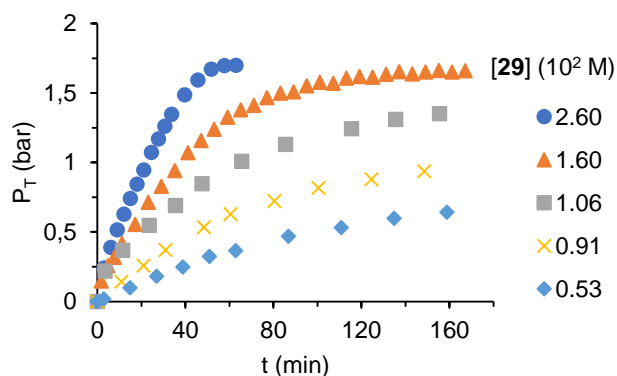


Figura AII.2. Representación de la evolución de gas ($H_2 + CO_2$) para la deshidrogenación catalítica de ácido fórmico en tolueno, a 363 K, a diferentes concentraciones de catalizador (**29**). $[HCO_2H]_0 = 0.53$ M.

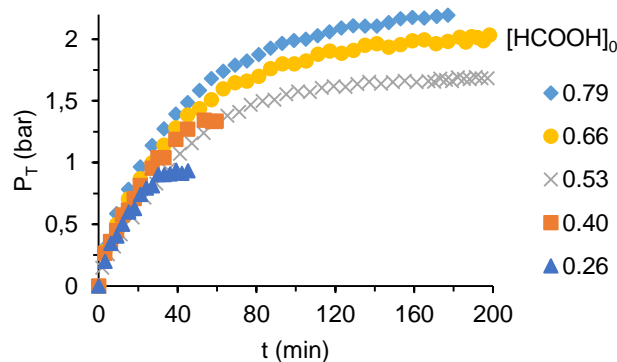


Figura AII.3. Representación de la evolución de gas ($H_2 + CO_2$) para la deshidrogenación catalítica de ácido fórmico en tolueno, a 363 K, a diferentes concentraciones iniciales de ácido fórmico. $[29] = 1.60 \times 10^{-2}$ M.

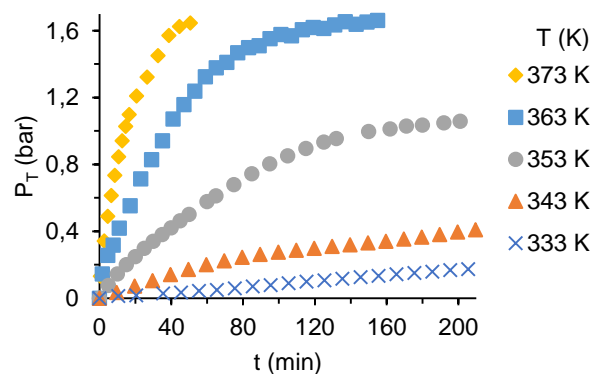


Figura AII.4. Representación de la evolución de gas ($H_2 + CO_2$) para la deshidrogenación catalítica de ácido fórmico en tolueno, a diferentes temperaturas. $[29] = 1.60 \times 10^{-2}$ M. $[HCO_2H]_0 = 0.53$ M.

AII.2. Energías de las estructuras optimizadas del ciclo catalítico para la deshidrogenación de ácido fórmico promovida por 29

Compuesto	Suma de las energías libres electrónica y térmica (Hartree/Molécula)
29	-3721.834906
30t	-3721.831803
TS _{30t-31t}	-3721.821241
31t	-3721.822058
TS _{31t-32t}	-3721.793983
32t	-3720.638289
33t	-3910.356925
TS _{33t-34t1}	-3910.355607
34t ₁	-3910.367644
34t ₂	-3910.361473
35t	-4100.077101
TS _{35t-36t}	-4100.043065
36t	-4100.059295
TS _{36t-29}	-4100.061034
CO ₂	-188.546526
H ₂	-1.172615
HCO ₂ H	-189.707236

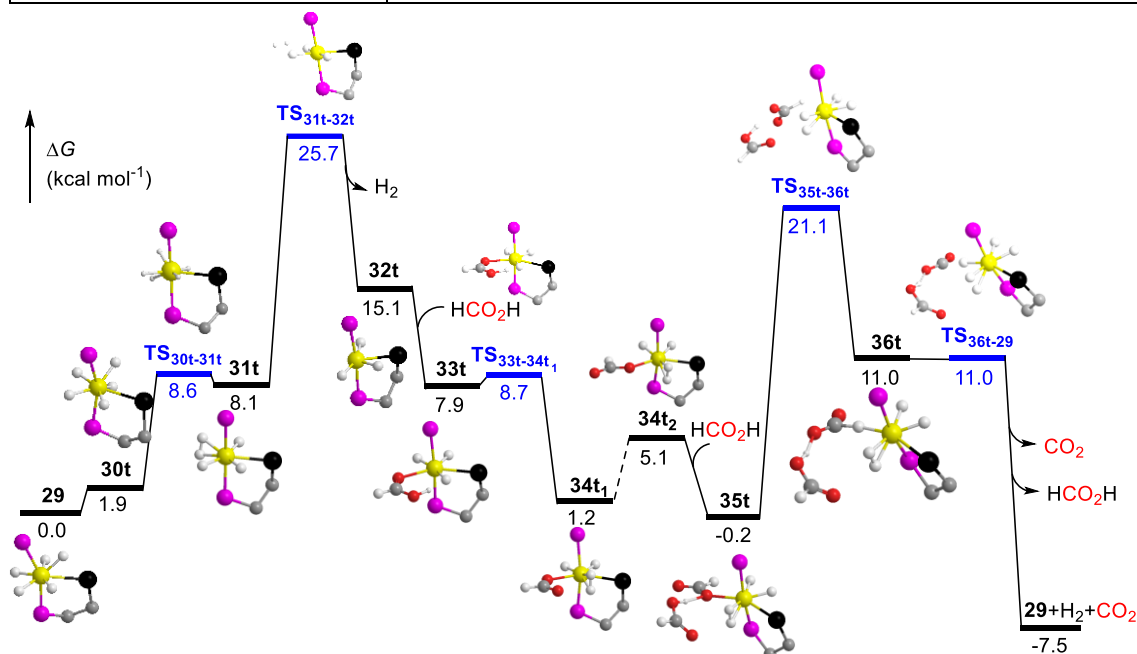


Figura AII.5. Perfil de energía DFT para la deshidrogenación de ácido fórmico catalizada por 29. Los átomos de Os, P, O y Ge están representados por esferas amarillas, rosas, rojas y negras, respectivamente. Los átomos de carbono (esferas grises) se han omitido por claridad (excepto para el ácido fórmico y el grupo etileno situado entre los átomos de Ge y P). Los átomos de hidrógeno (esferas blancas) se han omitido por claridad (excepto para los ligandos hidruro o dihidrógeno y el ácido fórmico).

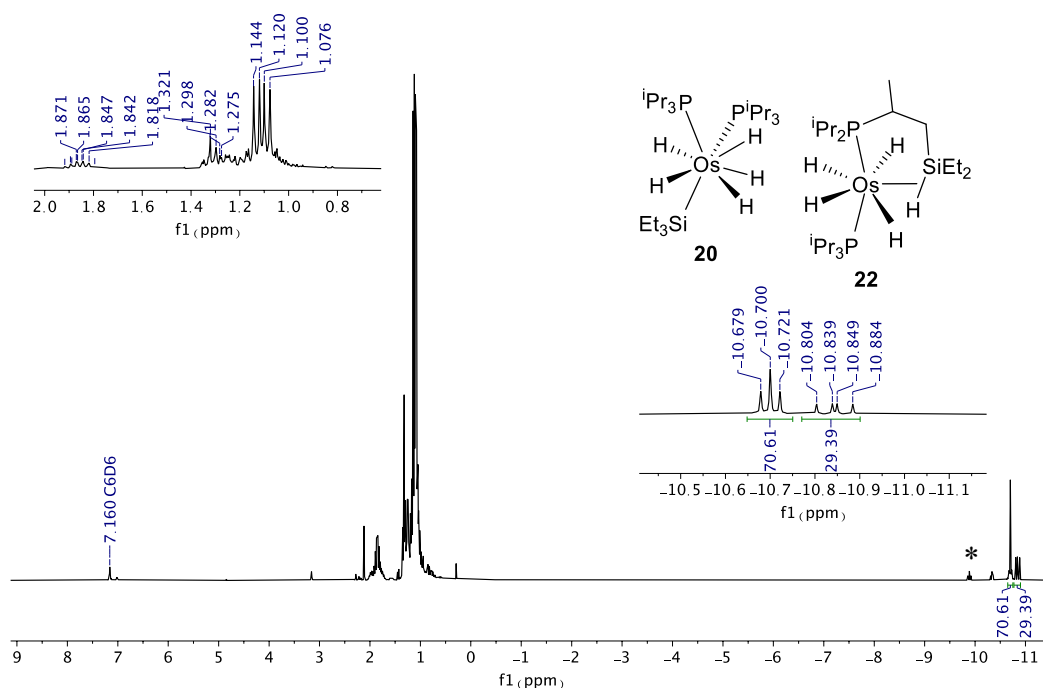
AII.3. Espectros RMN de los complejos **20–29**, **37** y **38**

Figura AII.6. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3SiH (después de calentar en *n*-octano a 65 °C durante 4 h): Formación de **20** y **22** en una proporción molar 70:30. * $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**).

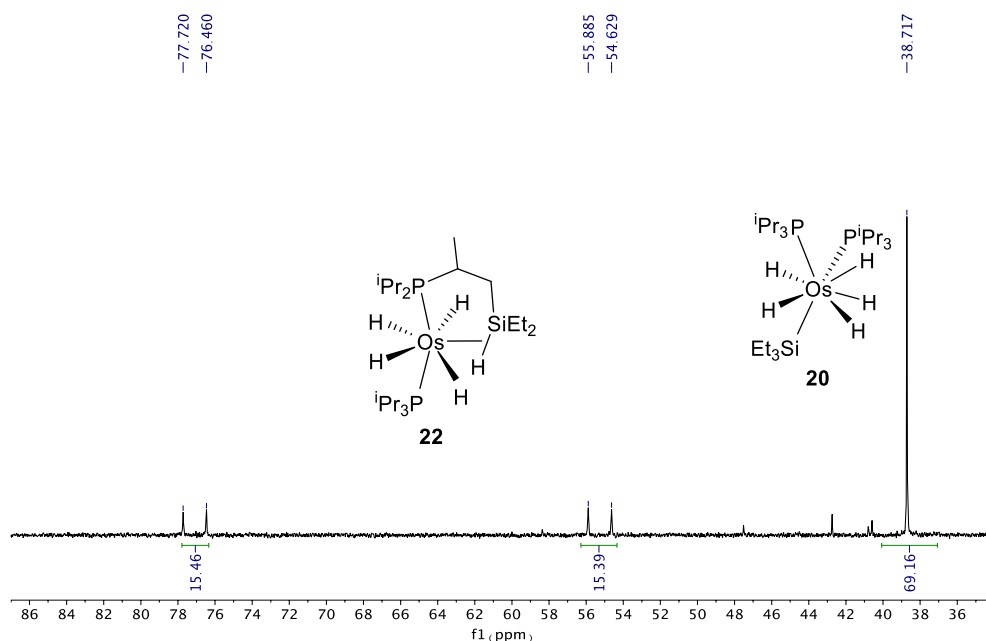


Figura AII.7. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3SiH (después de calentar en *n*-octano a 65 °C durante 4 h): Formación de **20** y **22** en una proporción molar 70:30.

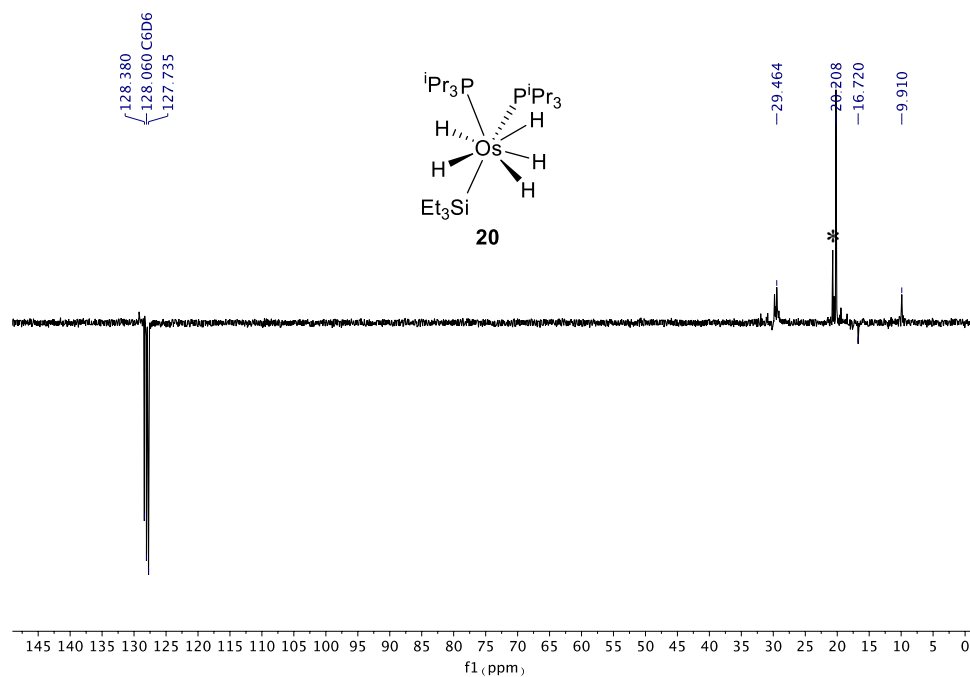


Figura AII.8. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3SiH (después de calentar en *n*-octano a 65 °C durante 4 h): Formación de **20** y **22** en una proporción molar 70:30. * Complejo **22**.

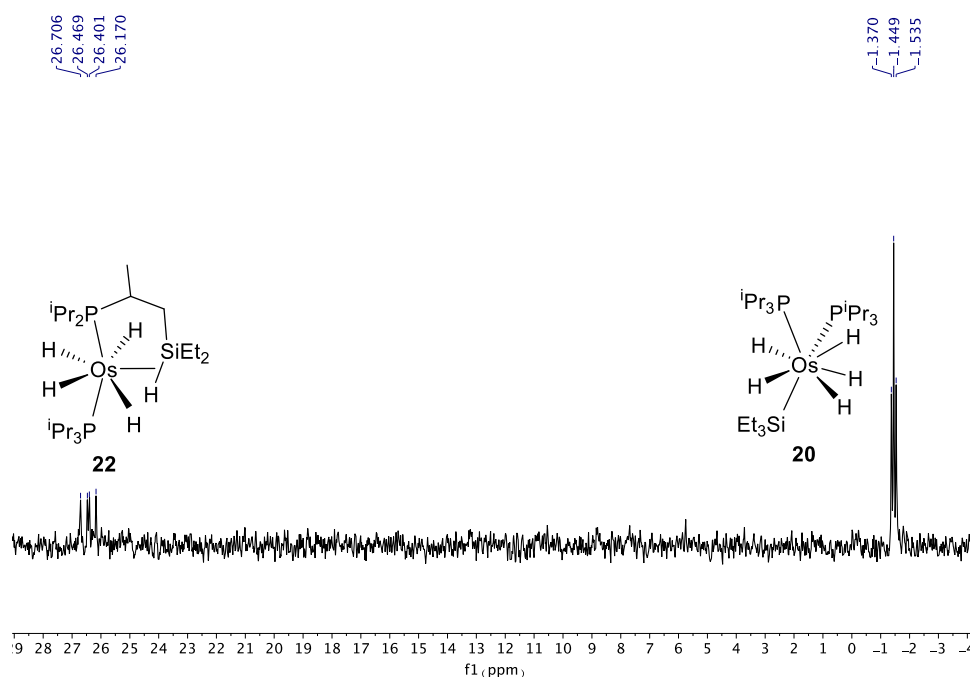


Figura AII.9. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3SiH (después de calentar en *n*-octano a 65 °C durante 4 h): Formación de **20** y **22** en una proporción molar 70:30.

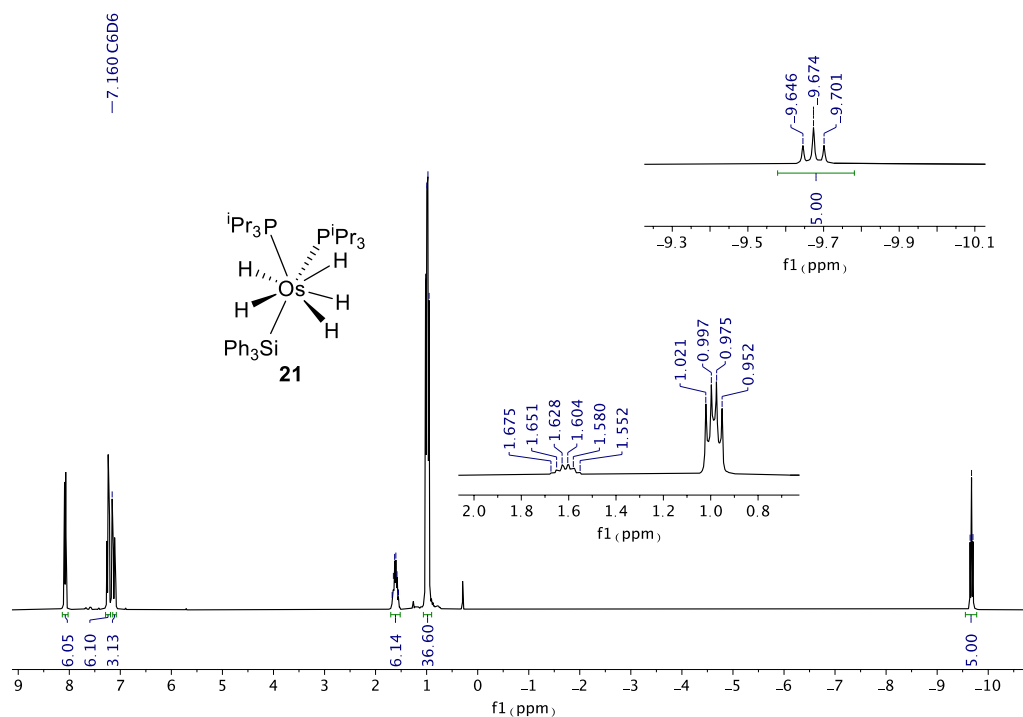


Figura AII.10. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **21**.

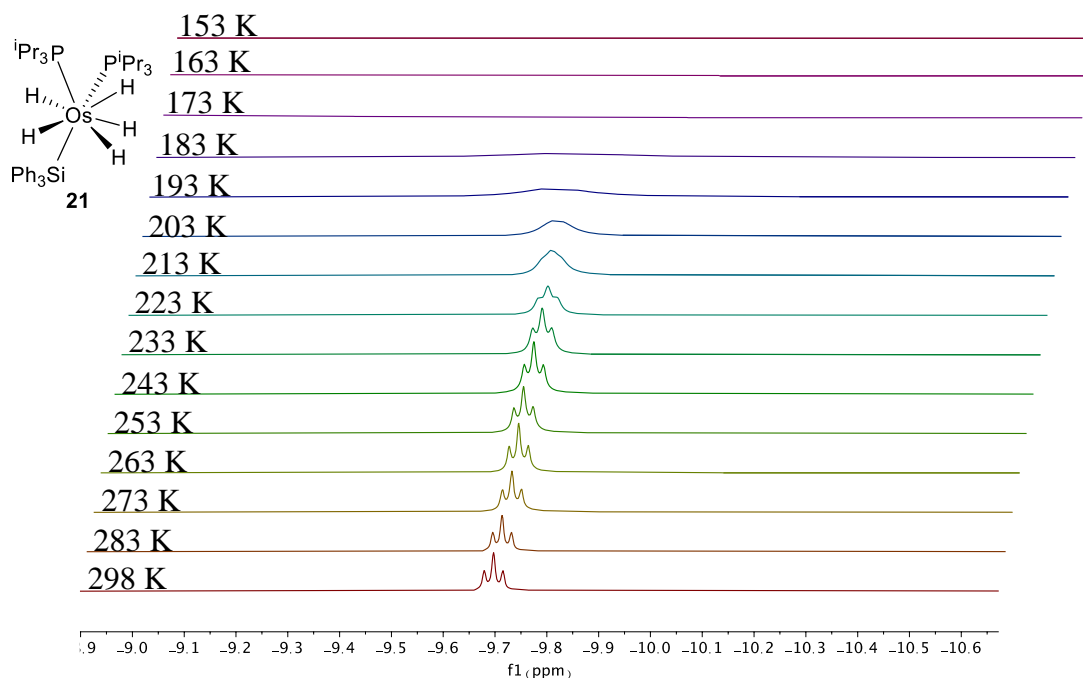


Figura AII.11. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (500.12 MHz, metilciclohexano- d_{14}) del complejo **21** entre 298 y 153 K.

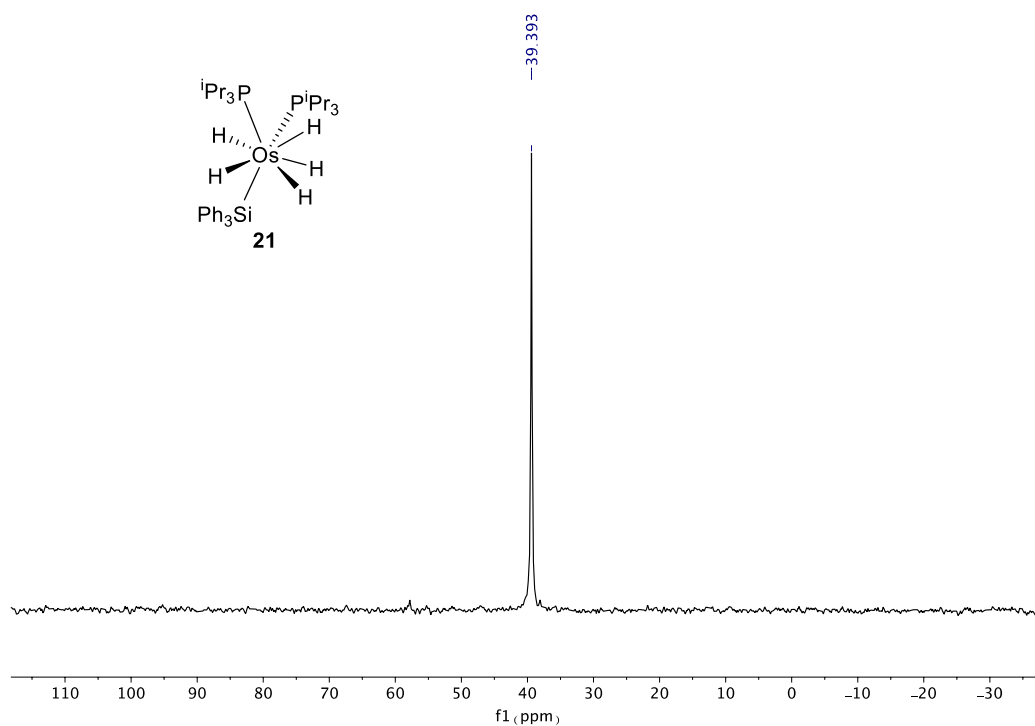


Figura AII.12. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **21**.

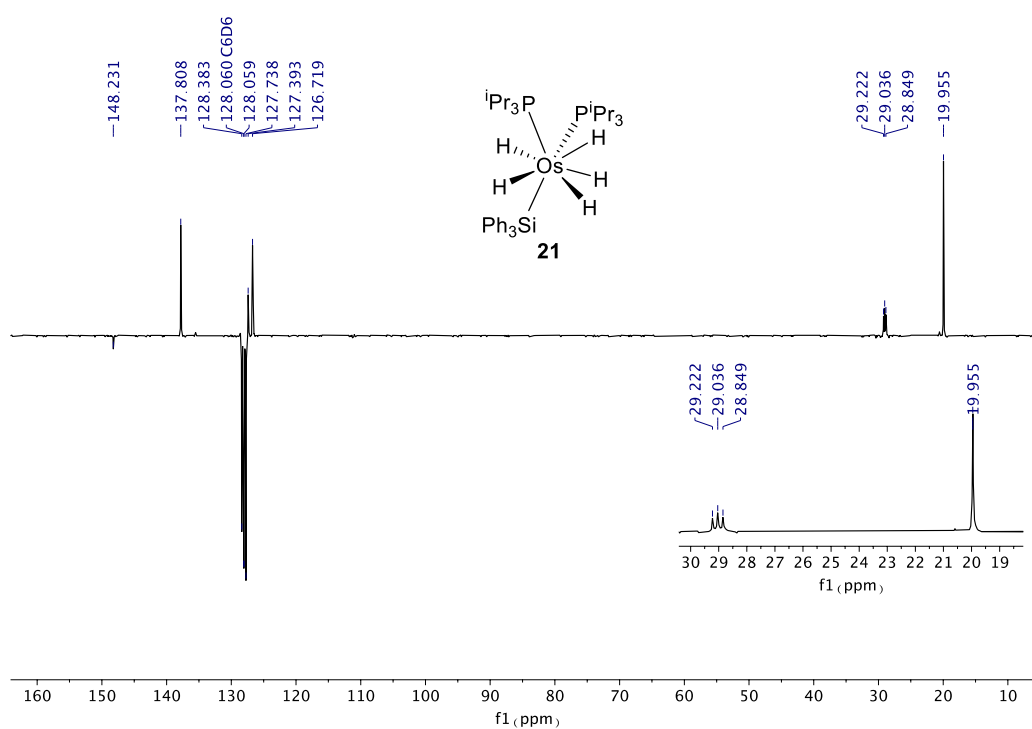


Figura AII.13. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **21**.

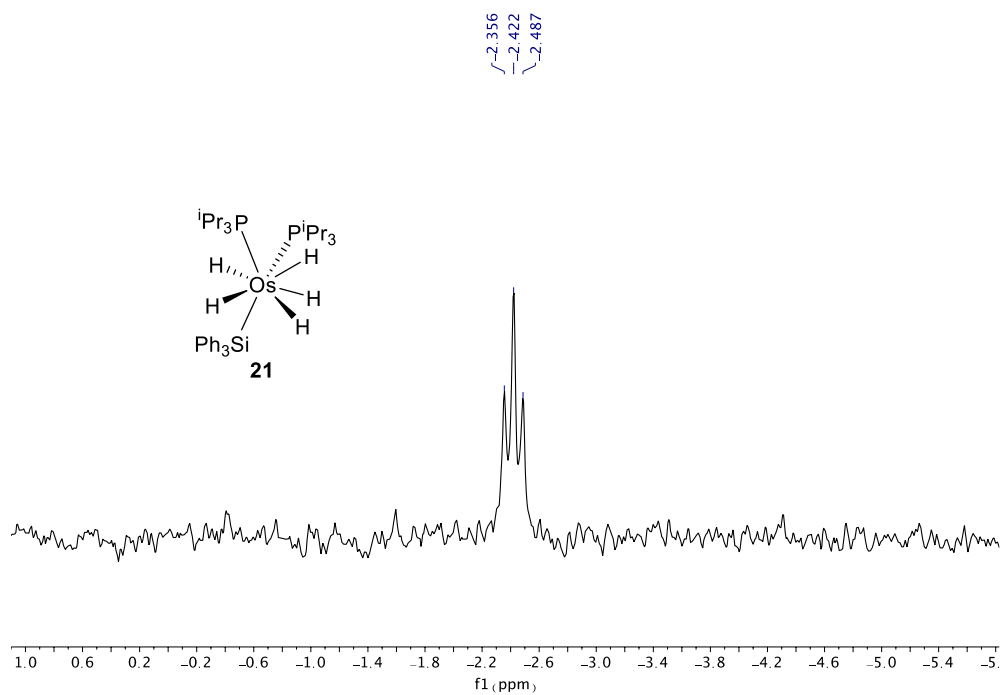


Figura AII.14. Espectro RMN de ²⁹Si{¹H} (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **21**.

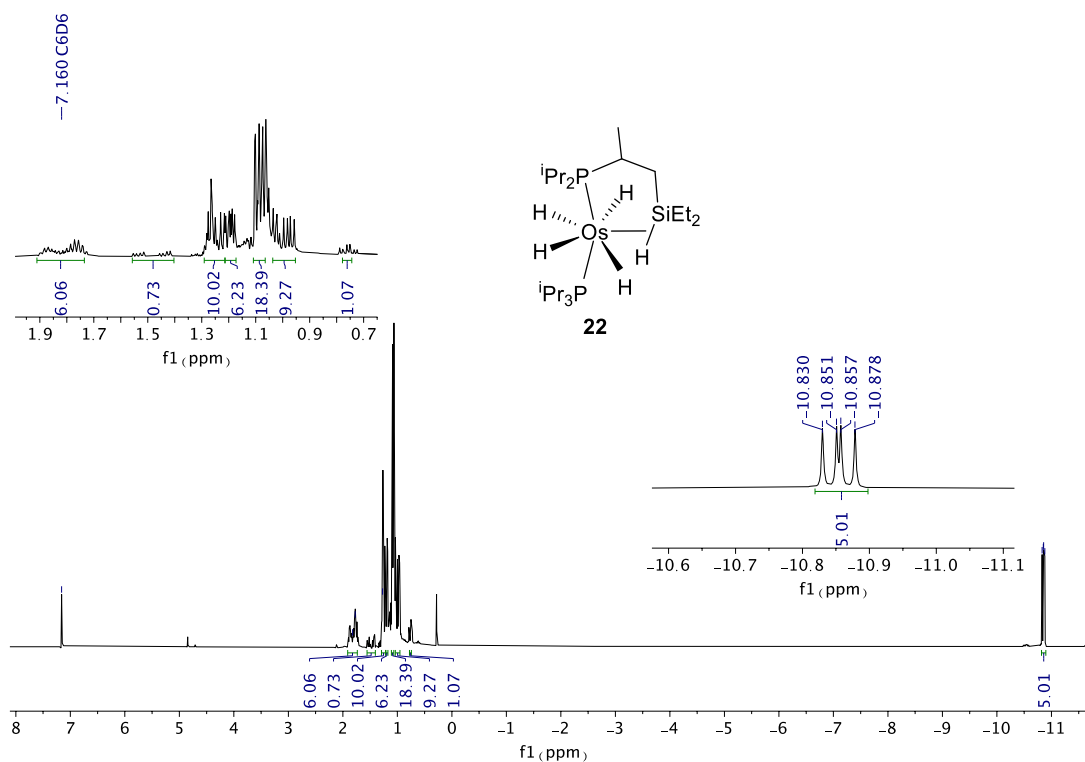


Figura AII.15. Espectro RMN de ¹H (500.12 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **22**.

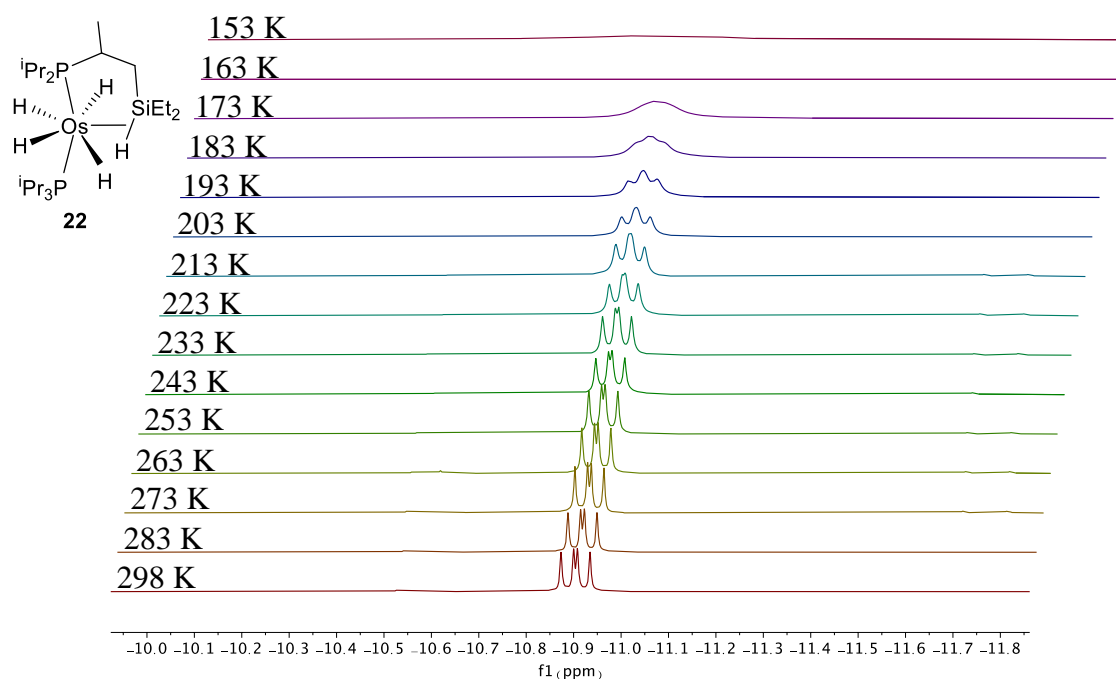


Figura AII.16. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, metilciclohexano- d_{14}) del complejo **22** entre 298 y 153 K.

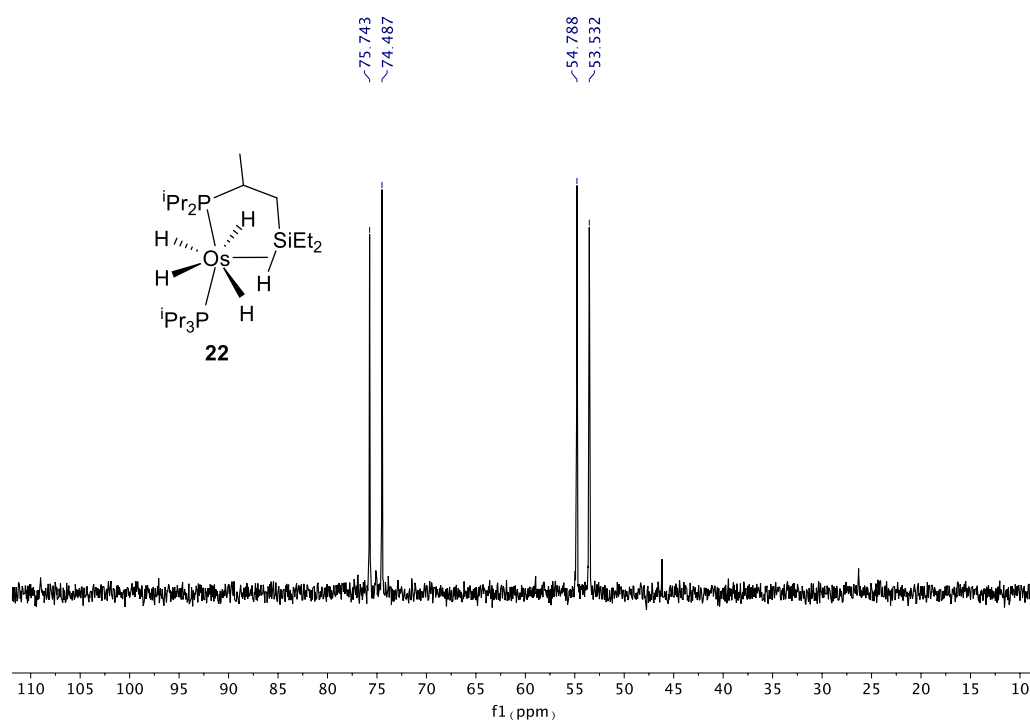


Figura AII.17. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **22**.

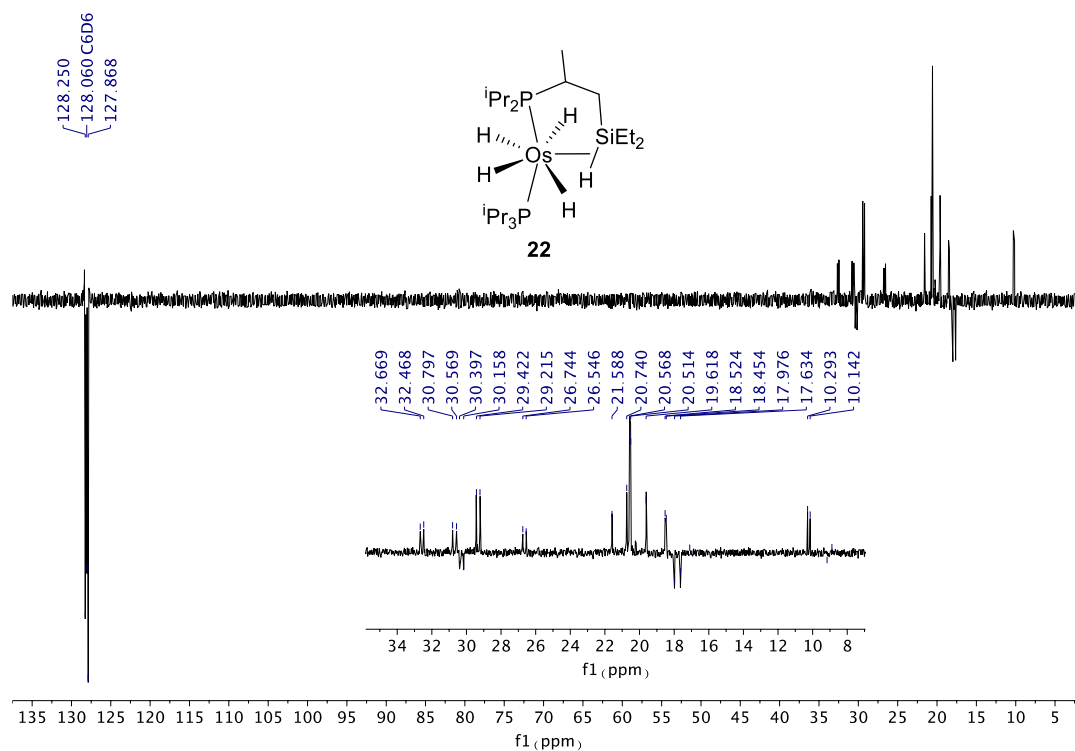


Figura AII.18. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **22**.

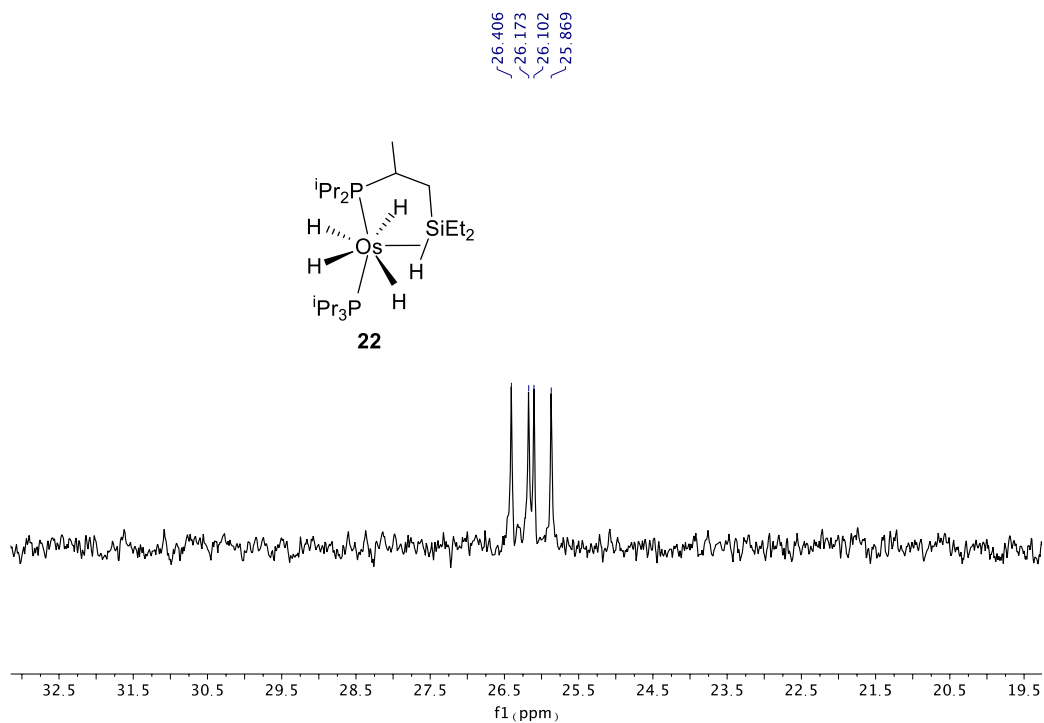


Figura AII.19. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **22**.

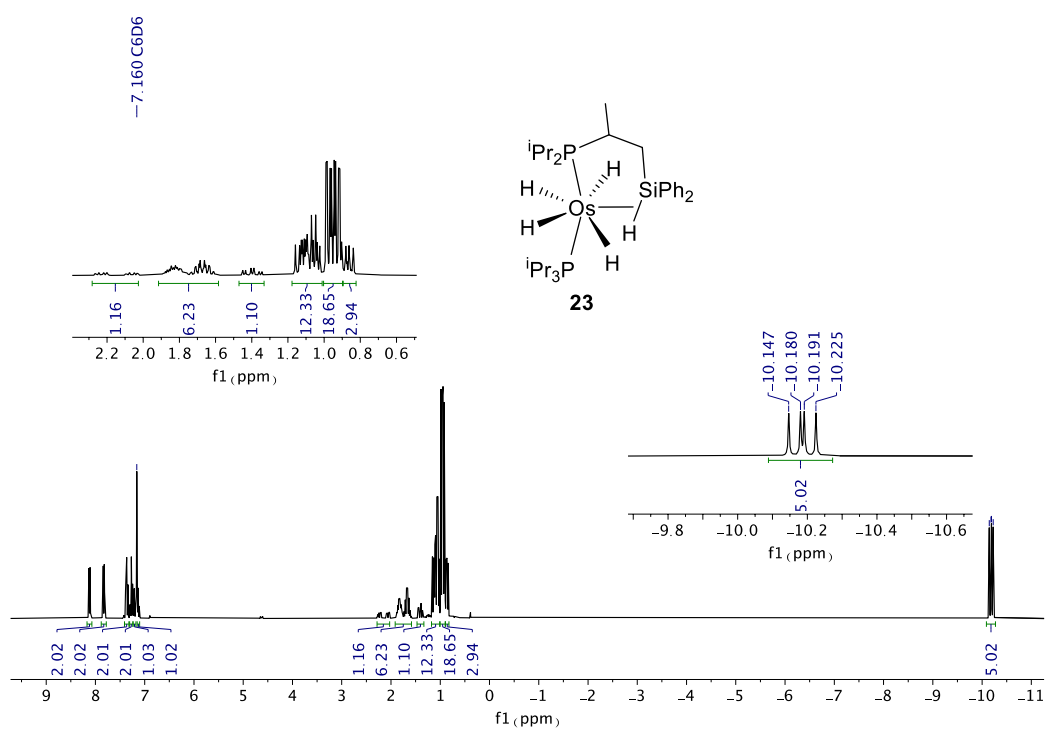


Figura AII.20. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **23**.

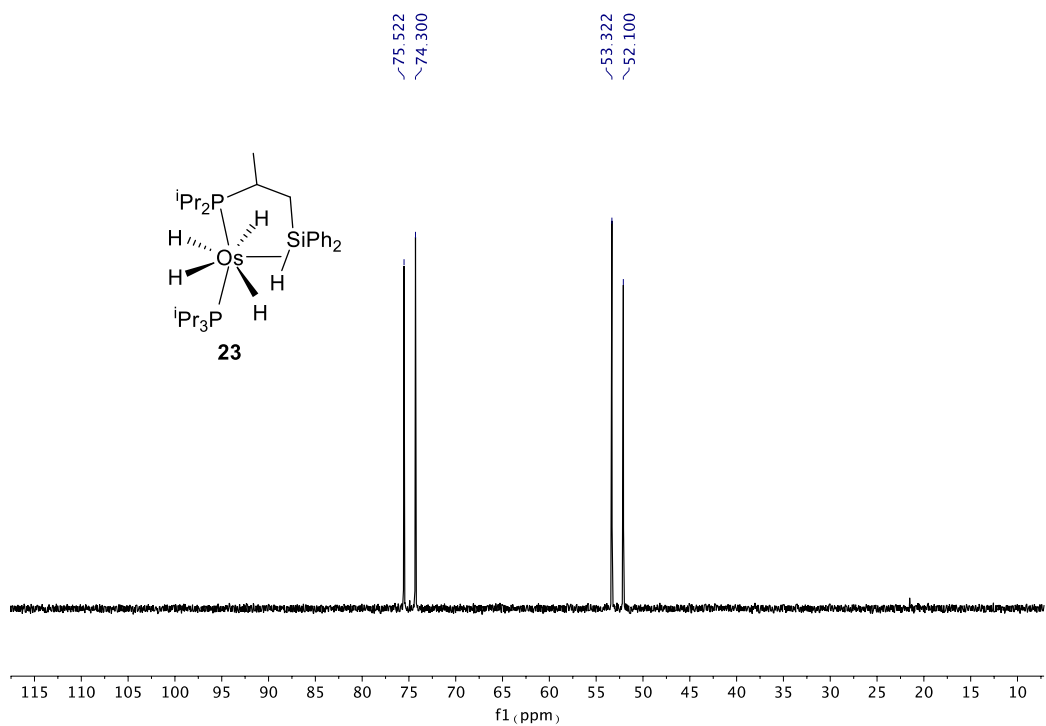


Figura AII.21. Espectro RMN de ³¹P{¹H} (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **23**.

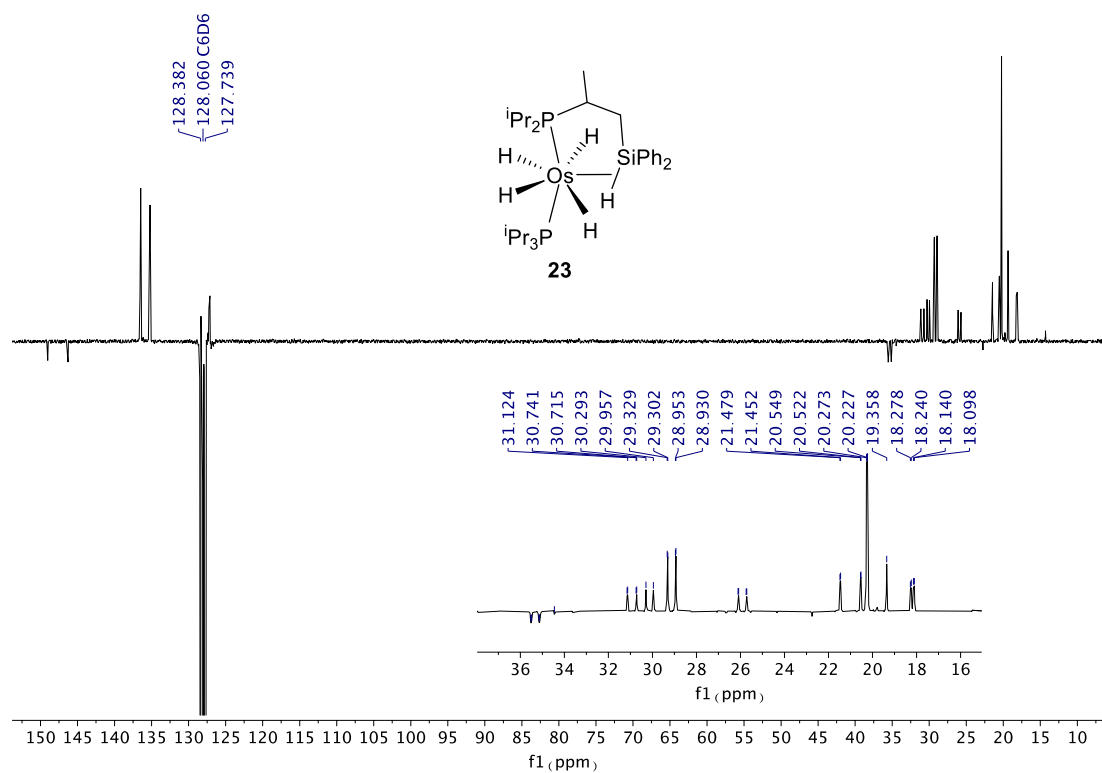


Figura AII.22. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **23**.

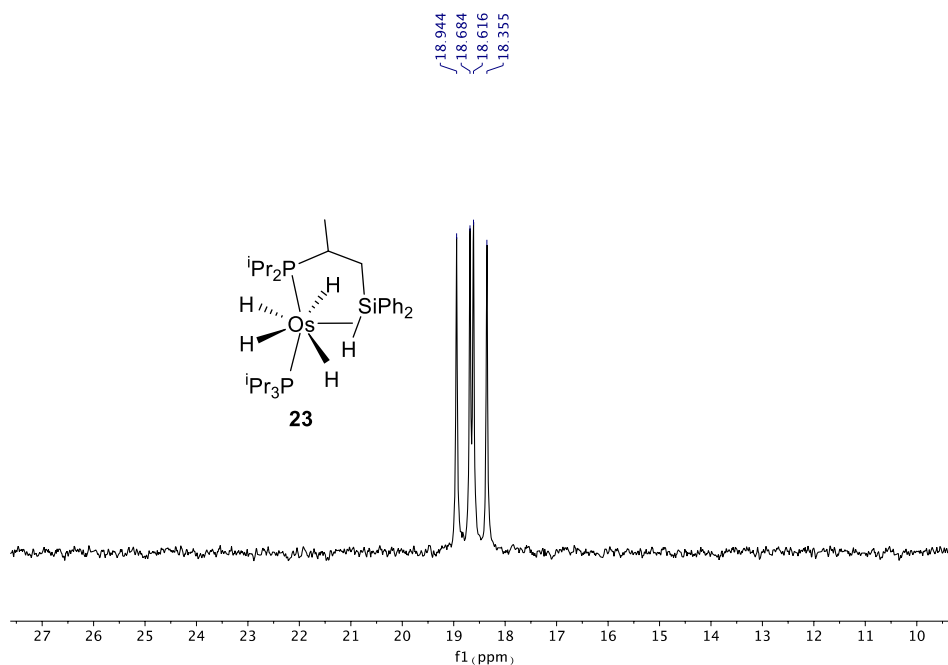


Figura AII.23. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **23**.

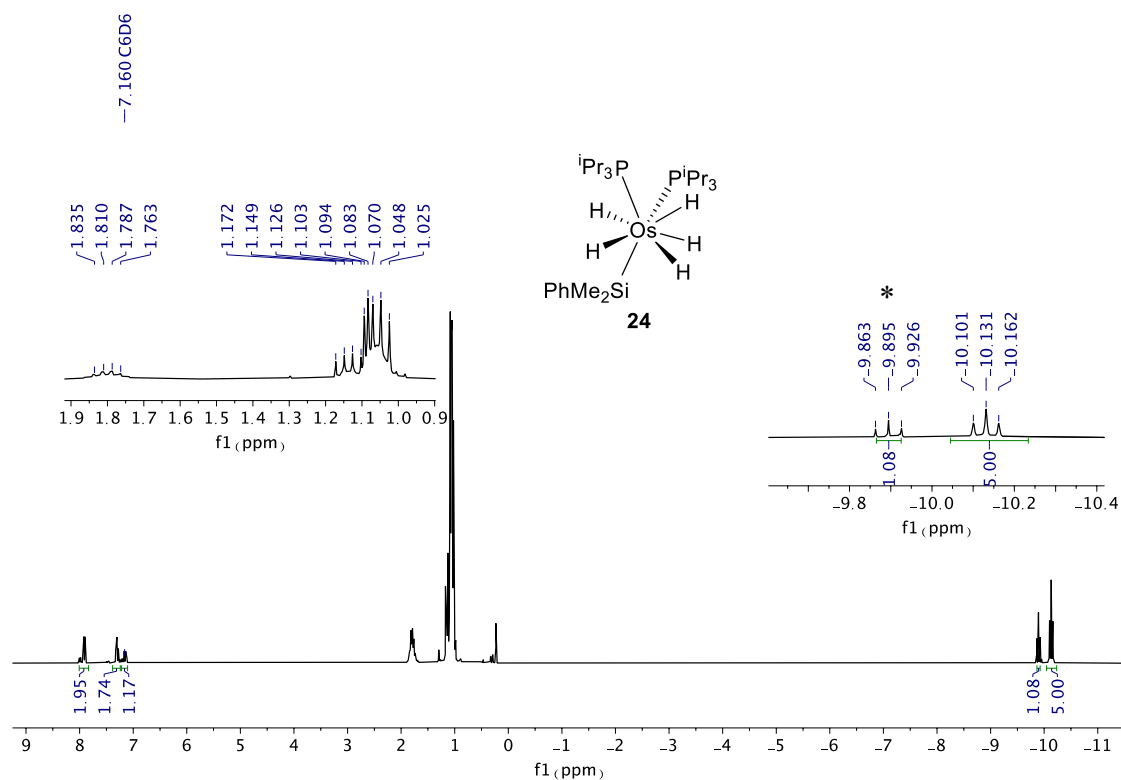


Figura AII.24. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **24**.
* $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**).

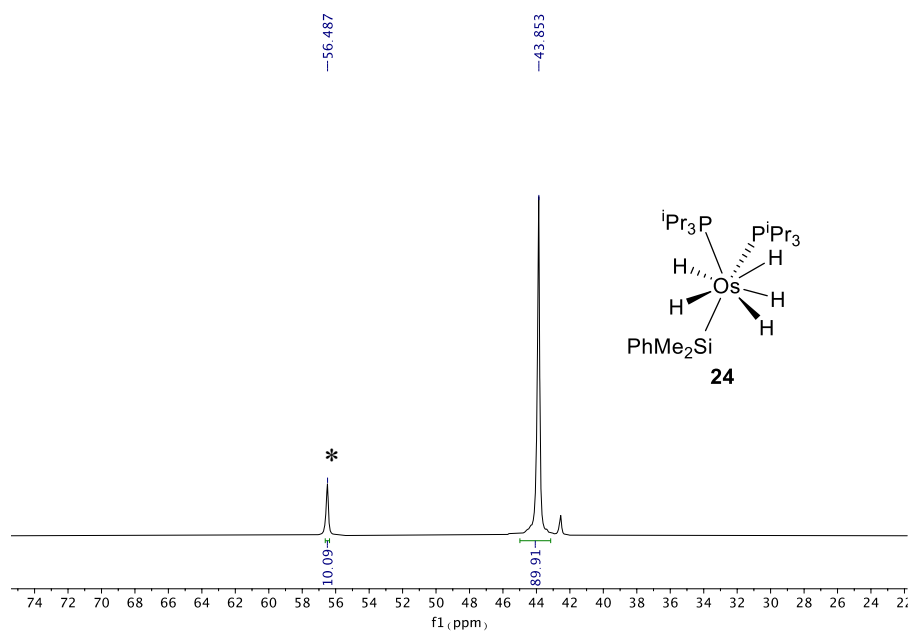


Figura AII.25. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **24**.
* $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**).

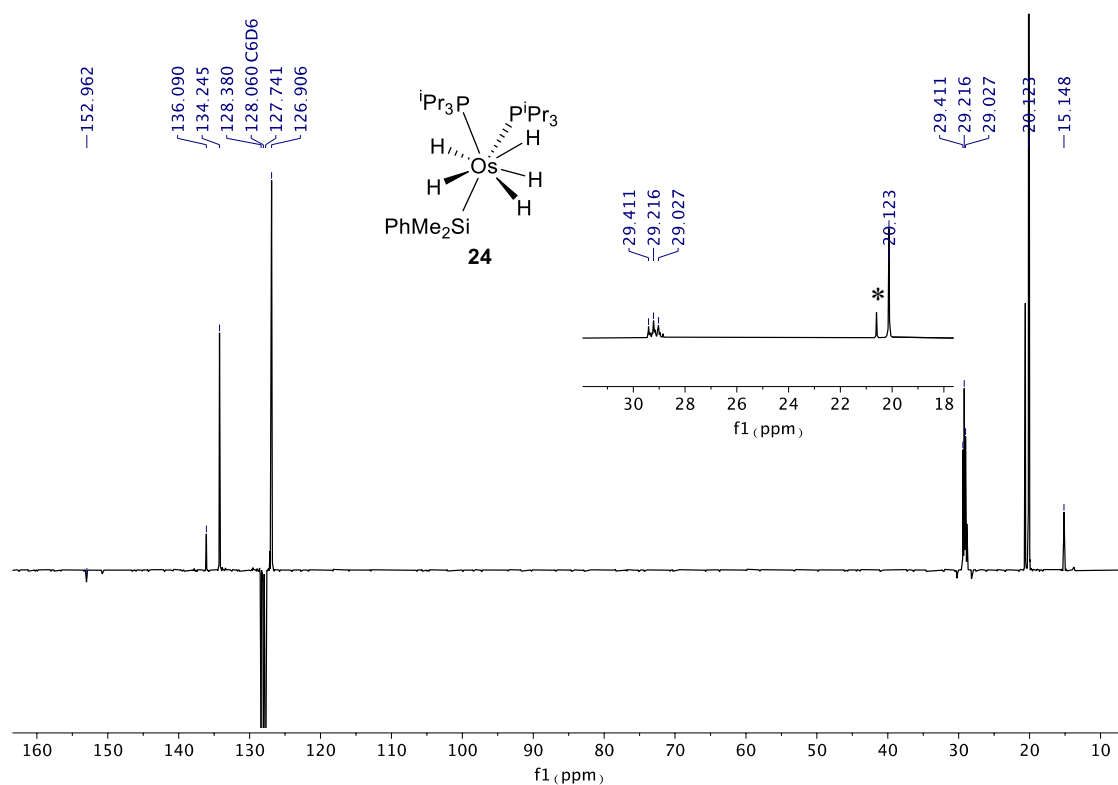


Figura AII.26. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **24**. * OsH₆(PⁱPr₃)₂ (**19**).

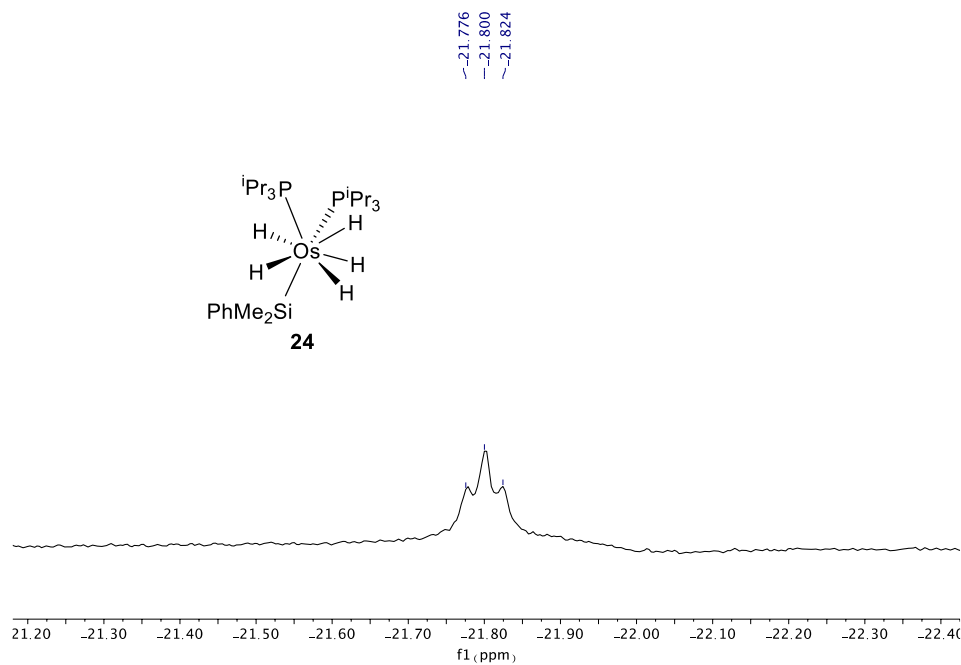


Figura AII.27. Espectro RMN de ²⁹Si{¹H} (59.63 MHz, C₆D₆, 308 K) del complejo **24**.

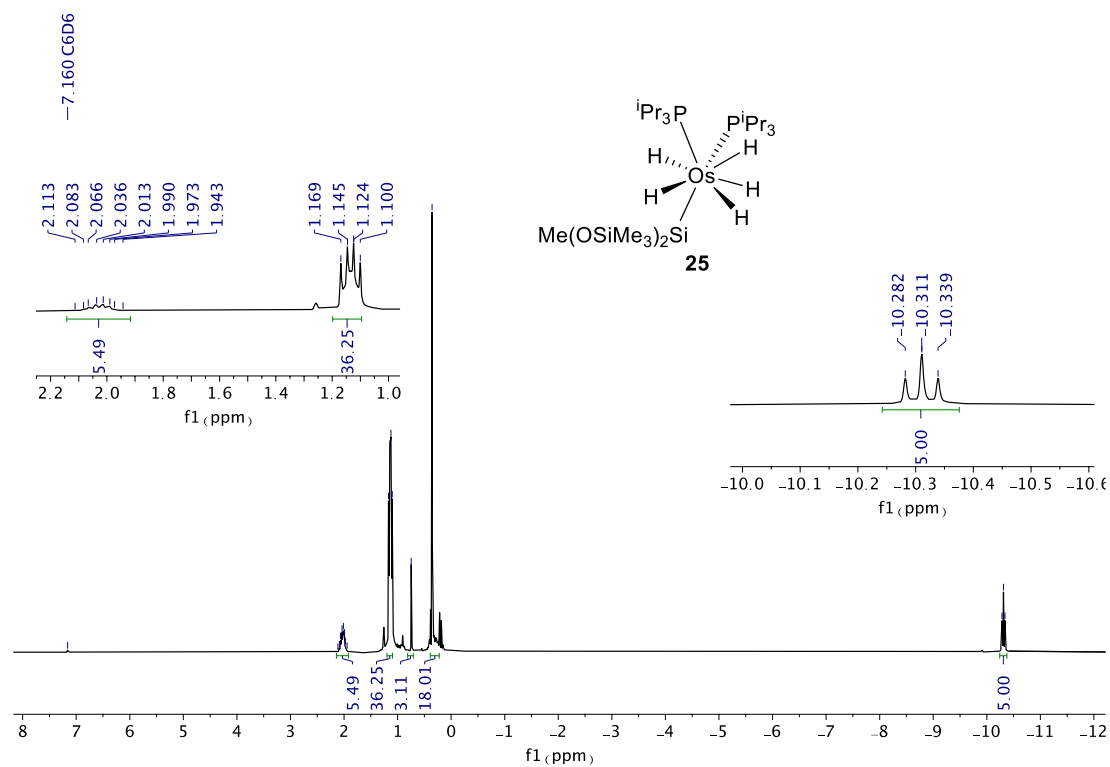


Figura AII.28. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

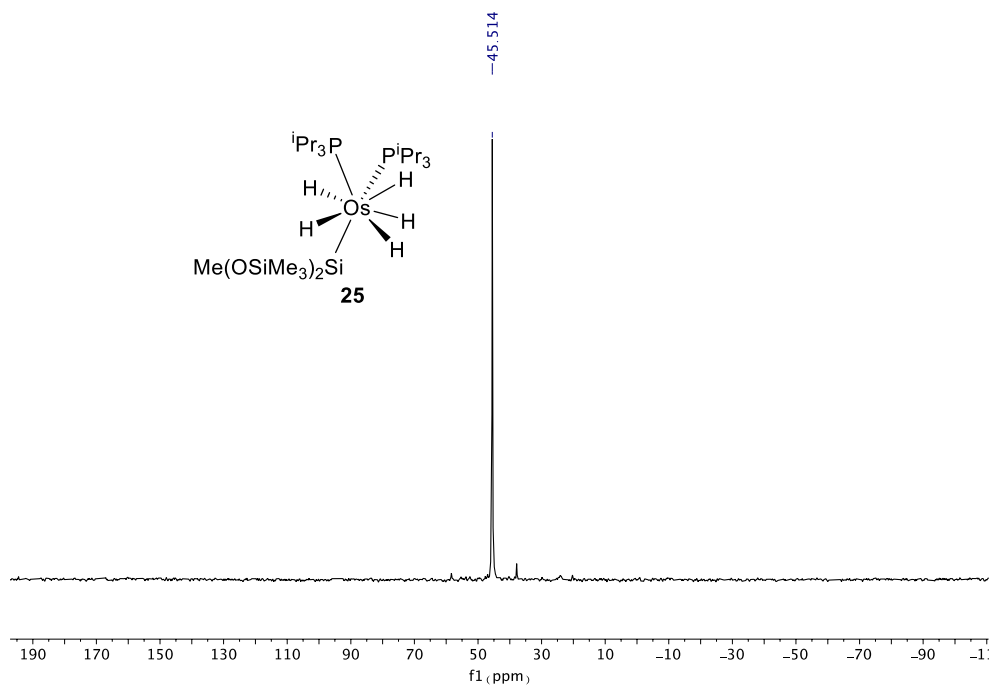


Figura AII.29. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

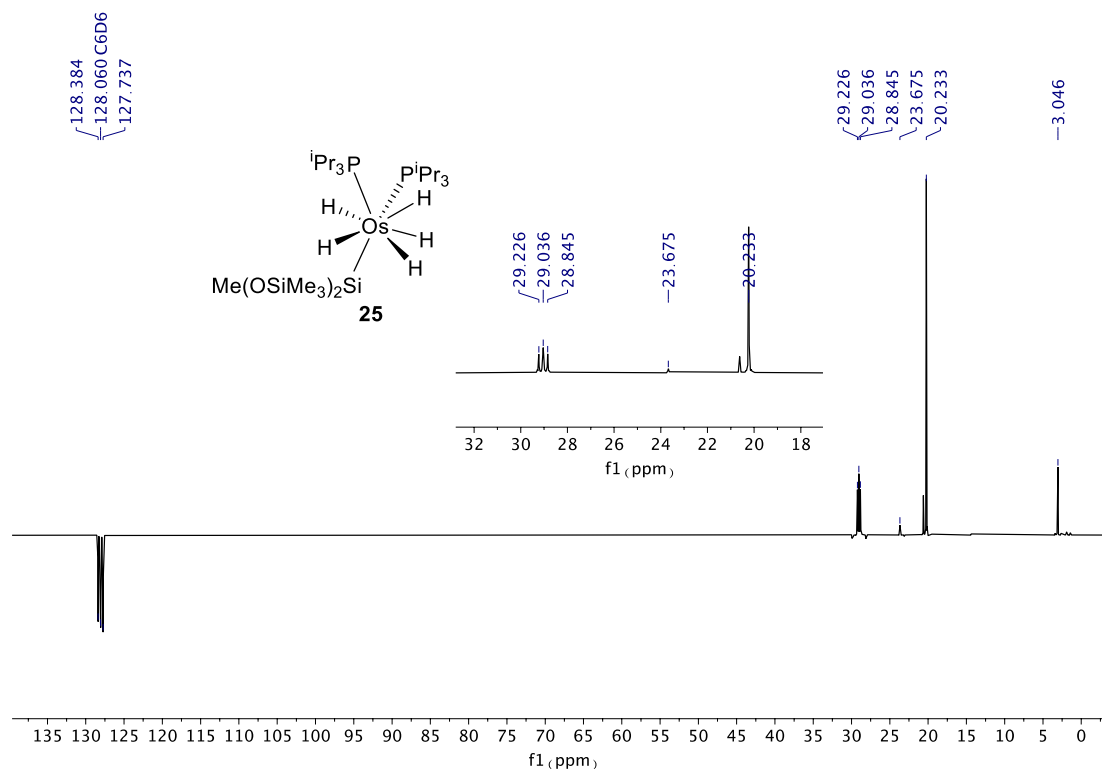


Figura AII.30. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **25**.

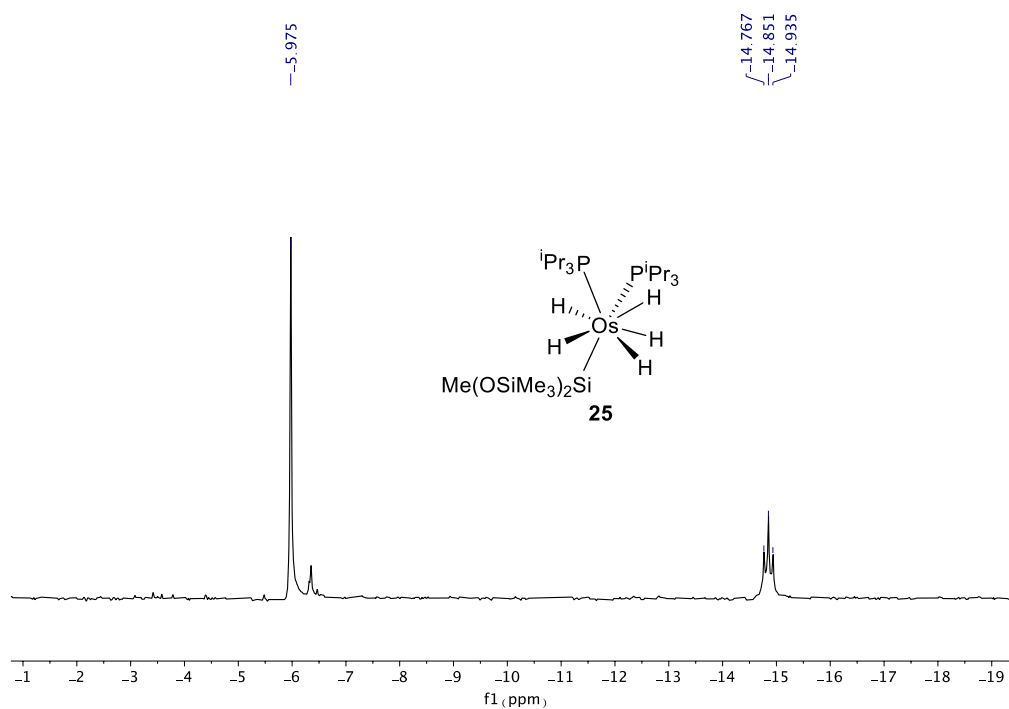


Figura AII.31. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **25**.

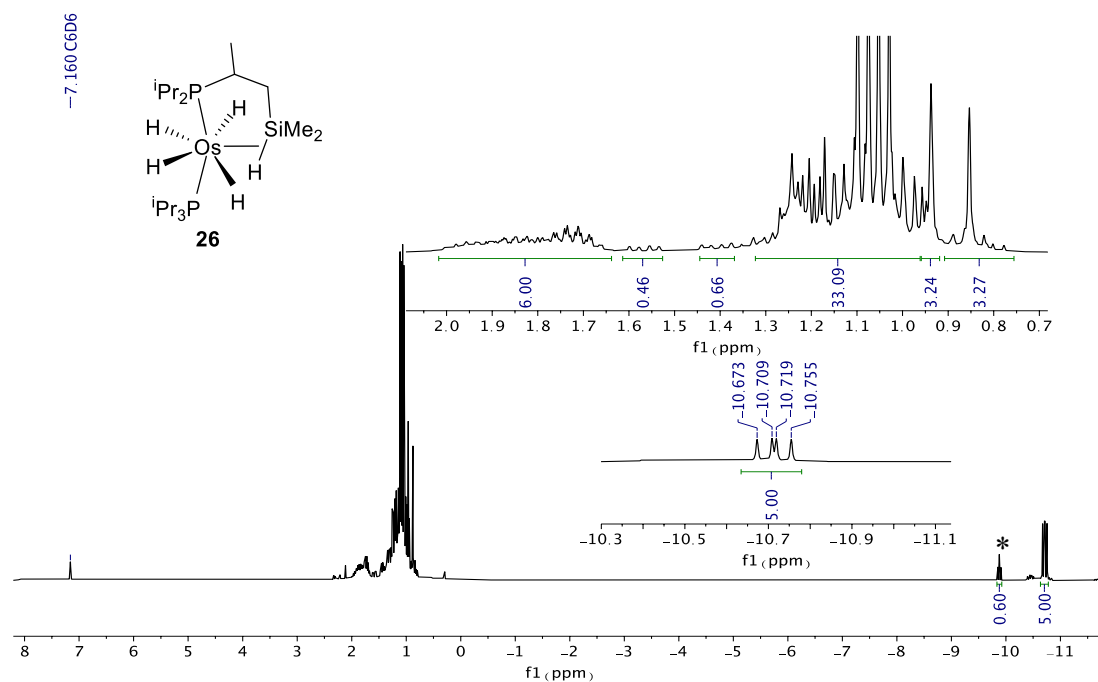


Figura AII.32. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.
* $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**).

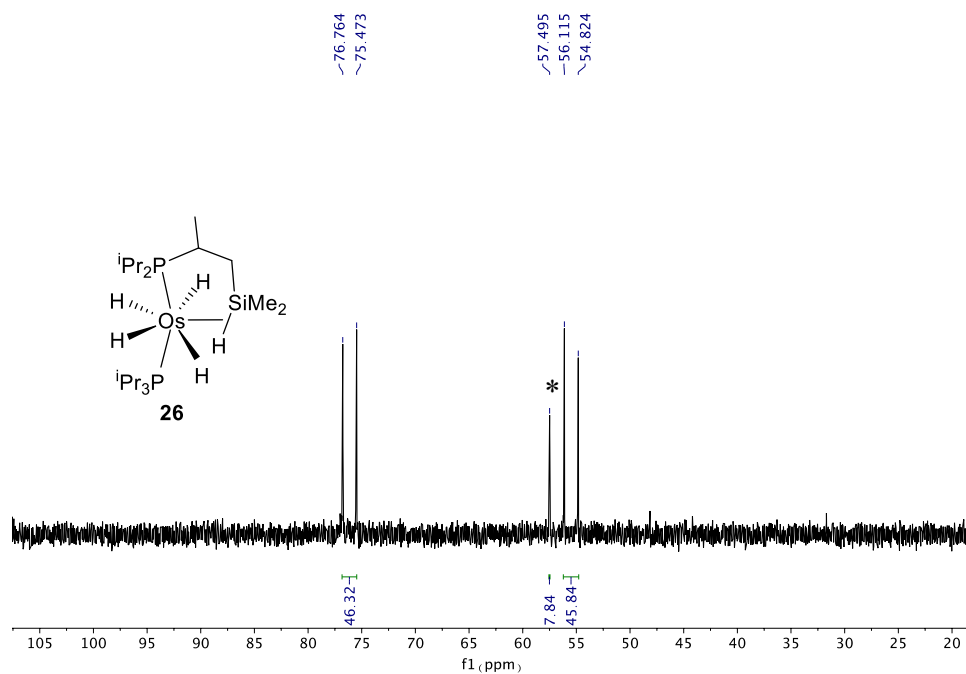


Figura AII.33. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.
* $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**).

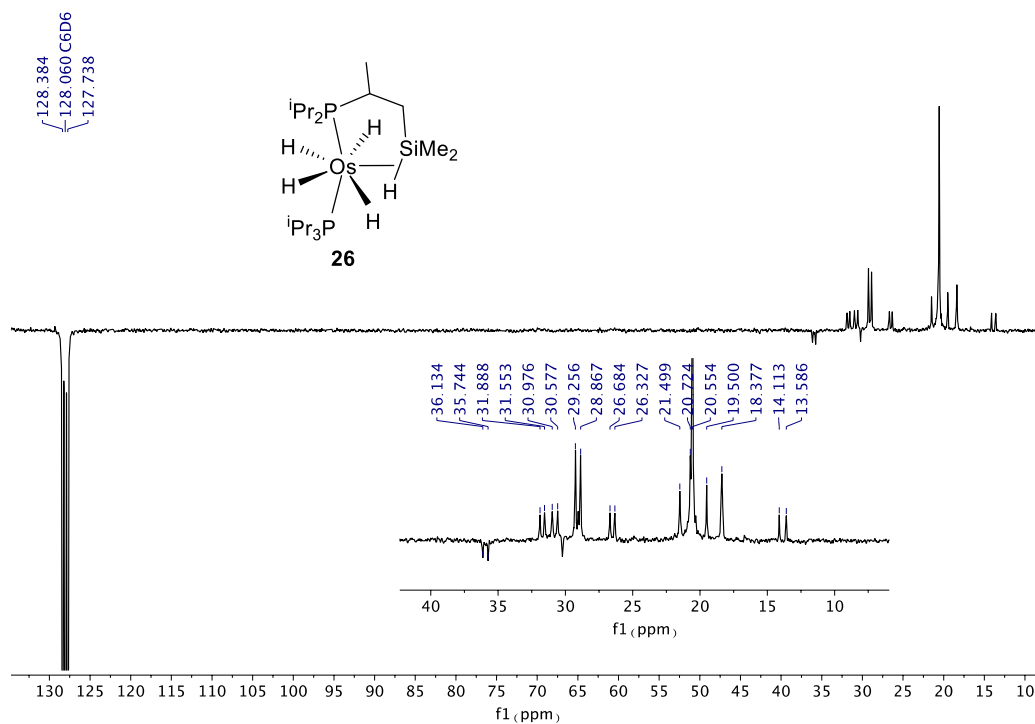


Figura AII.34. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

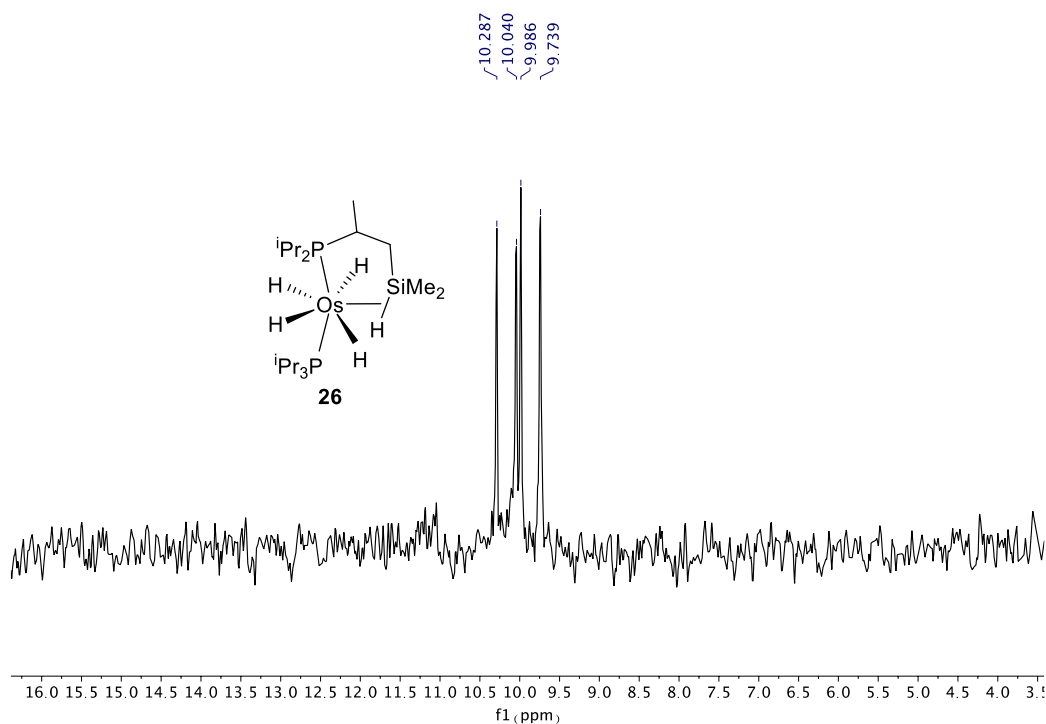


Figura AII.35. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **26**.

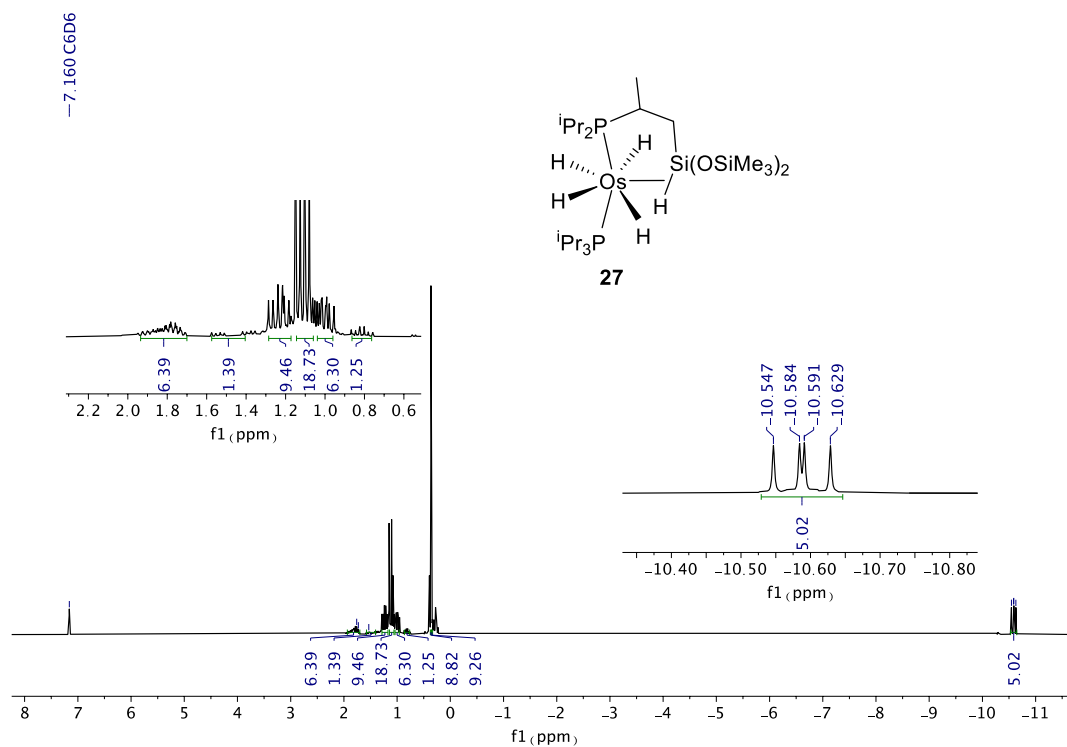


Figura AII.36. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K) del complejo **27**.

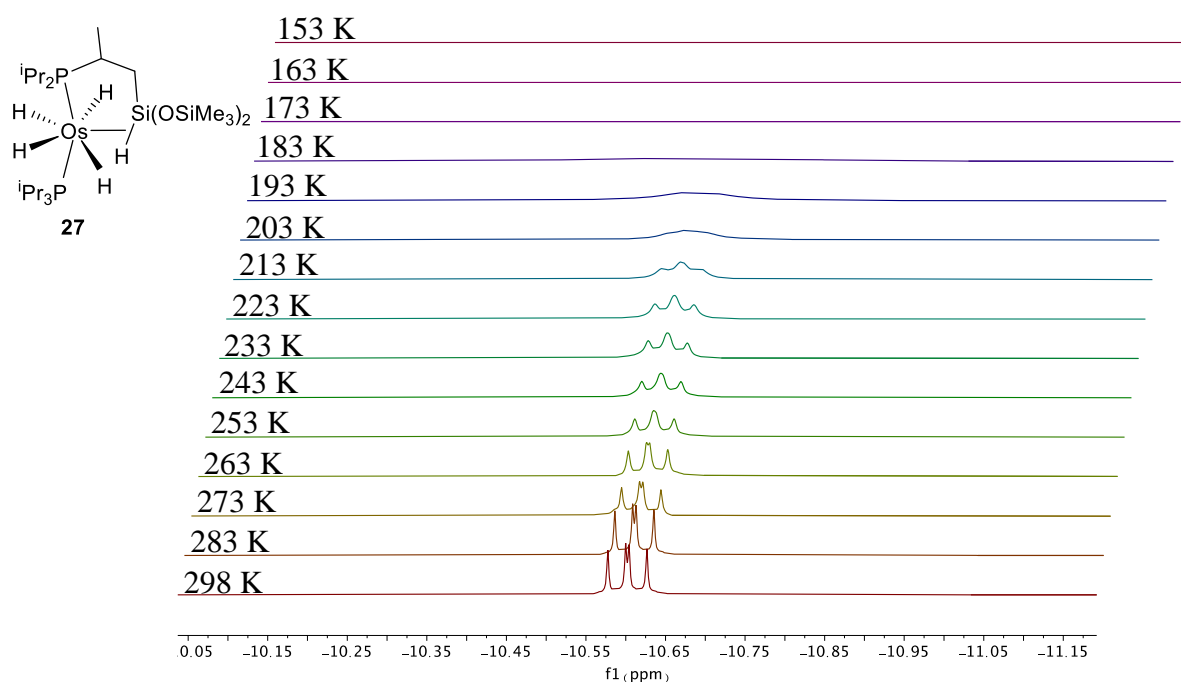


Figura AII.37. Región de campo alto del espectro RMN de ¹H (500.12 MHz, metilciclohexano-*d*₁₄) del complejo **27** entre 298 y 153 K.

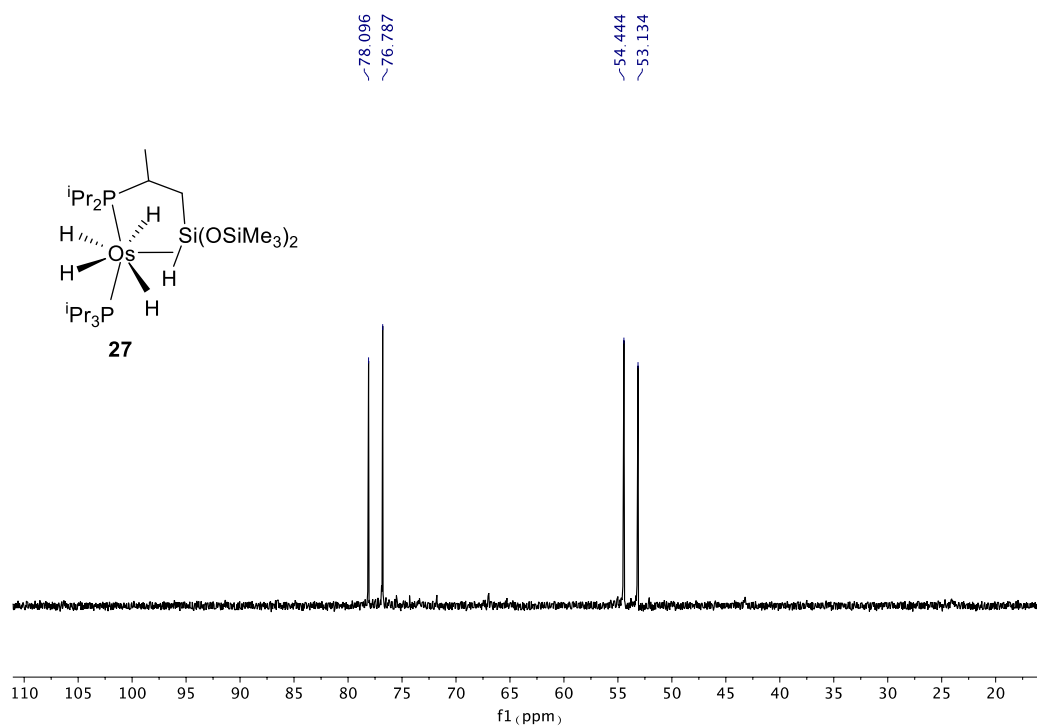


Figura AII.38. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **27**.

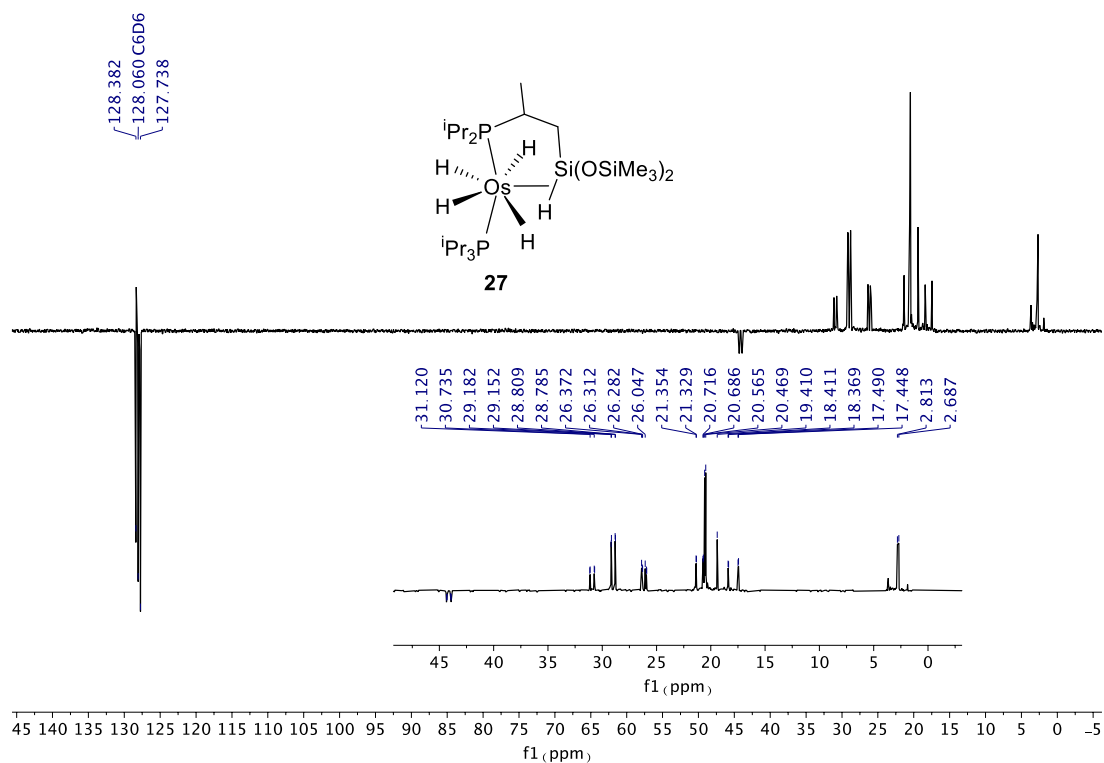
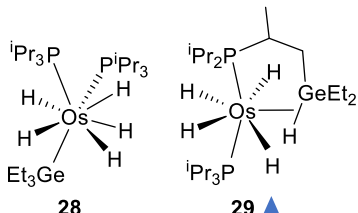
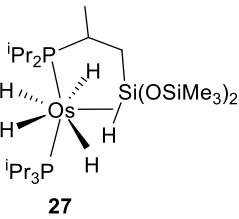


Figura AII.39. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **27**.



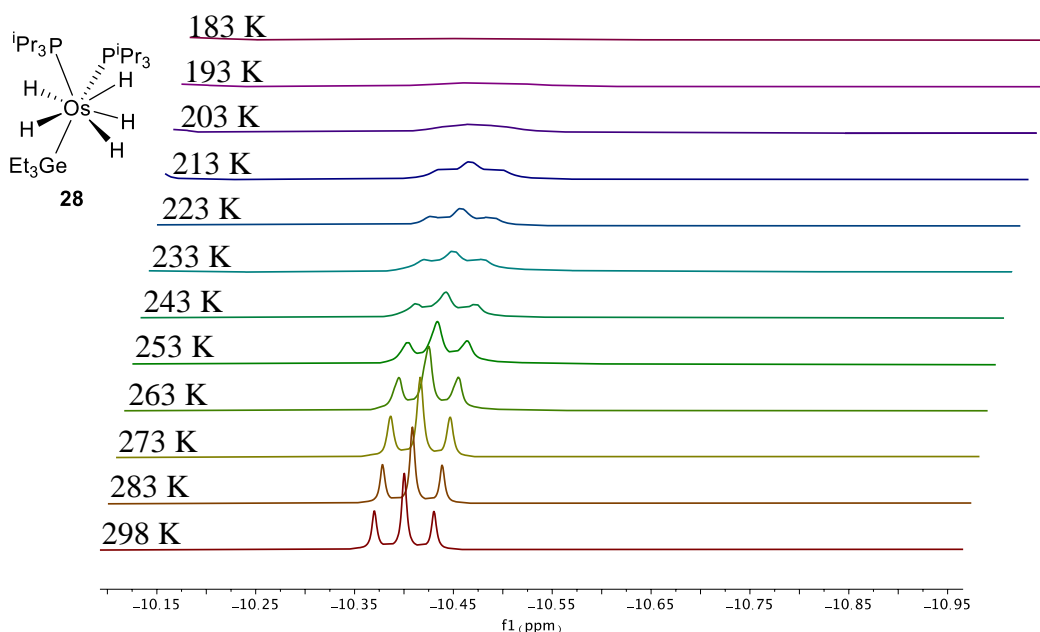


Figura AII.42. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8) del complejo **28** entre 298 y 183 K.

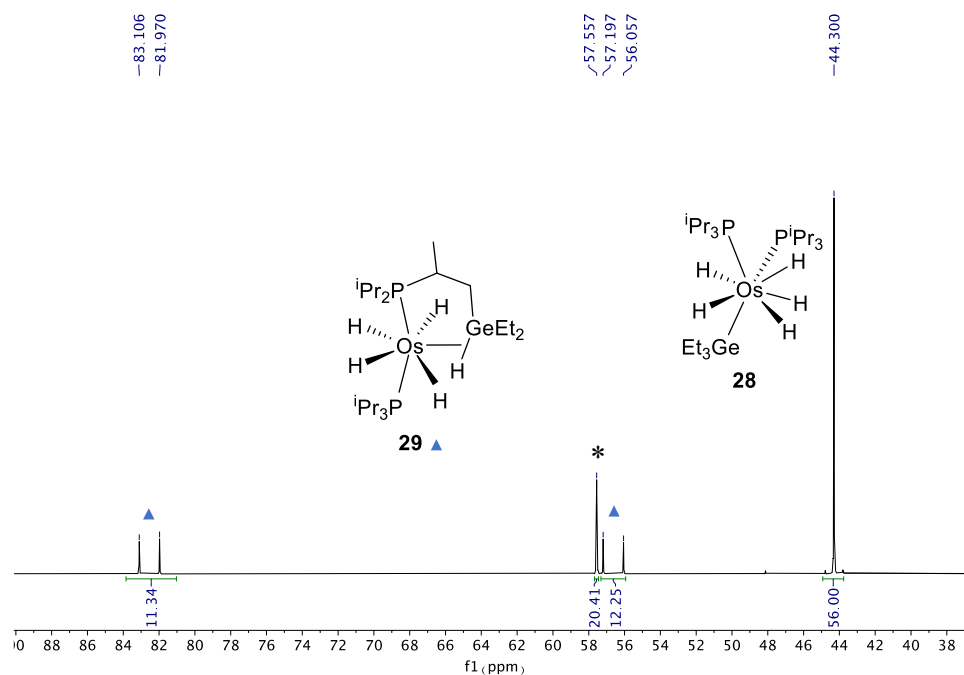


Figura AII.43. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3GeH (después de calentar en *n*-octano a 50 °C durante 24 h): Formación de **28** y **29** en una proporción molar 56:24. * $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**). ▲ Complejo **29**.

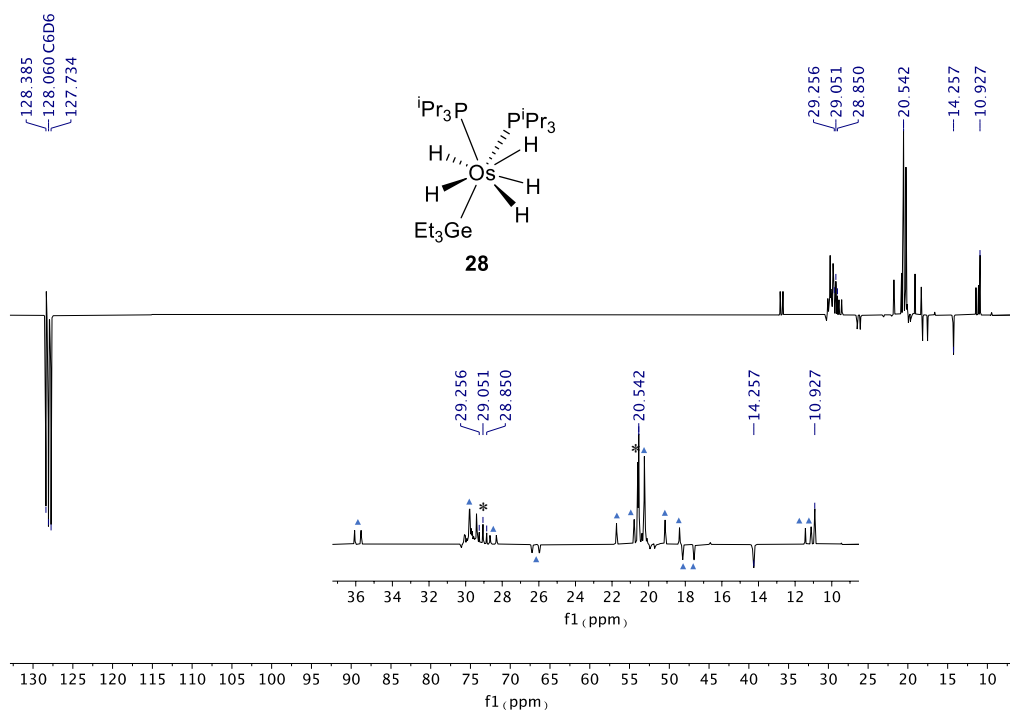


Figura AII.44. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) de la reacción de **19** con Et_3GeH (después de calentar en *n*-octano a 50 °C durante 24 h): Formación de **28** y **29** en una proporción molar 56:24. * $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**). ▲ Complejo **29**.

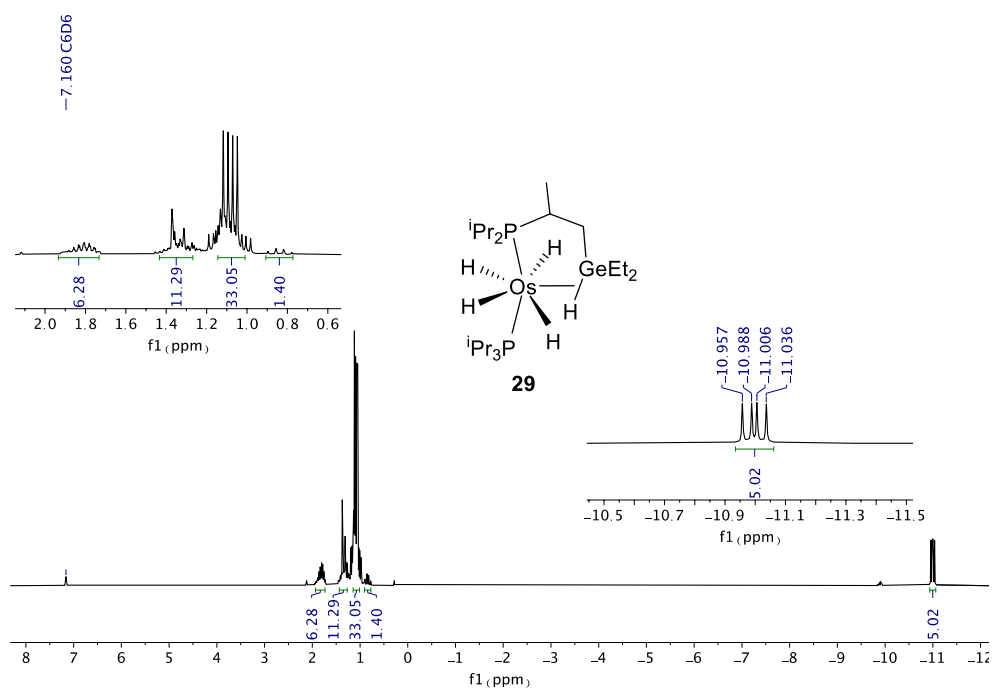


Figura AII.45. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

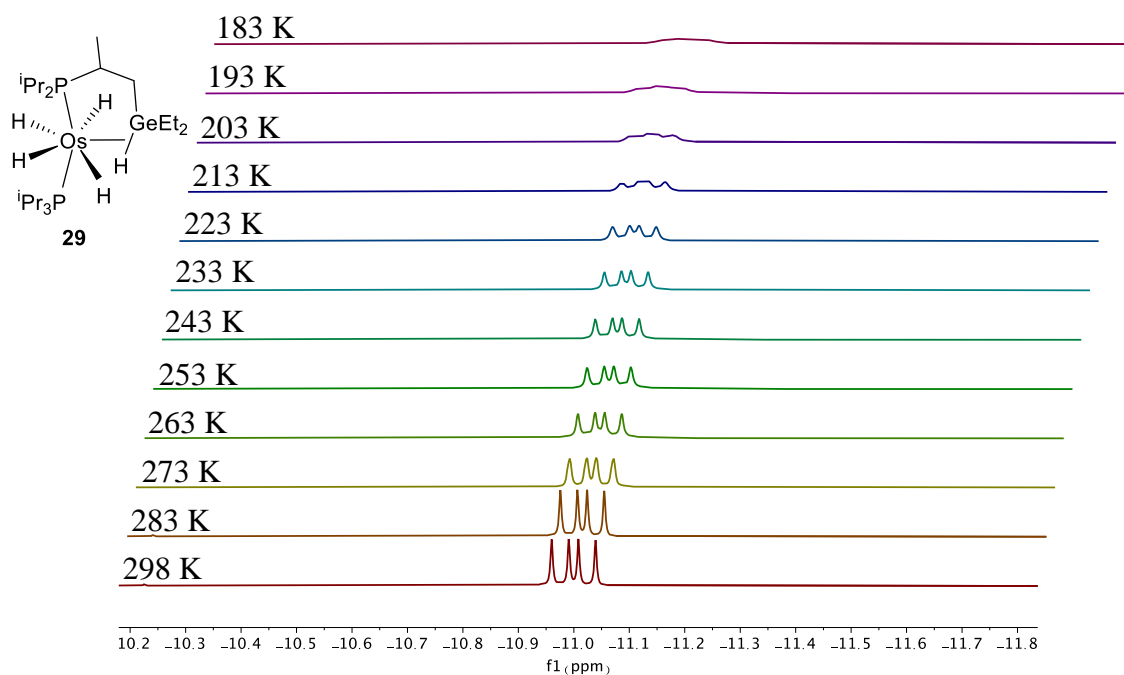


Figura AII.46. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8) del complejo **29** entre 298 y 183 K.

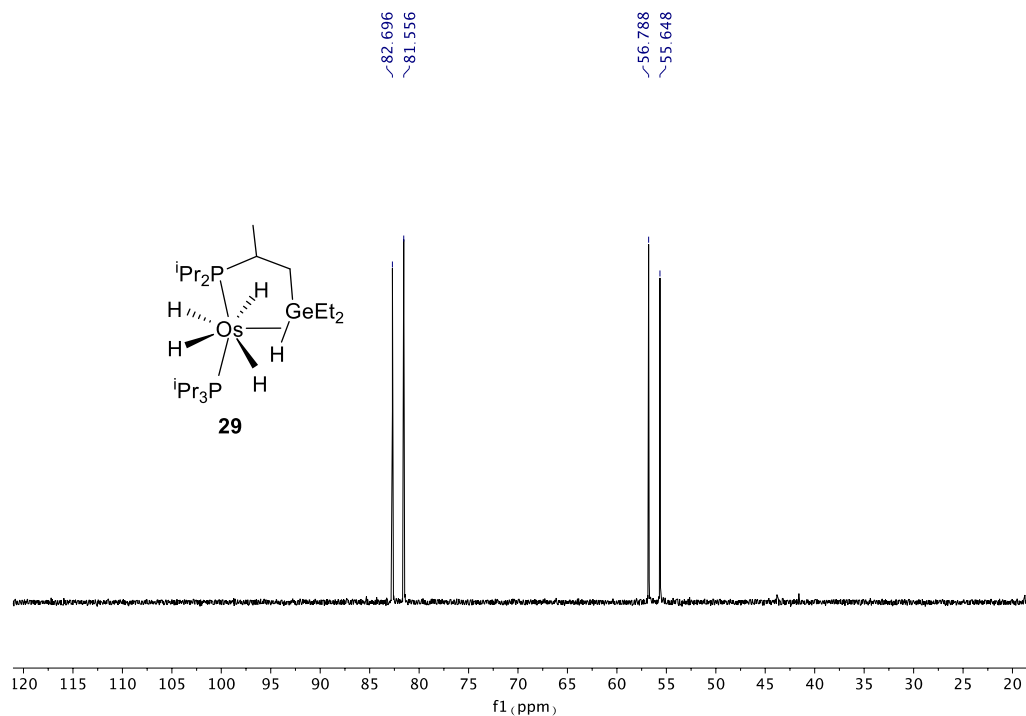


Figura AII.47. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

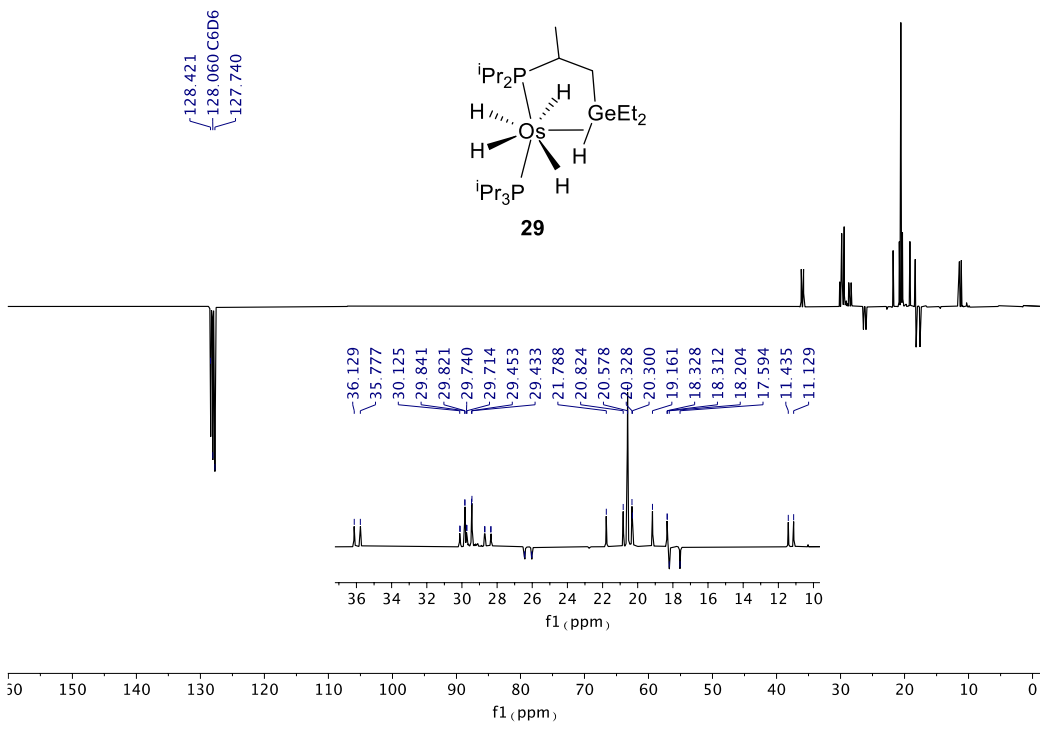


Figura AII.48. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) del complejo **29**.

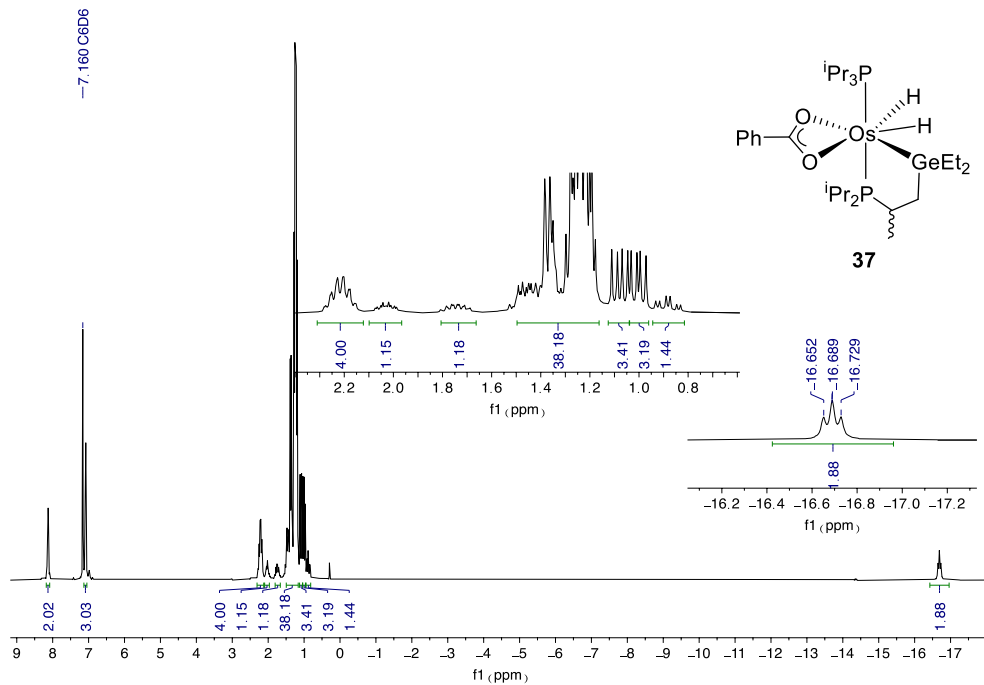


Figura AII.49. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **37**.

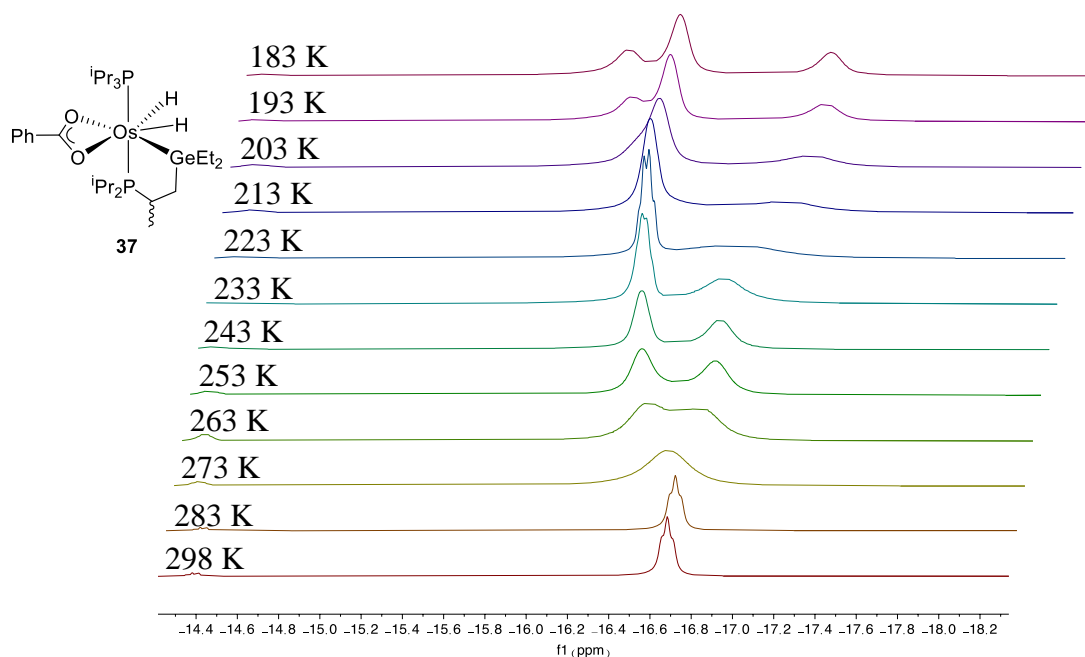


Figura AII.50. Región de campo alto del espectro RMN de ¹H NMR (400 MHz, tolueno-*d*₈) del complejo **37** entre 298 y 183 K.

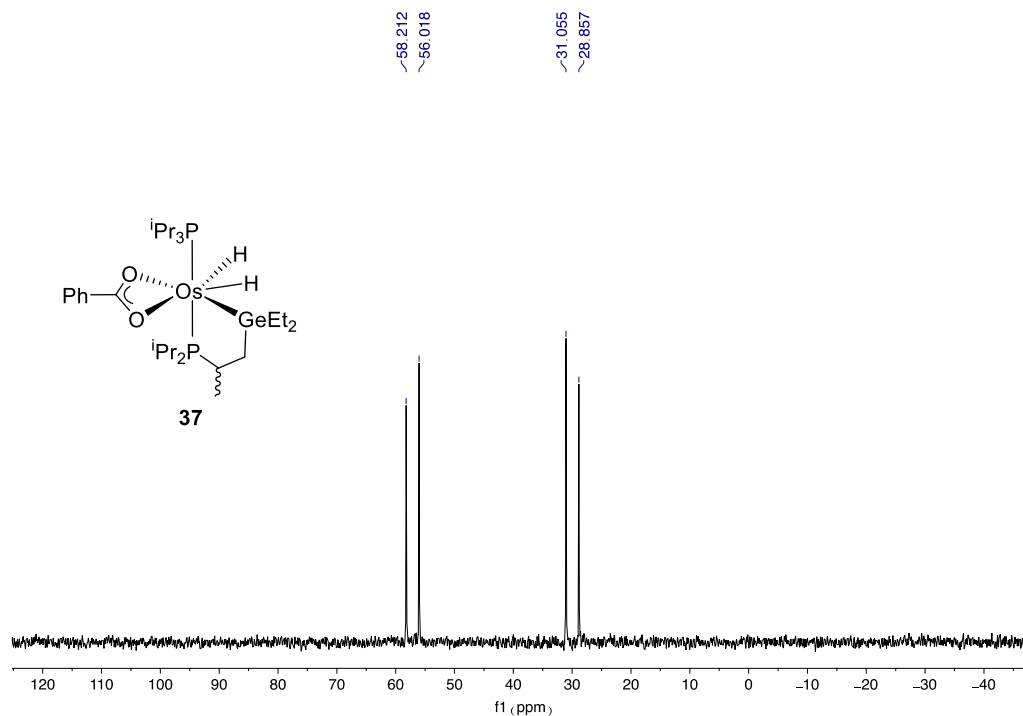


Figura AII.51. Espectro RMN de ³¹P{¹H} (121.50 MHz, C₆D₆, 298 K) de **37**.

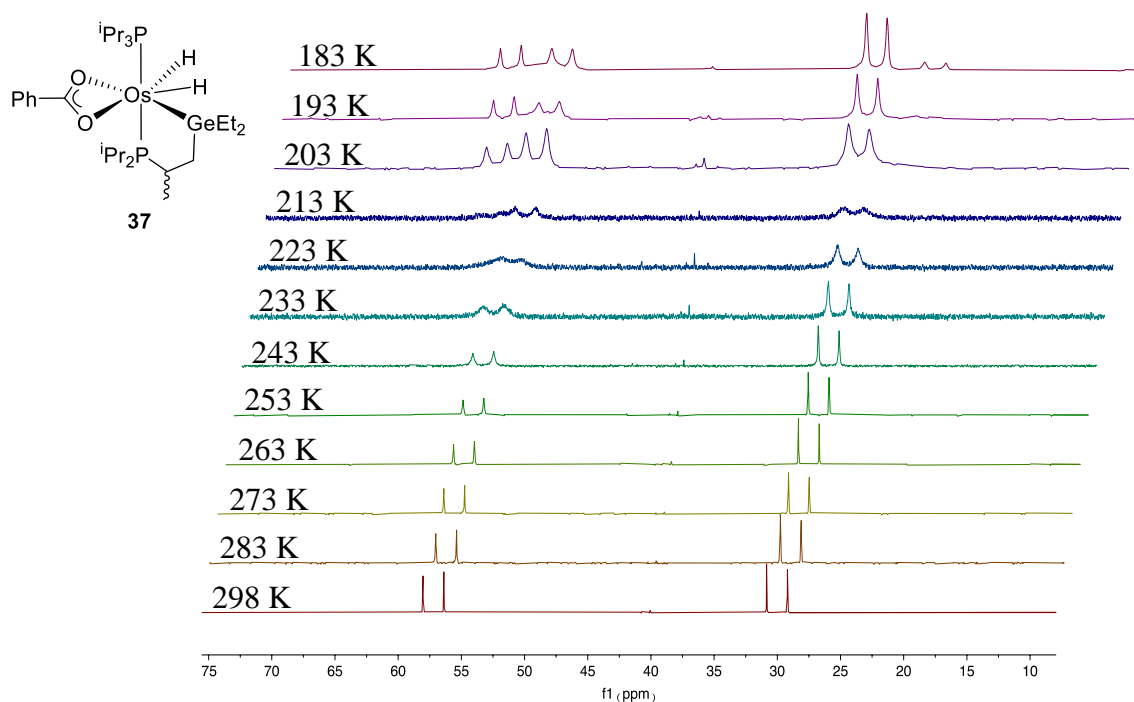


Figura AII.52. Espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, tolueno- d_8) del complejo **37** entre 298 y 183 K.

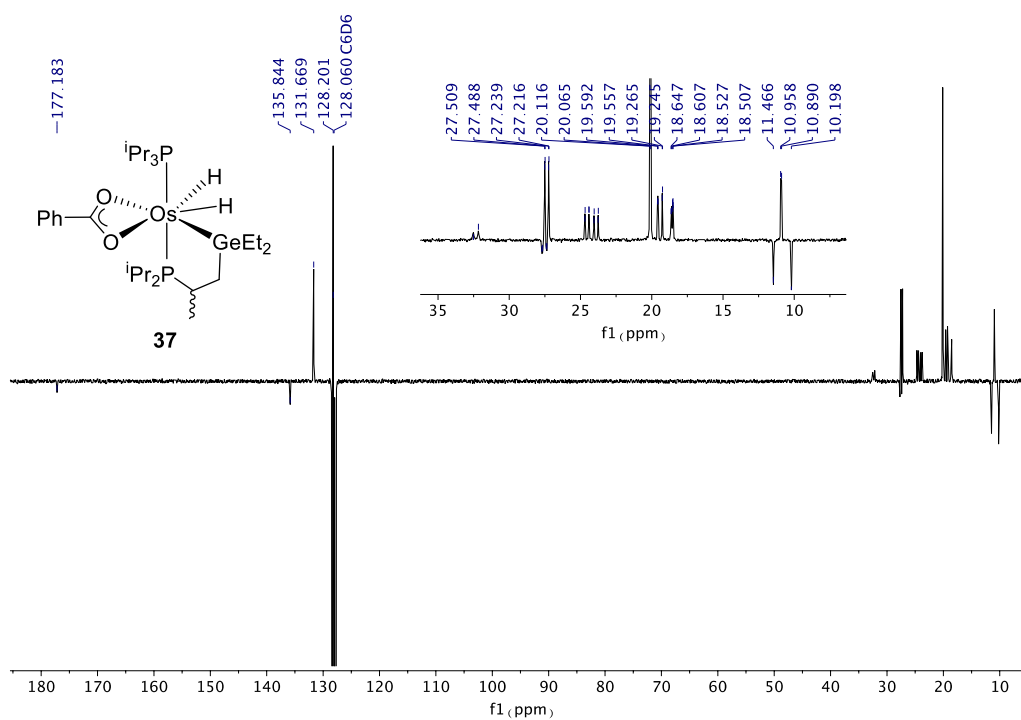


Figura AII.53. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **37**.

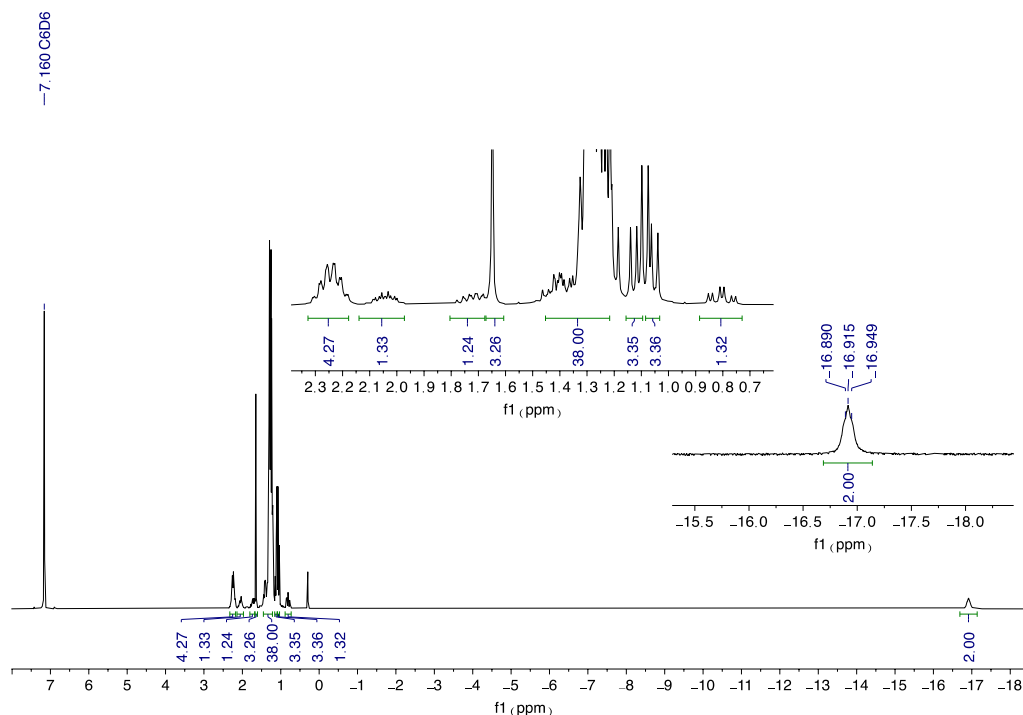


Figura AII.54. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **38**.

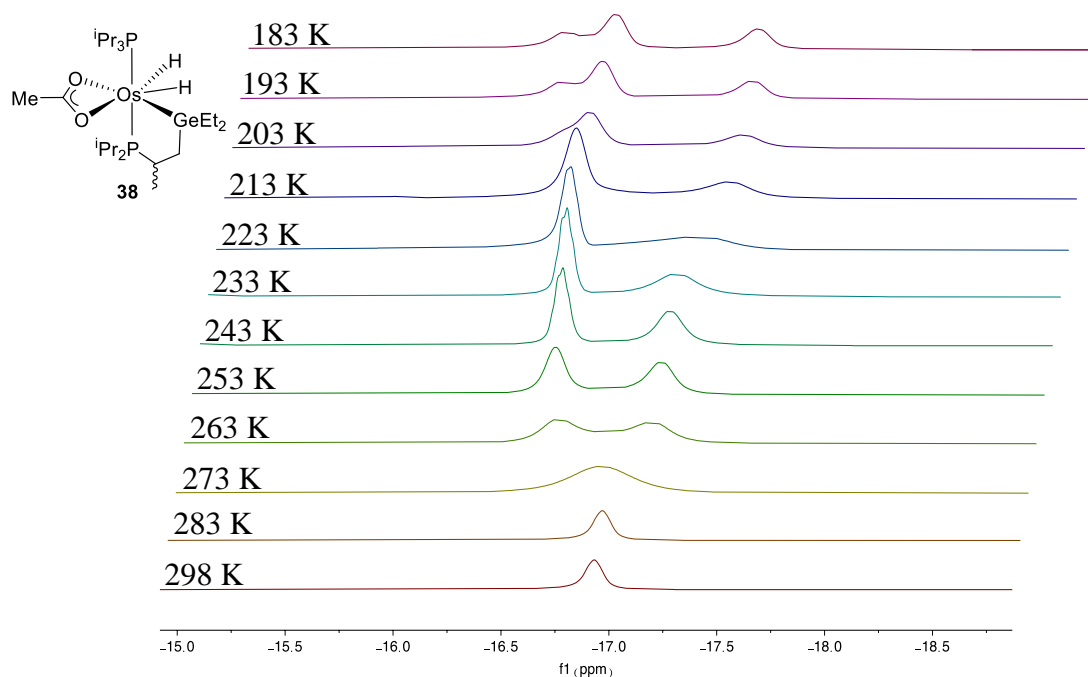
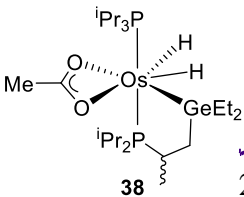
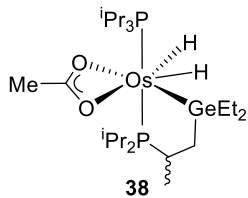


Figura AII.55. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H NMR (400 MHz, tolueno- d_8) del complejo **38** entre 298 y 183 K.



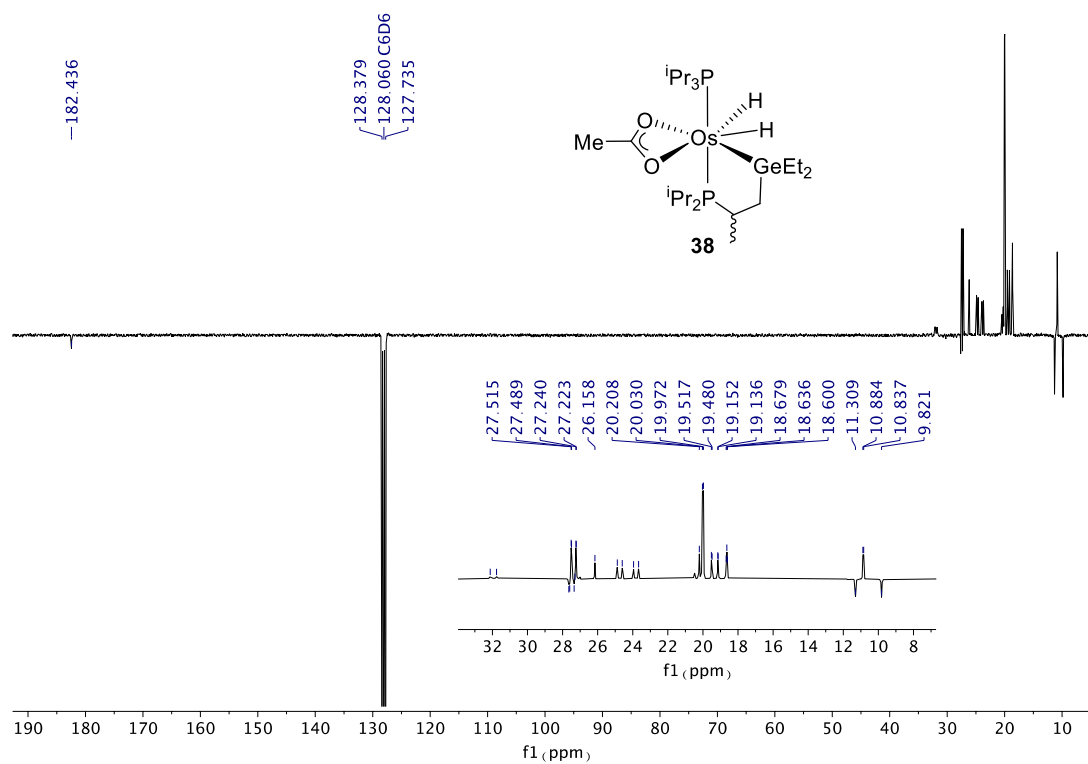


Figura AII.58. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75 MHz, C₆D₆, 298 K) de **38**.