

Ainhoa San Torcuato Sanz

Síntesis de complejos de iridio(III)
con ligandos carbeno N-
heterocíclicos y estudio de las
propiedades fotofísicas de los
complejos fosforescentes

Departamento
Química Inorgánica

Director/es
Esteruelas Rodríguez, Miguel Ángel
López de Lama, Ana Margarita

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



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE IRIDIO(III) CON
LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS Y
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS
DE LOS COMPLEJOS FOSFORESCENTES

Autor

Ainhoa San Torcuato Sanz

Director/es

Esteruelas Rodríguez, Miguel Ángel
López de Lama, Ana Margarita

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Inorgánica

2020



**Universidad
Zaragoza**

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE IRIDIO(III) CON LIGANDOS
CARBENO N-HETEROCÍCLICOS Y ESTUDIO DE LAS
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LOS COMPLEJOS
FOSFORESCENTES**

Memoria presentada para acceder al título de Doctora, por la Licenciada

Ainhoa San Torcuato Sanz

Zaragoza, 2019



Universidad
Zaragoza

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

y

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

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: *“Síntesis de complejos de iridio(III) con ligandos carbeno N-heterocíclicos y estudio de las propiedades fotofísicas de los complejos fosforescentes”* 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, 04 de Diciembre de 2019

Fdo: Prof. Ana M. López

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

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

- *Formation of Dinuclear Iridium Complexes by NHC-Supported C-H Bond Activation.* M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia. *Organometallics* **2017**, 36, 699-707.
- *Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C,C,C-Tetradentate Ligand.* M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3720-3730.
- *Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand.* V. Adamovich, S. Bajo, P.-L. T. Boudreault, M. A. Esteruelas, A. M. López, J. Martín, M. Oliván, E. Oñate, A. U. Palacios, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10744-10760.
- *Organic electroluminescent materials and devices.* J.-Y. Tsai, C. Xia, P.-L. Boudreault, A. M. López, A. San Torcuato, E. Oñate, M. A. Esteruelas. Patent Publication No. US 2017/0084849 A1, 2017.

Agradezco a la Universidad de Zaragoza por haberme contratado como Personal Investigador para la realización de la presente Tesis doctoral, en el marco de un proyecto de investigación financiado por la empresa Universal Display Corporation (*Research project in the area of osmium-based phosphorescent emitter OLED materials*).

Además, agradezco la financiación obtenida a través de los siguientes proyectos de investigación de ámbito autonómico financiados por la Diputación General de Aragón: E35, E06_17R y LMP148_18.

Abreviaturas	I
Introducción	
I.1. Introducción	1
I.2. Objetivos de la tesis	14
I.3. Estructura de la tesis	15
Discusión de resultados	
Capítulo 1: Formación de complejos dinucleares de iridio mediante activaciones de enlaces C-H soportadas por carbenos N-heterocíclicos	
1.1. Introducción	17
1.2. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (I) con bis(tetrafluoroborato) de 1,3-bis(3-metilimidazolio)-benceno (I)	21
1.3. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (I) con sales de 1,1'-difeníl-3,3'-alquilendiimidazolio (II)	25
1.4. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (I) con dibromuro de 1,1'-difeníl-3,3'-metilendibencimidazolio (III)	28
1.5. Conclusiones	31
Capítulo 2: Síntesis de complejos de iridio(III) fosforescentes con un ligando tetradentado-C,C,C,C dianiónico	
2.1. Introducción	33
2.2. El precursor sintético	37
2.3. Síntesis y caracterización de los complejos [6tt + 3b]	41
2.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos [6tt + 3b]	44
2.5. Conclusiones	51
Capítulo 3: Estudio de las propiedades fotofísicas de complejos tris-heterolépticos de iridio(III) conteniendo un ligando carbeno N-heterocíclico ciclometalado	
3.1. Introducción	53
3.2. Preparación de complejos tris-heterolépticos [3b + 3b' + 3b''] con un ligando Ar-NHC	55

3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos [3b + 3b' + 3b'']	61
3.4. Propiedades electroluminiscentes de un dispositivo OLED basado en el compuesto 22a	70
3.5. Conclusiones	75
Conclusiones generales	77
 Parte experimental	
E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	79
E.2. Materiales	80
E.3. Análisis de rayos X	81
E.4. Cálculos computacionales	82
E.5. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos	83
Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-}(\text{MeImC}_6\text{H}_2\text{ImMe})]\}$ (2)	83
Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{ImC}_6\text{H}_4]]\}$ (3)	85
Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_3\text{ImC}_6\text{H}_4]]\}$ (4)	86
Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]]\}$ (5)	87
Reacción de $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (1) con dibromuro de 1,1'-difeníl-3,3'-metileno- dibencimidazolío: Formación de $\text{IrH}_2\text{Br}\{\kappa\text{-}N\text{-}(\text{HBzImPh})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (6) e $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}C, C\text{-}(\text{MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (7)	89
Preparación de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}C, C\text{-}(\text{MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (7)	90
Preparación de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}C, C\text{-}(\text{PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (8)	92
Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-}C, C, C, C\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}]_2$ (10)	93
Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-}C, C, C, C\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}]_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OMe})$ (11)	94
Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-}C, C, C, C\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$ (12)	96
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-}C, C, C, C\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}(\kappa^2\text{-}C, N\text{-}C_6\text{H}_4\text{-py})$ (13)	97

Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C ₆ H ₄ Im(CH ₂) ₄ ImC ₆ H ₄]}(κ^2 -C,N-C ₆ H ₂ F ₂ -py)	99
(14)	
Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C ₆ H ₄ Im(CH ₂) ₄ ImC ₆ H ₄]}(κ^2 -C,N-C ₆ H ₃ Me-py)	101
(15)	
Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C ₆ H ₄ Im(CH ₂) ₄ ImC ₆ H ₄]}(κ^2 -C,N-C ₆ H ₄ -Mepy)	102
(16)	
Referencias	105
Anexo I: Datos fotofísicos de los complejos 13-16	
Espectros de absorción UV/vis de los complejos 13-16 (observados y calculados)	A1
Composición de las principales transiciones para los espectros de UV/vis calculados para los complejos 13-16	A2
Orbitales moleculares frontera de los complejos 13-16	A7
Voltamogramas cíclicos de los complejos 13-16	A15
Espectros de emisión y excitación normalizados de los complejos 13-16	A16
Análisis de los orbitales naturales de transición para T ₁	A20
Anexo II: Datos fotofísicos de los complejos 22-24 y 26a	
Espectros de absorción UV/vis de los complejos 22-24 y 26a (observados y calculados)	A21
Composición de las principales transiciones para los espectros de UV/vis calculados para los complejos 22-24 y 26a	A23
Orbitales moleculares frontera de los complejos 22-24 y 26a	A32
Voltamogramas cíclicos de los complejos 22a , 23a , 24a y 26a	A46
Espectros de emisión y excitación normalizados de los complejos 22-24 y 26a	A47
Análisis de los orbitales naturales de transición para T ₁	A54
Anexo III: RMNs de los complejos 2-8 y 10-16	A55

Abreviaturas

Å – Ångstrom, 10^{-10} m

A – Amperio

a – Señal ancha (IR, RMN)

acac – Acetilacetato

AIM – Teoría de Átomos en Moléculas (Atoms In Molecules)

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

Ar – Arilo

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

b – Bidentado

BzIm – Bencimidazolio

°C – Grado Celsius

cd – Candela

CIE – Coordenadas cromáticas (Comission Internationale de l'Éclairage)

cm – centímetro

COD – 1,5-Ciclooctadieno

COE – Cicloocteno

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

d – Débil (IR), doblete (RMN)

δ – Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)

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

E – Potencial de reducción

ϵ – Coeficiente de extinción molar

EIL – Capa de inyección de electrones (Electron Injection Layer)

EL – Electroluminiscencia

EML – Capa emisiva (Emissive Layer)

EQE – Eficiencia cuántica externa (External Quantum Efficiency)

ETL – Capa de transporte de electrones (Electron-Transporting Layer)

eV – Electronvoltio

Fc – Ferroceno

fwhm – Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum)

h – Horas

HIL – Capa de inyección de huecos (Hole Injection Layer)

HLG – Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO (HOMO-LUMO Gap)

HMBC – Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)

HOMO – Orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital)

HRMS – Espectroscopía de masas de alta resolución (High-Resolution Mass Spectrometry)

HSQC – Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (Heteronuclear Single Quantum Correlation)

HTL – Capa de transporte de huecos (Hole-Transporting Layer)

Hz – Hercio

IL – Transición intraligando (Intraligand Transition)

Im – Imidazolio

ⁱPr – Isopropilo, -CH(CH₃)₂

IR – Infrarrojo

J – Densidad de corriente, Constante de acoplamiento (RMN)

K – Grado Kelvin

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

k_{nr} – Constante de velocidad no radiativa

k_r – Constante de velocidad radiativa

L – Luminancia

λ – Longitud de onda

LE – Eficiencia luminosa (Luminous Efficacy)

LLCT – Transferencia de carga ligando-ligando (Ligand-to-Ligand Charge Transfer)

lm – Lúmenes

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

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

M – Molaridad, centro metálico

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

MC – Transición centrada en el metal (Metal-Centred)

Me – Metilo

mg – miligramo

MHz – Megahercio

μ s – Microsegundos

mL – Mililitro

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

m/z – Relación masa-carga

ν – Frecuencia de enlace (IR)

N – Constante de acoplamiento virtual

n – Combinación de orbitales atómicos no enlazantes

NBO – Orbitales Naturales de Enlace (Natural Bond Orbitals)

NHC – Carbeno N-heterocíclico

NICS – Desplazamiento químico independiente del núcleo (Nucleus-Independent Chemical Shift)

nm – Nanómetro

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

NTO – Orbitales Naturales de Transición (Natural Transition Orbitals)

o – Posición orto

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

OM – Orbital Molecular

OTf – Triflato, CF_3SO_3^-

π – Combinación de orbitales atómicos p de baja energía perpendiculares al eje de enlace (enlazantes)

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

PE – Eficiencia energética (Power Efficacy)

Ph – Fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_5$)

PMMA – Poli(metil metacrilato)

ϕ – Rendimiento cuántico

ppm – Partes por millón (RMN)

py – Piridina

RMN – Resonancia Magnética Nuclear

s – Segundo, singlete (RMN)

S_0 – Estado fundamental singlete

T – Temperatura

t – Tridentado, triplete (RMN)

τ – tiempo de vida

T_1 – Primer estado excitado triplete

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

THF – Tetrahidrofurano

Torr – Unidad de presión equivalente a 1 mmHg

tt – Tetrudentado

ua – Unidades arbitrarias

UV/vis – Ultravioleta – visible

V – Voltaje, Voltio

vt – Triplete virtual (RMN)

W – Vatio

Introducción

I.1. Introducción

La luminiscencia es el proceso de emisión de luz producido cuando los electrones de un compuesto pasan de un estado excitado a otro estado de menor energía.¹ Para que se produzca la luminiscencia, previamente se tiene que dar un proceso de absorción de energía donde los electrones pasan del estado fundamental S_0 a un estado excitado. Una vez excitados, se pueden relajar al estado fundamental de forma radiativa, es decir, emitiendo luz, o de forma no radiativa (relajación vibracional, conversión interna y cruce entre sistemas). El diagrama de Jablonski (Figura I.1) representa de manera esquemática las transiciones que se pueden producir entre los estados electrónicos excitados y entre éstos y el estado fundamental.² Dentro de la luminiscencia se distingue entre fluorescencia y fosforescencia. La primera tiene lugar cuando la radiación se produce desde un estado excitado singlete ($S_1 \rightarrow S_0$, transición permitida por espín), mientras que la fosforescencia tiene lugar cuando la emisión se produce desde un estado excitado triplete ($T_1 \rightarrow S_0$, transición prohibida por espín).³ El que la transición esté prohibida en la fosforescencia hace que ésta sea más lenta que la fluorescencia. Así, los tiempos de vida de la primera

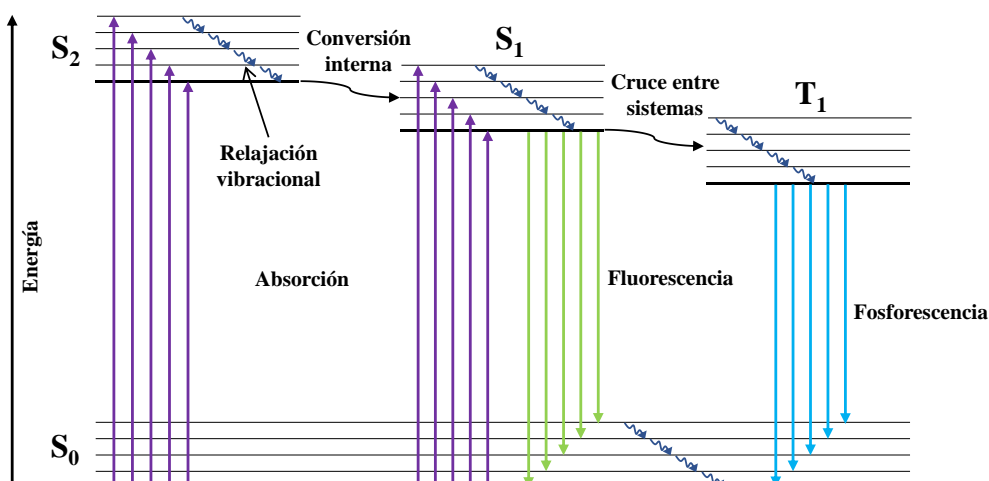


Figura I.1. Diagrama de Jablonsky, donde S_0 es el estado fundamental singlete, S_1 y S_2 estados excitados singlete y T_1 estado excitado triplete.

suelen ser del orden de segundos o microsegundos ($10^{-6} - 1$ s) mientras que los de la segunda son típicamente de nanosegundos ($10^{-10} - 10^{-9}$ s).

Los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs) son la tecnología líder para la fabricación de todo tipo de pantallas (televisión, ordenador, teléfono móvil, etc), no sólo planas sino también curvas e incluso plegables, y fuentes de luz de estado sólido. Los OLEDs son dispositivos cuyo funcionamiento se basa en la electroluminiscencia, es decir, son capaces de emitir luz al aplicarles una corriente eléctrica. Están formados por un conjunto de capas delgadas dispuestas entre dos electrodos: un cátodo para la inyección de electrones y un ánodo para la inyección de huecos, el cual se encuentra sobre un sustrato de vidrio o plástico.⁴ En contacto con el cátodo se encuentra una capa de inyección de electrones (EIL), a continuación una transportadora de electrones (ETL), la capa emisora (EML) dopada con un compuesto luminiscente, otra capa transportadora de huecos (HTL) y finalmente una de inyección de huecos (HIL) en contacto con el ánodo. La Figura I.2 muestra un esquema de la estructura de estos dispositivos y de su funcionamiento. Al aplicar un voltaje externo se produce la inyección de huecos y electrones desde el ánodo y el cátodo, respectivamente, que son transportados hacia el

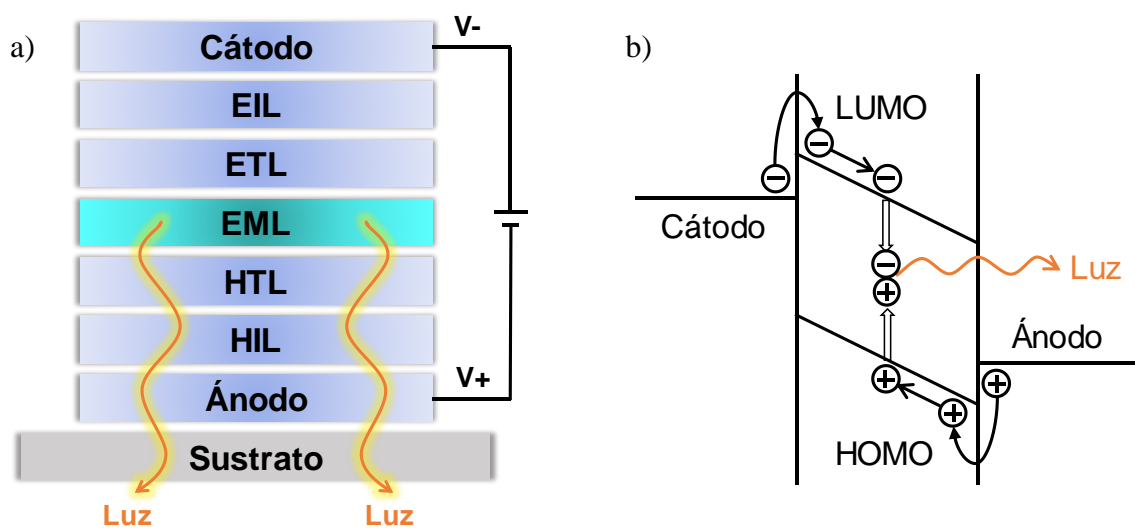


Figura I.2. (a) Estructura de un OLED. (b) Esquema del funcionamiento de un OLED.

otro electrodo. Cuando los excitones, producidos por la recombinación de huecos y electrones en la capa emisora, se relajan al estado fundamental tiene lugar la emisión de luz.⁵ Dado que tanto los huecos como los electrones tienen espín, según la mecánica cuántica, son posibles cuatro combinaciones de espín: una que posee los espines antiparalelos y da lugar a un estado singlete, y tres combinaciones de espines paralelos que dan lugar a estados triplete (Figura I.3).⁶ De esta manera, si la recombinación de electrones y huecos está controlada estadísticamente, el 25% de los excitones son singletes y el 75% son tripletes.

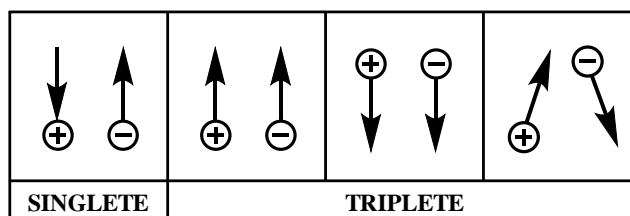


Figura I.3. Posibles combinaciones de espín en los excitones formados por recombinación de cargas.

En los primeros dispositivos OLEDs, los compuestos responsables de la emisión eran moléculas orgánicas fluorescentes. En dichas moléculas, la velocidad de cruce entre sistemas es mucho menor que el tiempo de vida del estado excitado singlete, por lo que es prácticamente imposible que se dé una transición radiativa del tipo $T_1 \rightarrow S_0$. En consecuencia, el 75% de los excitones, los provenientes del estado triplete, decaen de forma no radiativa, por ejemplo en forma de calor, limitando la eficiencia cuántica de estas moléculas a un máximo de un 25%.⁴⁻⁶ La situación es mucho más favorable cuando en la capa emisora se introducen complejos organometálicos de metales 5d del grupo del platino (osmio, iridio y platino), para los que el ion central induce un fuerte acoplamiento spin-órbita. Para esos compuestos, el cruce entre los estados S_1 y T_1 es muy eficiente (Figura I.1), de tal manera que se aprovechan los excitones singlete y triplete,

observándose fosforescencia con un rendimiento cuántico que puede alcanzar el 100%.^{3,7} Esto ha hecho que, en la actualidad, la tecnología OLED se centre en el uso de complejos fosforescentes (emisión a partir de estados excitados triplete) como dopantes de la capa emisora.

Los emisores fosforescentes con aplicación en la tecnología OLED deben de ser térmicamente estables, ya que la mayoría de los métodos de fabricación de estos dispositivos se basan en la deposición de vapor y por tanto requieren sublimación a vacío.⁵ Debido a este requerimiento, los complejos neutros son los preferidos. Además, deben considerarse tres parámetros importantes: longitud de onda de la emisión (λ_{em}), tiempo de vida (τ) y rendimiento cuántico (Φ). Para que los dispositivos alcancen la mejor resolución del color, se necesitan emisores eficientes (idealmente con Φ próximos a la unidad a 298 K) de los tres colores primarios, azul (~450-490 nm), verde (~500-550 nm) y rojo (~650-700 nm). Los colores rojo y verde se han obtenido fácilmente, mientras que el color azul sigue siendo un reto, debido a que se necesita una diferencia de energía mayor entre el estado excitado triplete y el estado fundamental para alcanzar la longitud de onda deseada. Si una molécula permanece en el estado triplete por un período largo, se inhibe la repoblación rápida de los estados excitados lo que limita la conversión de energía eléctrica en luminosa. Por lo tanto, se necesitan emisores que presenten tiempos de vida cortos (idealmente 5-50 μ s a 298 K).

Las principales transiciones electrónicas esperadas en complejos de metales de transición son las siguientes:⁵

- Transición centrada en el metal (MC, $d \rightarrow d$): al coordinarse los ligandos, los orbitales d del metal se desdoblan. La transición es resultado de la promoción de un electrón entre los orbitales d del metal no degenerados.

- Transferencia de carga del metal al ligando (MLCT, $d \rightarrow \pi^*$): Un electrón que se encuentra en un orbital d centrado en el metal se excita y pasa a un orbital antienlazante π^* del ligando.
- Transferencia de carga del ligando al metal (LMCT, $\pi \rightarrow d$): Un electrón de un orbital enlazante π del ligando se promociona a un orbital d del metal.
- Transición intraligando (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$): Se promociona un electrón desde un orbital enlazante π o uno no enlazante n del ligando a un orbital antienlazante π^* del mismo ligando.
- Transferencia de carga interligando (LLCT, $\pi \rightarrow \pi^*$): Un electrón centrado en un orbital enlazante π de un ligando promociona a un orbital antienlazante π^* de otro ligando.

El orden relativo de estas transiciones se puede alterar cambiando el centro metálico, usando diferentes ligandos o cambiando la geometría del complejo. Esto ha conducido al diseño de numerosos complejos de metales de transición con una gran variedad de propiedades fotofísicas predeterminadas.⁸

Los complejos fosforescentes neutros más utilizados como dopantes en OLEDs son derivados de Os(II),⁹ Ir(III)¹⁰ y Pt(II).¹¹ Los complejos de Pt(II) muestran una geometría planocuadrada, lo cual favorece la auto-extinción de la emisión debido a interacciones intermoleculares a través de apilamiento π - π o interacciones Pt-Pt.^{11c} A diferencia de éstos, los complejos d^6 de Ir(III) y Os(II) poseen estructura octaédrica, rígida y robusta, que evita distorsiones en el estado excitado y minimiza las interacciones intermoleculares. Los complejos de iridio(III) son los más usados, debido a que se pueden sintetizar con relativa facilidad muchos compuestos que emiten en un amplio rango de colores con altos rendimientos cuánticos, usando diferentes ligandos cromóforos y

auxiliares.¹⁰ Dado que las propiedades emisoras de dichos complejos están determinadas por la emisión desde los estados triplete $^3\text{MLCT}$ e ^3IL y/o $^3\text{LLCT}$, los niveles de energía y las fortalezas del campo de los ligandos de los compuestos son esenciales para el color de la emisión, la anchura de banda, el tiempo de vida y el rendimiento cuántico. A la hora de diseñar emisores eficientes de iridio(III), se requieren enlaces metal-ligando fuertes que desestabilicen los estados excitados centrados en el metal (MC, $d \rightarrow d$), disminuyendo así el decaimiento no radiativo desde dichos estados y aumentando por tanto el rendimiento cuántico (Figura I.4).^{10,12}

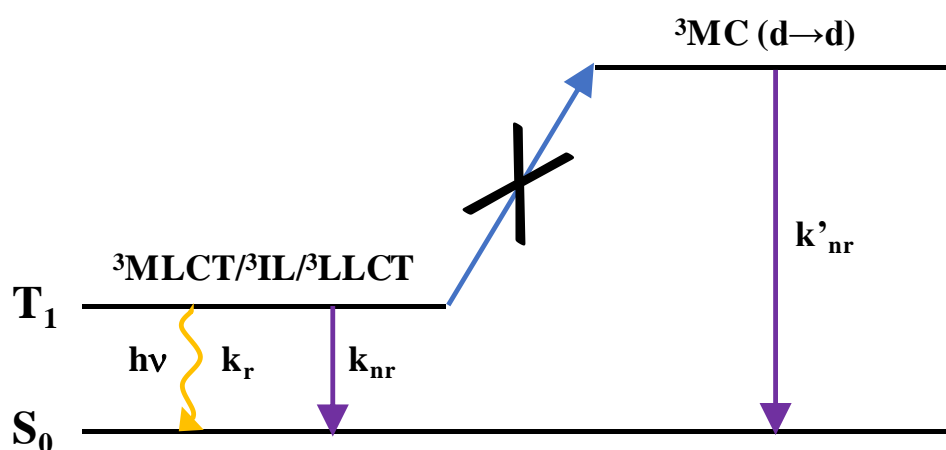
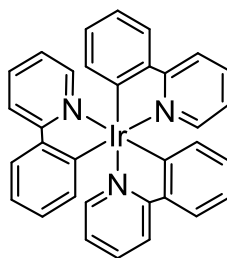


Figura I.4. Diagrama ideal de los estados excitados para un complejo fosforescente de iridio, donde k_r es la constante de velocidad radiativa y k_{nr} la constante de velocidad no radiativa; la desestabilización de los estados ^3MC los hace térmicamente inaccesibles a temperatura ambiente.

Desde que en 1999 se usase por primera vez en un dispositivo OLED el complejo *fac*-Ir(ppy)₃ (**I.1**, Figura I.5; Hppy = fenilpiridina), que es un emisor verde muy eficiente,⁷ se han utilizado numerosos compuestos neutros de Ir(III) con tres ligandos bidentados en dispositivos orgánicos electroluminiscentes. En la mayoría de los casos, al menos dos de los ligandos ciclometalados son derivados de fenil-piridina.¹⁰



I.1

Figura I.5. Complejo *fac*-Ir(ppy)₃.

Los ligandos fenilpiridina ortometalados se han ido reemplazando paulatinamente por ligandos ortometalados fenil-NHC (carbeno N-heterocíclico), con la intención de formar complejos fosforescentes que emitan a longitudes de onda de mayor energía.^{8d,g}

Los NHCs son carbenos cíclicos en los cuales al menos uno de los sustituyentes del carbono carbénico es un átomo de nitrógeno. Este átomo de carbono posee un orbital sp^2 que contiene un par de electrones solitario y un orbital p vacío (Figura I.6). En este tipo de carbenos, el HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) está formado principalmente por el orbital sp^2 mientras que el LUMO (orbital molecular no ocupado de menor energía) se corresponde con el orbital p vacío. Los átomos de nitrógeno adyacentes al carbono carbénico estabilizan esa estructura electrónica tanto inductivamente, disminuyendo la energía del orbital σ -ocupado, como mesoméricamente donando densidad electrónica π al orbital p vacío.¹³

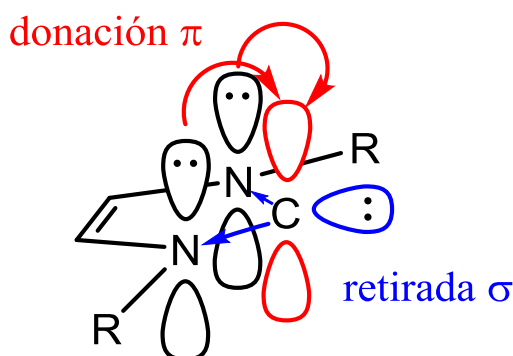


Figura I.6. Estructura electrónica de un NHC típico (imidazolilideno).

Los ligandos NHCs son fuertes dadores σ ; sin embargo, la componente π aceptora de los enlaces que forman con los metales de transición puede llegar a ser considerable dependiendo de las características del centro metálico (identidad del metal, estado de oxidación y coligandos).¹⁴ La capacidad σ dadora se debe al par de electrones libres del carbono carbénico que es capaz de ceder estos electrones a orbitales d vacíos de un centro metálico. Además, estos ligandos pueden sufrir retrodonación por parte de orbitales d llenos del metal al orbital p vacío del carbeno, principalmente cuando el centro metálico es rico en densidad electrónica, hecho que les confiere la propiedad de π aceptores.^{14,15} La capacidad π -aceptora de los grupos NHC estabiliza el HOMO de los complejos y el fuerte poder σ -dador de estos ligandos eleva la energía del LUMO. Como resultado, se consigue una separación de banda más ancha y, por tanto, emisiones más energéticas. Además, los fuertes enlaces Ir-NHC desestabilizan los estados excitados no emisores centrados en el metal, 3MC , haciendo que permanezcan más altos en energía que el estado emisor triplete T_1 (3MLCT e 3IL y/o 3LLCT ; Figura I.4), mientras que disminuyen la labilidad cinética de los procesos disociativos evitando procesos de degradación.¹⁶

A continuación, se recogen algunos ejemplos representativos de compuestos fosforescentes neutros de Ir(III) con ligandos de tipo NHC, entre los que se incluyen complejos homolépticos (con tres ligandos bidentados iguales) y heterolépticos (con al menos dos ligandos bidentados distintos o con dos grupos tridentados diferentes).

Forrest y Thompson prepararon los derivados homolépticos *fac*- y *mer*-**I.2** e **I.3** (Figura I.7) en 2005. Estos compuestos contienen tres ligandos ortometalados N-fenil-N'-metil-imidazolilideno o -bencimidazolilideno y emiten en la región del azul.¹⁷ Los isómeros *fac*- y *mer*-**I.2** presentan rendimientos cuánticos, en disolución de 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF) y a temperatura ambiente, de 0.04 y 0.002, respectivamente, mientras que los de los complejos *fac*- y *mer*-**I.3** son de 0.02 y 0.05, res-

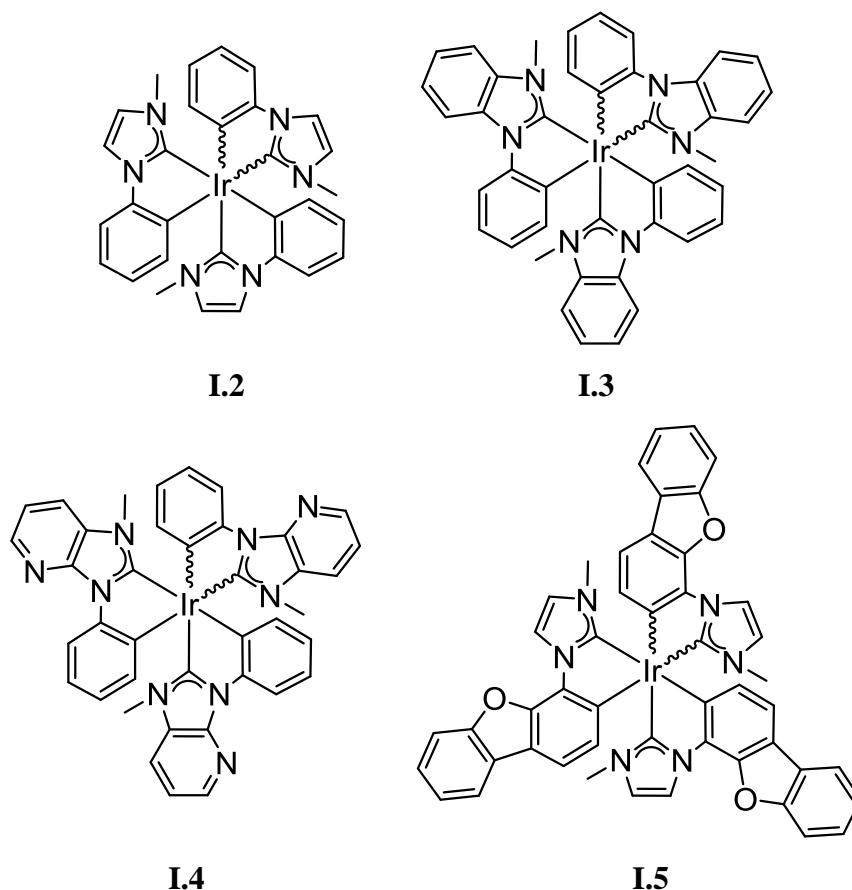


Figura I.7. Complejos de iridio(III) homolépticos con tres ligandos NHC ortometalados.

pectivamente. La sustitución del fragmento bencimidazol de **I.3** por un piridoimidazol (**I.4**) hace que los rendimientos cuánticos, medidos en las mismas condiciones, se eleven hasta 0.76 (*fac*) y 0.78 (*mer*).^{12c} La sustitución de los grupos fenilo de **I.2** por unidades dibenzofuranilo también da lugar a un aumento considerable de los rendimientos cuánticos. Así, los isómeros *fac*- y *mer*-**I.5** muestran rendimientos cuánticos en disolución de diclorometano, a temperatura ambiente, de 0.68 y 0.53, respectivamente.¹⁸ Los complejos **I.4** e **I.5** presentan emisiones centradas en el azul y el UV cercano, entre 418 y 465 nm.

Cheng y colaboradores han preparado y estudiado complejos heterolépticos que contienen dos ligandos N-aryl-N'-metilimidazolilideno iguales que abarcan un amplio rango de longitudes de onda de emisión que van del rojo al azul (**I.6-12**, Figura I.8). El

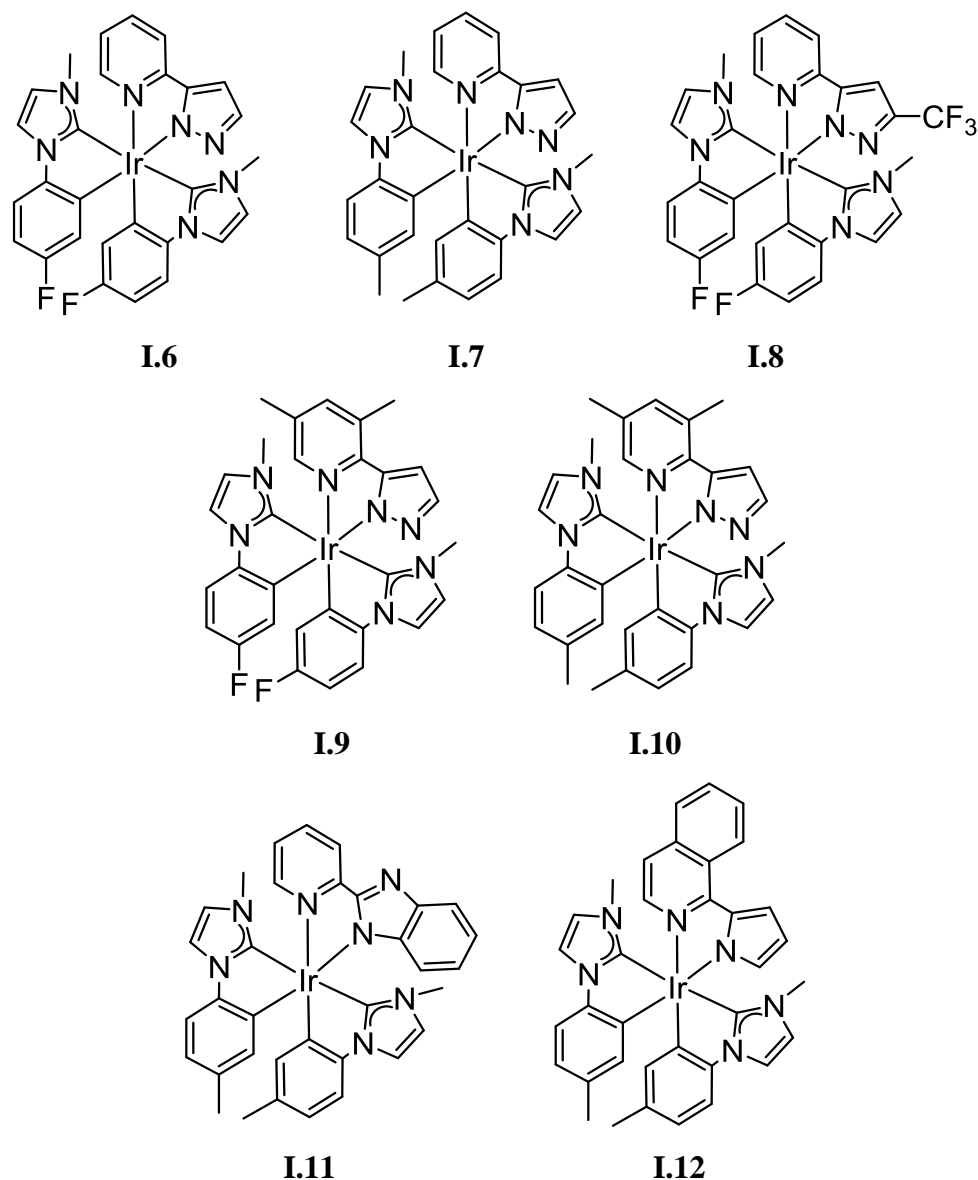


Figura I.8. Complejos de iridio(III) heterolépticos con dos ligandos NHC ortometalados.

centro metálico de estos compuestos presenta entorno octaédrico con las dos unidades NHC en posición *trans*. Los complejos **I.6-8**, que contienen un tercer ligando derivado de 2-piridilpirazol, dan lugar a emisiones centradas en el azul, entre 459 y 490 nm, en disolución de acetonitrilo, a temperatura ambiente, con rendimientos cuánticos bajos (0.11-0.18), en films de poli(metil metacrilato) (PMMA) dopados con un 5% de la muestra.¹⁹ Los compuestos **I.9** e **I.10**, en los que el grupo piridina del ligando 2-piridilpirazolato posee dos sustituyentes metilo, también emiten, en disolución de

diclorometano, a temperatura ambiente, en la región del azul, a 455 y 466 nm, pero muestran rendimientos cuánticos mayores, 0.59 y 0.42, respectivamente.²⁰ Los derivados **I.11** e **I.12**, que contienen la misma unidad bis-NHC que **I.10** pero diferente ligando N,N'-dador (2-piridilbencimidazol y 2-pirrolilisoquinolina, respectivamente) exhiben luminiscencia verde y roja centrada a 530 y 599 nm, en disolución de diclorometano, a temperatura ambiente, con rendimientos cuánticos altos de 0.79 y 0.55, respectivamente, medidos en films de PMMA.

Los compuestos **I.13-16** (Figura I.9) presentan un único derivado carbeno N-heterocíclico ortometalado y dos ligandos difluorofenilpiridina iguales. En este tipo de complejos siempre se observa una disposición *trans* de los grupos piridina. Los complejos **I.13** tienen como ligando carbeno un derivado aril-imidazolilideno (**a**) o -bencimidazolili-

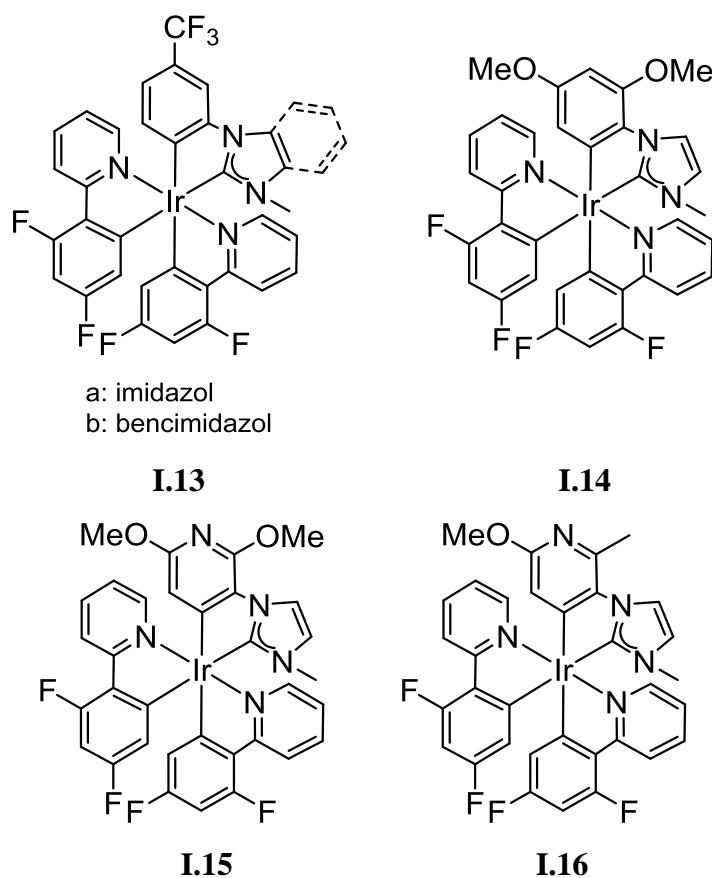


Figura I.9. Complejos de iridio(III) heterolépticos con un ligando NHC ortometalado.

deno (**b**). Emiten a 465 y 469 nm con rendimientos cuánticos elevados, 0.52 y 0.69, respectivamente, en disolución de diclorometano, a temperatura ambiente.²¹ El complejo **I.14** posee una estructura similar a la de **I.13a** en la que el sustituyente -CF₃ del grupo fenilo del carbeno se ha sustituido por dos unidades metóxido, lo cual produce un desplazamiento de la emisión hacia el verde, 497 nm, y una disminución en el rendimiento cuántico hasta 0.34, en disolución de 1,2-dicloroetano, a temperatura ambiente.²² La sustitución del grupo fenilo del ligando NHC ortometalado de **I.14** por una piridina sustituida, complejos **I.15** e **I.16**, da lugar a un desplazamiento de la emisión hacia el azul, con máximos a 467 y 464 nm. El rendimiento cuántico de estos dos compuestos cambia significativamente al sustituir uno de los grupos metóxido por un metilo, pasando de 0.66 para **I.15** a 0.31 para **I.16**.

Algunos grupos han diseñado recientemente complejos con dos ligandos pinza, con el fin de disponer de emisores más rígidos que puedan ayudar a prevenir distorsiones moleculares de los complejos en los estados excitados.²³ Dentro de este grupo de compuestos también destacan los que contienen al menos una unidad NHC (Figura I.10). Los complejos sintetizados por el grupo de Chi y Chou, **I.17**, que contienen un ligando difenilpiridina y otro bis(imidazolilideno)fenilo, emiten en la región del amarillo-verde, a 532 (**a**) y 557 nm (**b**) con rendimientos cuánticos de 0.63 y 1.0, respectivamente, en films de PMMA.²⁴ Este mismo grupo ha descrito los compuestos **I.18**, formados por un ligando bis(imidazolilideno)fenilo y otro fenil-piridina-pirazolato, que emiten en la región del verde, entre 490 y 537 nm, con rendimientos cuánticos entre 0.80 y 1.0, en disolución de diclorometano, a temperatura ambiente.²⁵ Recientemente, nuestro grupo de investigación ha sintetizado los derivados **I.19**, que contienen un ligando tridentado con dos unidades NHC y un segundo ligando pinza de tipo fenil-piridina-imidazolato (**a**) o -bencimidazolato (**b**). Estos compuestos emiten en la región del amarillo-verde, a tempe-

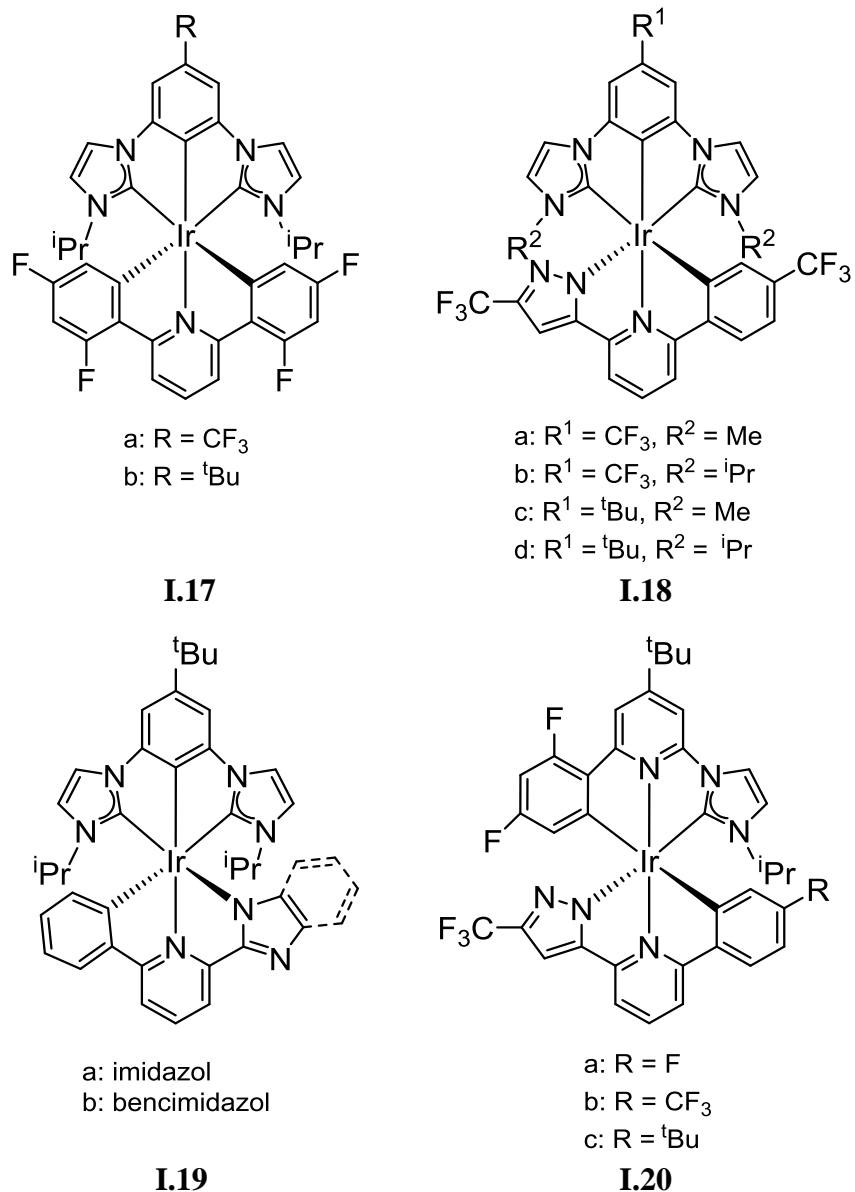


Figura I.10. Complejos de iridio(III) bis-tridentados con ligandos tipo pinza que contienen unidades NHC.

ratura ambiente, tanto en film de PMMA (490 nm, **a**; 590 nm, **b**) como en disolución de MeTHF (496 nm, **a**; 542 nm, **b**). Sin embargo, cuando la disolución se congela a 77 K, los máximos de emisión se desplazan ligeramente hacia la región del azul (482 nm, **a**; 506 nm, **b**). Como se puede observar, la sustitución de la unidad imidazolato por un bencimidazolato produce un ligero desplazamiento de la emisión hacia la región del rojo. El rendimiento cuántico en film de PMMA es mayor para **a** (0.73) que para **b** (0.49), aunque en disolución de MeTHF, a temperatura ambiente, son similares (0.60 y 0.56,

respectivamente).²⁶ Los complejos **I.20**, contienen una única unidad NHC, localizada en un ligando pinza fenil-piridina-imidazolilideno, y un ligando de tipo fenil-piridina-pirazolato. Estos compuestos son excelentes emisores en la región del verde-azulado (473-534 nm) con rendimientos cuánticos cercanos a la unidad (0.91-1.0), en disolución de diclorometano, a temperatura ambiente.²⁷ Los complejos **I.4-14**, **I.16**, **I.18c**, **I.19b** e **I.20b** se han probado en dispositivos OLED con buenos resultados.

I.2. Objetivos de la tesis

El trabajo recogido en esta memoria se ha desarrollado en el marco de un proyecto de investigación financiado por la empresa Universal Display Corporation. De acuerdo con dicha empresa nos propusimos dos objetivos: encontrar un método de síntesis para la preparación de complejos de iridio(III) con dos unidades ortometaladas fenil-NHC, que formasen un ligando tetradentado dianiónico C,C,C,C-dador (Figura I.11) y estudiar la influencia de la sustitución de un grupo ortometalado fenilpiridina por un ligando ortometalado fenil-NHC respecto a las propiedades fotofísicas de complejos de iridio(III) con dos ligandos ortometalados fenilpiridina y un tercer ligando acetilacetonato.

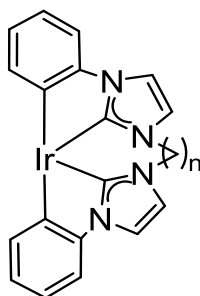


Figura I.11. Complejo de iridio(III) con un ligando tetradentado que contiene dos unidades NHC ciclometaladas.

I.3. Estructura de la tesis

La presente tesis se encuentra dividida en tres capítulos que, a su vez, contienen una breve introducción, una discusión de resultados y unas conclusiones parciales obtenidas.

En el Capítulo 1 se estudia la reactividad del complejo pentahidruro de iridio $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con sales de bis-imidazolio, sustituidas con un grupo arilo, susceptibles de comportarse como quelato o puente. Los resultados muestran la alta tendencia del pentahidruro a formar especies dinucleares promoviendo la metalación de los grupos NHC y la activación de enlaces arílicos soportada por dichas unidades NHC.

En el Capítulo 2 se desarrolla un método sintético para la preparación de nuevos emisores fosforescentes de iridio(III), con un ligando tetradentado dianiónico que contiene dos unidades NHC y otro bidentado monoaniónico derivado de fenilpiridina, que muestran rendimientos cuánticos próximos a la unidad. Además, se pone de manifiesto la importancia del precursor metálico en el modo de coordinación de los ligandos de tipo bis(N-fenil)-bis(NHC).

En el Capítulo 3 se estudian las propiedades fotofísicas de complejos tris-heterolépticos de iridio(III) que contienen un ligando carbeno NHC ciclometalado y se muestran las propiedades electroluminiscentes de un dispositivo OLED dopado con uno de estos derivados, comparándolo con un análogo que contiene un ligando-C,N ortometalado en lugar del NHC ciclometalado.

En la parte final de esta memoria se exponen las conclusiones generales, señalando las aportaciones más importantes de este trabajo y se incluye la parte experimental, en la que se describen las técnicas y aparatos utilizados, así como la preparación y caracterización de los nuevos compuestos. Posteriormente, se recoge la

bibliografía utilizada para la realización de esta tesis. Finalmente, se incluyen dos anexos con los datos fotofísicos y los resultados de los cálculos sobre la composición de los orbitales moleculares y las principales transiciones electrónicas de los complejos estudiados.

Capítulo 1:

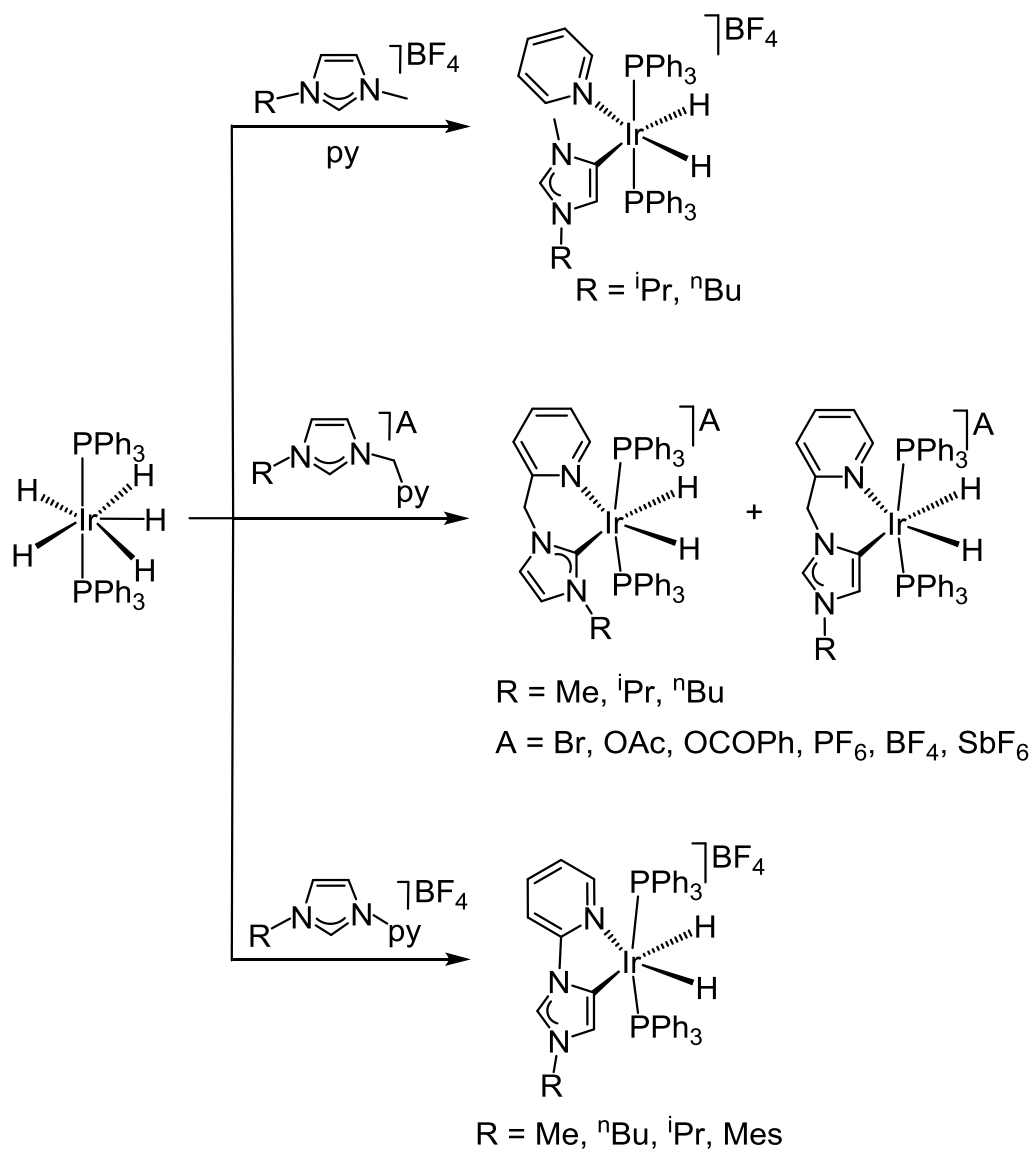
**Formación de complejos dinucleares de iridio
mediante activaciones de enlaces C-H soportadas por
carbenos N-heterocíclicos**

1.1. Introducción

Los complejos de metales de transición con ligandos carbeno N-heterocíclicos tienen múltiples aplicaciones en áreas tan diversas como catálisis,^{13c,14a,28} medicina²⁹ o ciencia de materiales,^{8d,g} tal como se ha mostrado en la introducción de esta memoria, entre otras. Este hecho ha despertado gran interés sobre esta familia de ligandos entre la comunidad organometálica.¹³ Sin embargo, estos ligandos son mucho más que grupos estabilizadores; recientemente se ha demostrado que son buenos grupos directores y asistentes en reacciones de interés general como, por ejemplo, en la activación de enlaces σ .^{15,30}

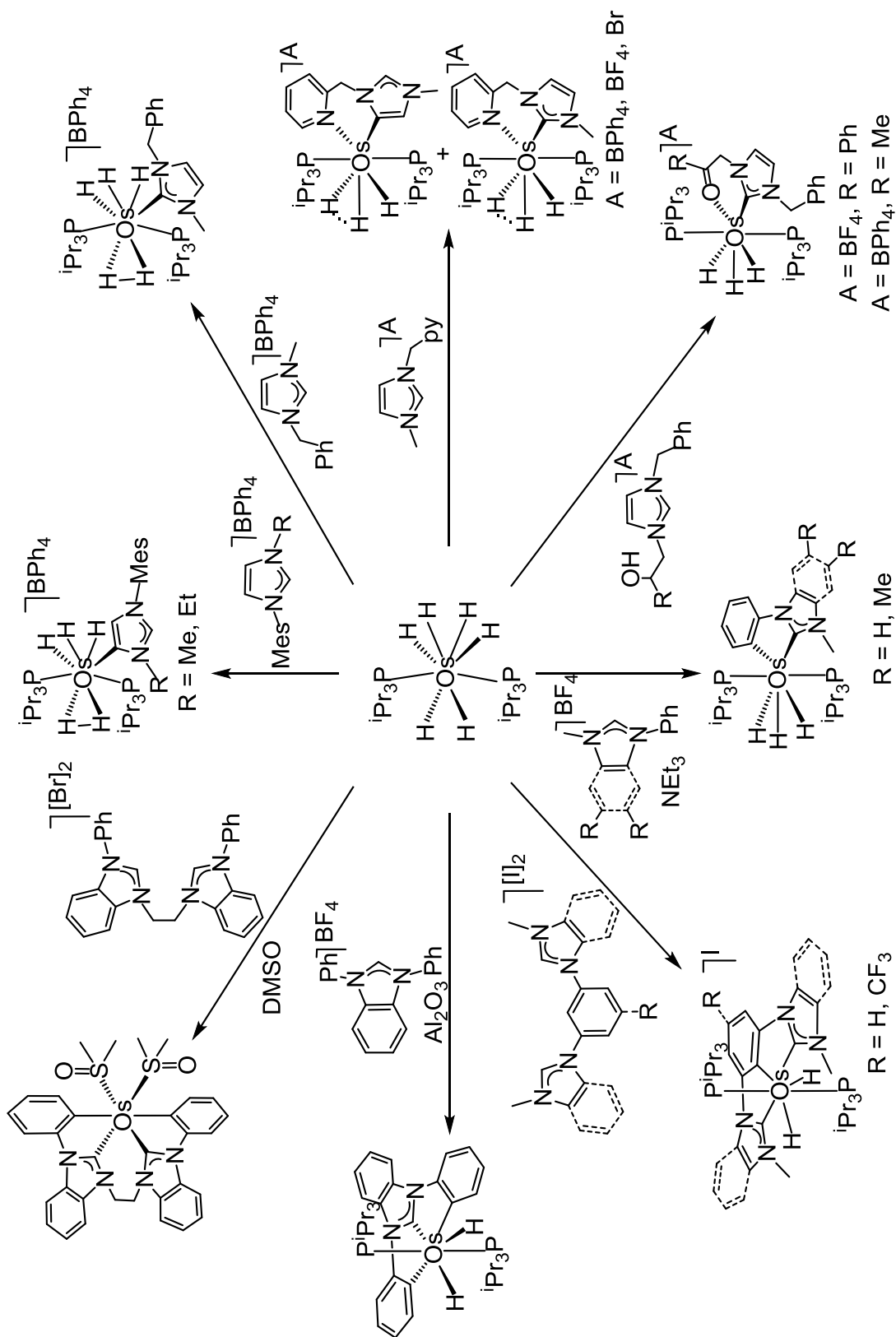
La utilidad de los NHCs como grupos directores en procesos de activación de enlaces σ necesita la coordinación previa de dichos ligandos, mientras que en las reacciones asistidas por NHCs su coordinación tiene lugar después de la ruptura del enlace σ .³¹ En ambos casos, la metalación del grupo NHC requiere el uso de procedimientos específicos. Sin ninguna duda, el método más limpio es la metalación directa de sales de imidazolio o bencimidazolio.³²

Los polihidruros de los metales del grupo del platino son un tipo de complejos de metales de transición de gran interés debido a su capacidad para activar enlaces σ . Esta tendencia les permite interactuar con un amplio rango de campos, incluyendo aquellos donde el uso de los NHCs es relevante.³³ Además, los ligandos hidruro son lo suficientemente básicos como para desprotonar sales de imidazolio o bencimidazolio. Así, los complejos pentahidruro- d^4 $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ (Esquema 1.1)³⁴ y hexahidruro- d^2 $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (Esquema 1.2)³⁵ reaccionan con estas sales para dar lugar a derivados hidruro que contienen un ligando NHC, como resultado de la activación heterolítica del enlace C-H del catión, dirigida o soportada por la formación de un quelato. Los ligandos



Esquema 1.1. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ con sales de imidazolio.

NHC pueden mostrar coordinación normal o atípica dependiendo del anión y del volumen de los sustituyentes unidos directamente al átomo de N. De acuerdo con la capacidad de los polihidruros para generar ligandos NHC y promover reacciones de activación de enlaces σ , el complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es un buen precursor metálico para llevar a cabo reacciones de activación de enlaces σ soportadas por NHCs, incluyendo la formación de ligandos monoaniónicos quelatos- C,C^{15} y pinza- $\text{C},\text{C},\text{C}^{9c}$ y dianiónicos pinza- $\text{C},\text{C},\text{C}^{30f}$ y tetradentados- $\text{C},\text{C},\text{C},\text{C}^{36}$ (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Reacciones del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con sales de imidazolío y

La mayoría de los ligandos de tipo NHC poseen un solo grupo carbeno. Como consecuencia, las reacciones de activación de enlaces σ dirigidas o asistidas por NHCs dan lugar a compuestos mononucleares. Los ligandos con más de una unidad NHC han sido mucho menos estudiados, aunque permiten la preparación de complejos con una gran variedad de geometrías, incluyendo derivados dinucleares.³⁷ Nuestro interés en reacciones de ciclometalación mediante activación de enlaces C-H nos animó a investigar la reactividad del pentahidruro- d^4 $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) frente a una serie de sales de bis(imidazolio) y bis(bencimidazolio) susceptibles de sufrir ortometalación, tales como las mostradas en la Figura 1.1: bis(tetrafluoroborato) de 1,3-bis(3-metilimidazolio)benzeno ($[\text{MeHIm}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HImMe}][\text{BF}_4]_2$; **I**), dihaluro de 1,1'-difenil-3,3'-alquilendiimidazolio ($[\text{PhHIm}(\text{CH}_2)_n\text{HImPh}]\text{X}_2$; **II**) y dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-metilendibencimidazolio ($[\text{PhHBzImCH}_2\text{HBzImPh}]\text{Br}_2$; **III**).

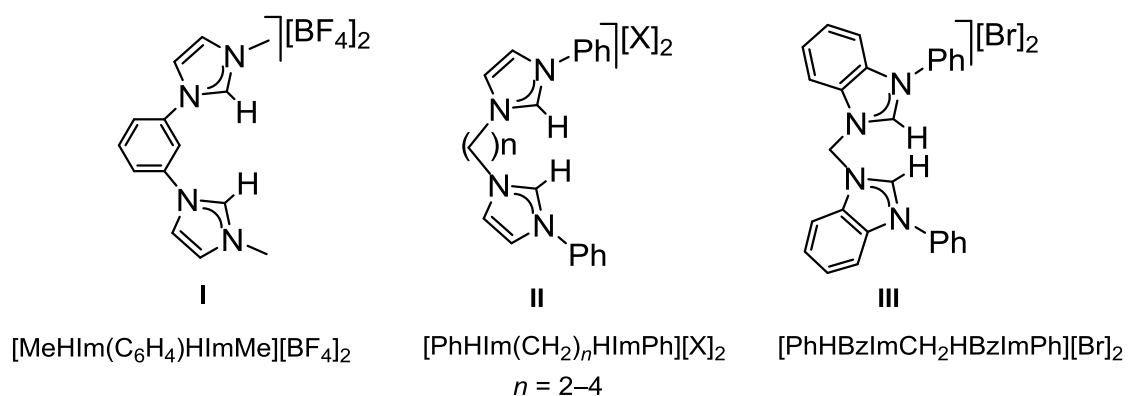


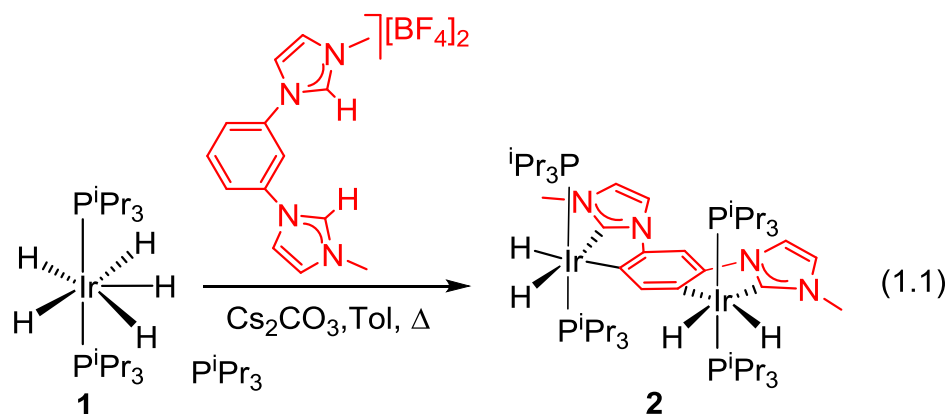
Figura 1.1. Sales de bis(azolio) usadas en este capítulo.

Las sales del tipo **I** han sido ampliamente utilizadas para generar ligandos pinza-C,C,C monoaniónicos, que estabilizan un amplio rango de complejos de metales de transición;^{24-26,38} incluyendo especies dinucleares, cubanos y polímeros de coordinación.³⁹ El modo de coordinación quelato o puente de los ligandos bis-NHC resultantes de la desprotonación de las sales del tipo **II** es función de sus requerimientos estéricos y, por lo tanto, depende del tamaño del sustituyente unido al átomo de N, de la

longitud del conector y del tamaño y número de coligandos alrededor del centro metálico.⁴⁰ Así por ejemplo, en la coordinación de tipo quelato, los ligandos que contienen conectores cortos tienden a situar a los heterociclos cerca del plano xy, mientras que los conectores largos permiten a los anillos azol alinearse cara a cara a lo largo del eje z.³⁷ De acuerdo con los requerimientos estéricos impuestos por un conector metileno, la desprotonación de las sales de tipo **III** normalmente conduce a la formación de quelatos,⁴¹ aunque en algunas ocasiones se ha observado la escisión del ligando como consecuencia de la ruptura de uno de los enlaces N-CH₂.⁴² En este capítulo, se muestra el modo de coordinación al fragmento metálico IrH₂(PⁱPr₃)₂ de los ligandos bis-NHC resultantes de la metalación de las sales mostradas en la Figura 1.1 y su utilidad como soporte para reacciones de activación de enlaces C-H arílicos.

1.2. Reacciones del complejo IrH₅(PⁱPr₃)₂ (**1**) con bis(tetrafluoroborato) de 1,3-bis(3-metilimidazolio)-benceno (**I**)

El comportamiento de **1** no sigue la tendencia general de promover la activación C-H en la posición 2 del anillo de benceno que actúa de conector entre los heterociclos. Como consecuencia, la metalación de los grupos imidazolio no da lugar a una coordinación pinza-C,C,C del ligando. En contraste con lo esperado, el tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno con 1 equivalente de la sal **I**, en presencia de 5 equivalentes de carbonato de cesio,⁴³ a reflujo durante 20 horas da lugar a la especie dinuclear {[IrH₂(PⁱPr₃)₂]₂[μ-(MeImC₆H₂ImMe)]} (**2**) como resultado de la metalación de ambos grupos imidazolio y la doble activación C-H del conector, en las posiciones 4 y 6, por dos centros de iridio distintos (Ecuación 1.1).



A diferencia de **1**, el hexahidruro- d^2 $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ reacciona con el diyoduro del catión de **I** para dar un complejo catiónico d^4 -osmio-dihidruro que contiene el ligando coordinado del modo pinza-C,C,C esperado (Esquema 1.2)^{9c}. En este contexto, se debe mencionar que Braunstein y colaboradores han observado que la activación única del enlace C-H en la posición 4 del anillo aromático conector del ligando 1,3-bis(3-butylimidazol-1-ilideno)benceno dirigida por el grupo imidazolilideno está favorecida cinéticamente con respecto a la formación de complejos pinza-C,C,C de iridio, cuando se utiliza el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) como producto de partida.⁴⁴ La doble activación de los enlaces C-H mostrada en la Ecuación 1.1 es destacable. Una doble activación de enlaces C-H similar promovida por el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ ha sido observada por Danopoulos y colaboradores en la piridina que actúa como conector en el ligando 2,6-bis[3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolilideno]piridina. Sin embargo, a diferencia de **2**, la especie dinuclear resultante es inestable por encima de $-30\text{ }^\circ\text{C}$, lo que ha impedido su completa caracterización.⁴⁵ Una doble activación de enlaces C-H como la observada para **I** se ha descrito también para 2,6-bis-{1-[(4-metilfenil)imino]etil}piridina y 1,3-bis{1-[(4-metilfenil)imino]etil}benceno, que reaccionan con el complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ para dar derivados aromáticos estables 1,7-diosma-2,4,6-triaza-*s*-indaceno y 1,7-diosma-pirrol[3,4,*f*]isoindol, respectivamente.⁴⁶

El complejo **2** se aisló como un sólido blanco con un rendimiento casi cuantitativo y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.2 muestra una vista de la estructura de la molécula, que demuestra la formación del sistema policíclico. Este núcleo diiridapolicíclico, constituido por cinco anillos fusionados, es casi plano. La mayor desviación del mejor plano definido por los 18 átomos es de 0.170(2) Å y corresponde al átomo de iridio Ir(2). A pesar de esta planaridad, los valores calculados del desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS, Nucleus-Independent Chemical Shift)⁴⁷ en el punto crítico de anillo [3+1] (NICS(0)) sólo son significativamente negativos para los anillos imidazolilideno (-9.0 y -9.4 ppm) y para el

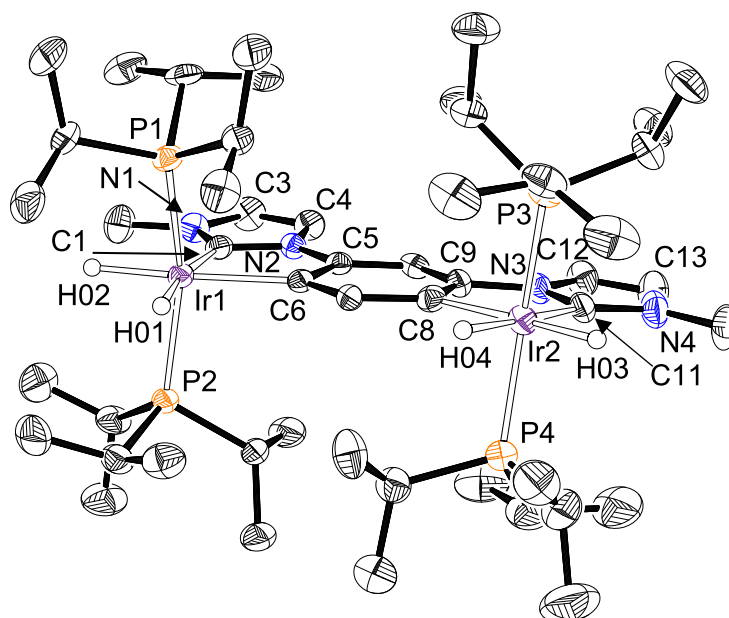


Figura 1.2. Diagrama molecular de **2** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los ligandos hidruro, se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir(1)-C(1) = 2.057(4), Ir(1)-C(6) = 2.137(4), Ir(2)-C(11) = 2.053(5), Ir(2)-C(8) = 2.132(4), N(1)-C(1) = 1.366(5), N(1)-C(3) = 1.381(6), N(2)-C(1) = 1.377(5), N(2)-C(4) = 1.373(5), N(2)-C(5) = 1.423(5), N(3)-C(9) = 1.431(5), N(3)-C(11) = 1.372(6), N(3)-C(12) = 1.384(6), N(4)-C(11) = 1.360(5), N(4)-C(13) = 1.383(7); P(1)-Ir(1)-P(2) = 160.37(4), P(3)-Ir(2)-P(4) = 156.63(5), C(1)-Ir(1)-C(6) = 78.03(17), C(8)-Ir(2)-C(11) = 78.08(17), C(1)-Ir(1)-H(01) = 171.3(14), C(6)-Ir(1)-H(02) = 177.3(14), C(8)-Ir(2)-H(03) = 177.0(15), C(11)-Ir(2)-H(04) = 172.4(15).

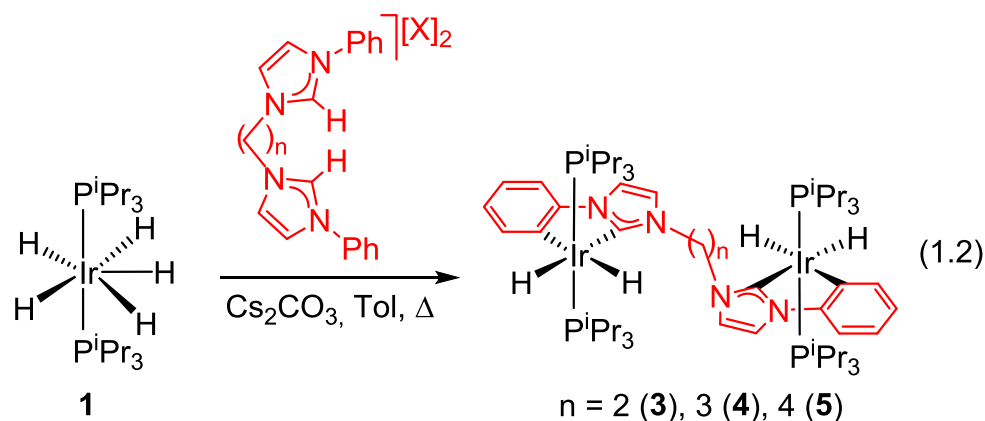
anillo central de seis miembros (-6.8), mientras que los valores para los heterometalaciclos de cinco miembros son ligeramente negativos (-0.3 y -1.2 ppm). Esto sugiere que sólo los anillos de cinco miembros de los extremos y el anillo central de seis miembros son realmente unidades aromáticas, mientras que los heterometalaciclos muestran una aromaticidad mínima. La falta de aromaticidad de estos últimos es coherente con las distancias entre los átomos de nitrógeno de los imidazolilidenos N(2) y N(3) y los carbonos C(5) y C(9) del anillo central (1.423(5) y 1.431(5) Å, respectivamente), que son aproximadamente 0.05 Å más largas que las distancias de enlace C-N dentro de los anillos imidazolilideno (1.360(5)-1.384(6) Å). También es de destacar que las distancias de enlace iridio-imidazolilideno de 2.057(4) Å (Ir(1)-C(1)) y 2.053(5) Å (Ir(2)-C(11)) son aproximadamente 0.08 Å más cortas que las distancias entre los átomos de iridio y los átomos de carbono metalados del anillo central de seis miembros, que son de 2.137(4) Å (Ir(1)-C(6)) y 2.132(4) Å (Ir(2)-C(8)). Este hecho está de acuerdo con lo observado previamente para derivados d^4 -osmio-trihidruro que contienen un ligando fenilimidazolilideno ortometalado. Cálculos DFT (Teoría del Funcional de Densidad) realizados usando los métodos AIM (Teoría de Átomos en Moléculas) y NBO (Orbitales Naturales de Enlace) sugieren que esto es debido a una importante retrodonación- π desde un orbital atómico doblemente ocupado d_{π} del metal al orbital atómico p_z del átomo de carbono carbénico.¹⁵ El poliedro de coordinación alrededor de ambos átomos de iridio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con dos fosfinas en *trans* (P(1)-Ir(1)-P(2) = 160.37(4)° y P(3)-Ir(2)-P(4) = 156.63(5)°) y con los ligandos hidruro situados en el plano del policiclo. Esta distribución de átomos dadores da lugar a fragmentos metálicos equivalentes con ligandos hidruro inequivalentes. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en benceno- d_6 a temperatura ambiente apoyan esta afirmación. Así, el espectro de RMN de ^1H muestra

dos resonancias debidas a los hidruros a -13.57 y -15.00 ppm, que aparecen como dobletes de tripletes con una constante de acoplamiento H-H de 4 Hz y constantes de acoplamiento H-P de 21.1 y 19.4 Hz, respectivamente. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales asignadas a los átomos de carbono metalados se observan a 181.7 ppm (C(1) y C(11)) y 141.1 ppm (C(6) y C(8)) como tripletes con constantes de acoplamiento C-P de 7.0 y 5.9 Hz, respectivamente. Los ligandos fosfina equivalentes dan lugar a un singlete a 29.1 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

1.3. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con sales de 1,1'-difenil-3,3'-alquilendiimidazolio (**II**)

Los dicaciones de tipo **II** con conectores etileno, propileno y butileno también dan lugar a especies dinucleares. El tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno con 1 equivalente de dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendiimidazolio, dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-propilendiimidazolio y diyoduro de 1,1'-difenil-3,3'-butilendiimidazolio, en presencia de 5 equivalentes de carbonato de cesio, a reflujo durante 15-24 horas conduce a los complejos dinucleares $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_n\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ ($n = 2$ (**3**), 3 (**4**), 4 (**5**)) como resultado de la metalación y fenil-ortometalación de ambas unidades fenilimidazolio de las sales, promovidas por diferentes centros metálicos. Esto da lugar a dos fragmentos d^6 -iridio-dihidruo hexacoordinados que contienen un ligando ortometalado fenilimidazolilideno y que están unidos por un puente alquileo (Ecuación 1.2).

La formación de **3** es sorprendente ya que difiere notablemente de lo que se había observado previamente en la reacción entre la sal relacionada dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendibencimidazolio y el complejo hexahidruo- d^2 $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que tiene los mis-



mos requerimientos estéricos que **1**. Dicha reacción da complejos que contienen un ligando tetradentado $C_{aril}-C_{NHC}-C_{NHC}-C_{aril}$ resultante de la metalación y fenil-ortometalación de ambas unidades fenilbencimidazolio de la sal sobre el mismo centro metálico (Esquema 1.2).³⁶ La diferencia entre el comportamiento de **1**, una especie d^4 , y el hexahidruro $OsH_6(P^iPr_3)_2$, una especie d^2 , parece indicar que para racionalizar la forma de coordinación de los ligandos C-dadores resultantes de la metalación de las sales de tipo **II** no solo se deben tener en cuenta los requerimientos estéricos del producto de partida sino también las propiedades electrónicas de su centro metálico.

El carácter dinuclear de los complejos **3-5**, que se aislaron como sólidos blancos con rendimientos entre 40-50%, se confirmó mediante la estructura de rayos X de **3**. La Figura 1.3 muestra el complejo dinuclear, en el cual los fragmentos metálicos cristalográficamente y químicamente equivalentes adoptan una disposición *anti*. El poliedro de coordinación alrededor de los átomos de iridio se puede describir como un octaedro distorsionado con las fosfinas en *trans* ($P(1)-Ir-P(2) = 162.93(3)^\circ$). El plano perpendicular está formado por el ligando quelato-C,C y los hidruros. Las distancias iridio-imidazolilideno e iridio-arilo concuerdan bien con las observadas en **2**. De igual manera que en este último, la primera de ellas ($Ir-C(1) = 2.041(3) \text{ \AA}$) es aproximadamente 0.09 \AA más corta que la segunda ($Ir-C(6) = 2.132(3) \text{ \AA}$).

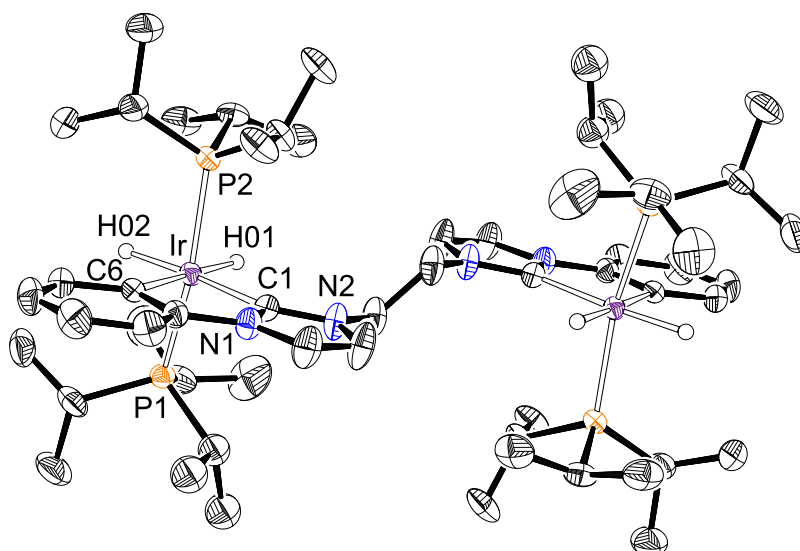
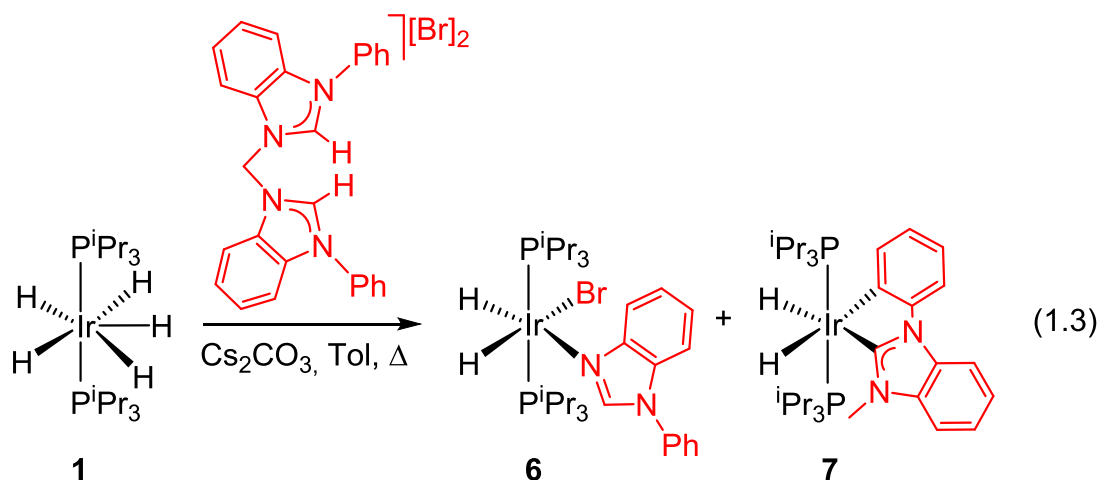


Figura 1.3. Diagrama molecular de **3** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los ligandos hidruro, se han omitido por claridad. La molécula tiene un centro de inversión, por lo que la mitad de su estructura se ha generado por simetría. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-C(1) = 2.041(3), Ir-C(6) = 2.132(3), C(1)-N(1) = 1.369(4), C(1)-N(2) = 1.354(4); P(1)-Ir-P(2) = 162.93(3), C(1)-Ir-C(6) = 78.00(13), C(1)-Ir-H(02) = 171.6(12), C(6)-Ir-H(01) = 175.3(11).

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **3-5** en benceno- d_6 o en diclorometano- d_2 a temperatura ambiente son congruentes con la estructura mostrada en la Figura 1.3. Así, los espectros de RMN de ^1H muestran dos resonancias para los ligandos hidruros inequivalentes aproximadamente a -14 y -15 ppm, que se observan como dobletes de tripletes con constantes de acoplamiento H-H entre 3-4 Hz y constantes de acoplamiento H-P entre 18 y 21 Hz. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales correspondientes a los átomos de carbono metalados del quelato aparecen como tripletes ($^2J_{\text{C-P}} = 5-8$ Hz) en torno a 183 ppm (Im) y entre 150 y 152 ppm (C_6H_4). De acuerdo con la equivalencia de los ligandos fosfina los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran un singlete alrededor de 30 ppm.

1.4. Reacciones del complejo $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-metilendibencimidazolio (**III**)

El catión **III** muestra un comportamiento diferente al observado para los cationes de las sales de tipo **II**. En contraste con los anteriores, éste sufre la ruptura de uno de los enlaces C-N entre el conector metileno y una de las unidades de fenilbencimidazolio. Así, el tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno con 1 equivalente de dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-metilendibencimidazolio en presencia de 5 equivalentes de carbonato de cesio a reflujo, durante 5 horas, da lugar a una mezcla 1:1 de los complejos mononucleares $\text{IrH}_2\text{Br}\{\kappa\text{-}N\text{-(HBzImPh)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**6**) e $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}C,C\text{-(MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**), de acuerdo con Ecuación 1.3. La baja tendencia de **1** a promover la formación de complejos conteniendo ligandos quelato, generados mediante la coordinación de grupos bis-NHC, junto con el pequeño tamaño del puente entre los fragmentos fenilbencimidazolio podrían explicar el comportamiento de **III**. El tamaño del conector parece prevenir la formación de un complejo dinuclear relacionado con **3-5** como consecuencia del impedimento estérico que experimentarían entre sí los ligandos triisopropilfosfina coordinados a dos fragmentos metálicos diferentes.



Los complejos **6** y **7** se caracterizaron mediante difracción de rayos X. La Figura 1.4 muestra la estructura de **6**, mientras que la Figura 1.5 representa la correspondiente a **7**. Ambas estructuras prueban el carácter mononuclear de estos compuestos que se pueden describir como octaedros distorsionados con las fosfinas en *trans* ($P(1)-Ir-P(2) = 164.86(3)^\circ$ para **6** y $157.91(3)^\circ$ para **7**). En el caso de **6**, el plano perpendicular está formado por los ligandos hidruro inequivalentes H(01) y H(02), el anión bromuro que se encuentra en posición *trans* a H(01) ($Br-Ir-H(01) = 176.9(13)^\circ$) y el grupo fenilbencimidazol coordinado a través del átomo de nitrógeno N(1), que se encuentra en disposición *trans* a H(02) ($N(1)-Ir-H(02) = 178.8(13)^\circ$). En el caso de **7**, el plano perpendicular está formado por los hidruros y el ligando fenilbencimidazolilideno ortometalado, que actúa con un ángulo de mordedura de $77.73(13)^\circ$. Las distancias Ir-NHC e Ir-arilo de $2.023(3) \text{ \AA}$ (Ir-C(1)) y $2.112(3) \text{ \AA}$ (Ir-C(4)), respectivamente, están de acuerdo con los parámetros relacionados de **2** y **3**. Al igual que en estos últimos y similar-

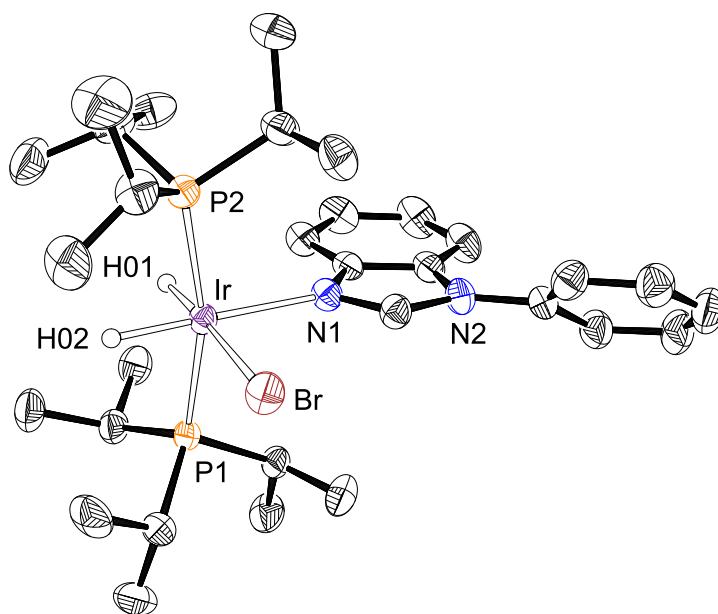


Figura 1.4. Diagrama molecular de **6** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los ligandos hidruro, se han omitido por claridad. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Ir-N(1) = $2.205(3)$, Ir-Br = $2.6582(7)$; $P(1)-Ir-P(2) = 164.86(3)$, $Br-Ir-H(01) = 176.9(13)$, $N(1)-Ir-H(02) = 178.8(13)$.

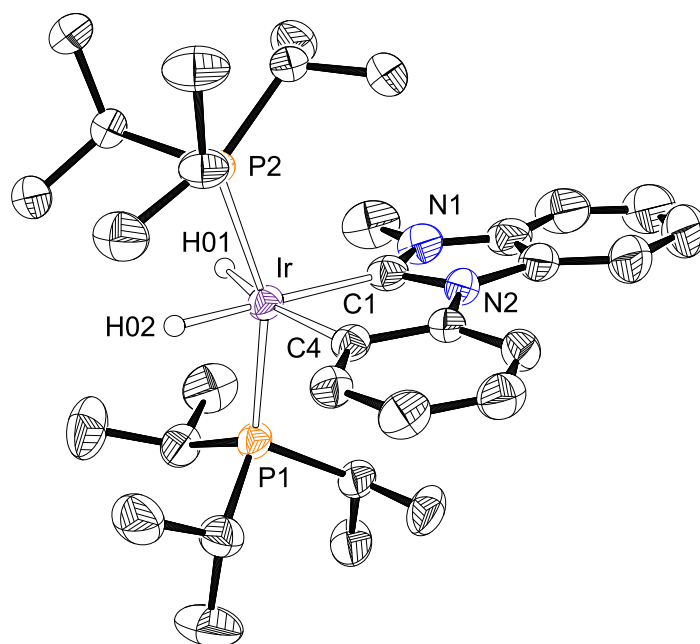
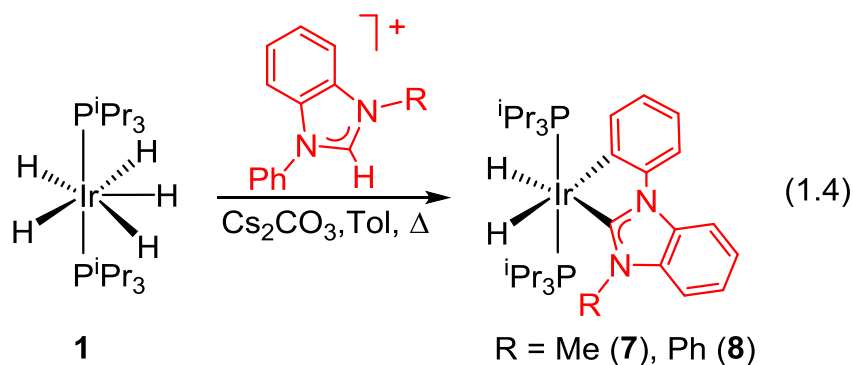


Figura 1.5. Diagrama molecular de **7** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los ligandos hidruro, se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir-C(1) = 2.023(3), Ir-C(4) = 2.112(3); P(1)-Ir-P(2) = 157.91(3), C(1)-Ir-C(4) = 77.73(13), C(1)-Ir-H(02) = 170.4(12), C(4)-Ir-H(01) = 168.1(12).

mente a lo observado para complejos relacionados d^4 -osmio-trihidruro que contienen el mismo ligando,¹⁵ la primera de las distancias es 0.09 Å más corta que la segunda.

Los espectros de RMN en benceno- d_6 a temperatura ambiente son coherentes con sus respectivas estructuras. De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro inequivalentes en ambos compuestos, los espectros de RMN de ^1H contienen dos resonancias a campo alto a -22.39 y -24.08 ppm para **6** y a -12.83 y -14.36 ppm para **7**, que se observan como dobletes de tripletes con constantes de acoplamiento H-H entre 4 y 8 Hz y constantes de acoplamiento H-P entre 15 y 21 Hz. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7**, las resonancias asignadas a los átomos de carbono metalados del ligando ortometalado fenilbencimidazolilideno aparecen como tripletes ($^2J_{\text{C-P}} = 5\text{-}7$ Hz) a 198.0 ppm (C(1)) y 151.4 ppm (C(4)). Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ambos compuestos muestran un singlete alrededor de 30 ppm.

El complejo **7** y su análogo $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**) se pueden obtener como sólidos blancos puros, aislados con unos rendimientos en torno al 40%, mediante las reacciones de **1** con tetrafluoroborato de 1-metil-3-fenilbencimidazolio y cloruro de 1,3-difenilbencimidazolio, respectivamente, en presencia de carbonato de cesio en tolueno a reflujo (Ecuación 1.4).



Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **8**, en benceno- d_6 a temperatura ambiente, están de acuerdo con los de **7**. En el espectro de RMN de ^1H , las resonancias más destacables son las correspondientes a los ligandos hidruro, que aparecen a -13.29 y -14.35 ppm como dobletes ($^2J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz) de tripletes ($^2J_{\text{H-P}} = 21.5$ y 19.3 Hz, respectivamente). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los átomos de carbono metalados del ligando quelato dan lugar a tripletes ($^2J_{\text{C-P}} = 7$ Hz) a 197.2 ppm (BzIm) y 152.1 ppm (C_6H_4), mientras que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 30.2 ppm.

1.5. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo ha revelado que el complejo d^4 -pentahidruro $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ muestra una clara tendencia a formar complejos dinucleares, promoviendo la metalación de las unidades NHC y la activación de enlaces C-H arílicos

soportada por los grupos NHC de sales de arildiimidazolio. Esta tendencia es mayor que su inclinación a formar especies mononucleares conteniendo ligandos pinza-C,C,C y tetradentados-C,C,C,C.

La comparación del comportamiento de este pentahidruro y el previamente descrito para el hexahidruro- d^2 $OsH_6(P^iPr_3)_2$ ^{9c,15,30f,36} muestra diferencias notables en su reactividad. Dado que el impedimento estérico de ambos polihidruros es similar, parece que el modo de coordinación de los ligandos generados a partir de procesos de activación de enlaces C-H de las sales de partida depende no sólo de los requerimientos estéricos de los fragmentos metálicos y de los ligandos generados, sino también de las propiedades electrónicas del centro metálico del complejo de partida.

El impedimento estérico de los coligandos del fragmento metálico también puede determinar la estabilidad de los ligandos generados a partir de las activaciones de enlaces C-H de las sales de partida, cuando el conector entre las unidades NHC es muy corto y los centros metálicos se ven forzados a situarse muy próximos. En este caso, puede tener lugar la ruptura del enlace entre el conector y una de las unidades NHC.

En conclusión, es posible utilizar ligandos bis-NHC para promover activaciones de enlaces C-H de arilos soportadas por grupos NHC. Estos procesos conducen a complejos dinucleares que contienen ligandos puente de tipo C,C-conector-C,C o a especies mononucleares con ligandos pinza-C,C,C o tetradentados-C,C,C,C dependiendo tanto de los requerimientos estéricos de los complejos y sales de partida, como de las propiedades electrónicas del centro metálico de los precursores.

Capítulo 2:

Síntesis de complejos de iridio(III) fosforescentes con un ligando tetradentado-C,C,C,C dianiónico

2.1. Introducción

Las propiedades fotofísicas de los emisores fosforescentes se pueden modular mediante la combinación de diferentes ligandos en la esfera de coordinación del centro metálico. Como se ha mencionado en la introducción de esta memoria, esta sencilla forma de modificar dichas propiedades ha puesto a los complejos heterolépticos de iridio(III) en el centro de la fotoquímica moderna.¹⁰ Como consecuencia, se han descrito diversas clases de compuestos de este tipo, siendo los derivados neutros con tres ligandos bidentados monoaniónicos dadores de tres electrones de tipo $[3b + 3b + 3b^*]$,⁴⁸ con dos ligandos iguales y uno diferente, los que más interés han despertado; probablemente, debido a su fácil obtención a partir de los correspondientes dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$.^{21,49} Debido a que cada compuesto tiene sus propias propiedades fotofísicas, el desarrollo de emisores heterolépticos sufre dos problemas principales: la existencia de varios isómeros con diferente estereoquímica para una misma estequiometría y su gran tendencia a experimentar procesos de redistribución de ligandos.⁵⁰

Una estrategia prometedora para paliar estos problemas consiste en unir los grupos dadores coordinados al centro metálico. La generación de ligandos con mayor denticidad reduce tanto el número de isómeros posibles como el número de compuestos en las mezclas debidos a problemas de redistribución de ligandos. Además, estudios recientes han demostrado que la unión de grupos dadores mediante un conector favorece emisiones más estrechas y desplazadas hacia el azul.³⁶ Esto, que es muy deseable para las aplicaciones en dispositivos OLED, parece estar relacionado con las diferencias menos pronunciadas entre la estructura del estado excitado y la del estado fundamental.^{23c}

Inicialmente, los ligandos bidentados de tipo 3b más utilizados fueron fenilpiridinas ciclometaladas.¹⁰ Sin embargo, como se ha comentado en la introducción

de esta memoria, en algunos casos se están sustituyendo por carbenos aril-N-heterocíclicos ciclometalados (Ar-NHCs) debido a que estos últimos elevan eficazmente la energía del LUMO, dando lugar a una separación de banda más ancha y, por tanto, emisiones de mayor energía. Además, los fuertes enlaces Ir-NHC desestabilizan los estados excitados no emisores centrados en el metal.^{8g,17-22,51} Si se unen dos grupos Ph-NHC ciclometalados mediante una cadena flexible, a través de los átomos de nitrógeno, se pueden generar ligandos dianiónicos tetradentados-C,C,C,C y, por lo tanto, derivados fosforescentes heterolépticos de iridio(III) de tipo [6tt + 3b], con un ligando tetradentado dianiónico dador de 6 electrones (6tt) y otro bidentado monoaniónico dador de 3 electrones (3b).

Los ligandos tetradentados son menos comunes que aquellos con uno, dos o tres átomos dadores, y el carbono es también un átomo dador menos frecuente que nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno o azufre.⁵² Así, aunque el boom de los NHCs ha dado lugar en los últimos años a interesantes complejos que poseen ligandos tetradentados conteniendo uno, dos, tres o cuatro grupos NHC, aquellos que se coordinan por cuatro átomos de carbono dadores son muy escasos.⁵³ La mayoría de los ligandos dadores-C,C,C,C son macrociclos neutros con cuatro unidades NHC, que se coordinan para generar un plano (IV),⁵⁴ con algunas excepciones.⁵⁵ Se han descrito también unos pocos sistemas acíclicos que estabilizan la estructura de tipo V⁵⁶ (Figura 2.1).

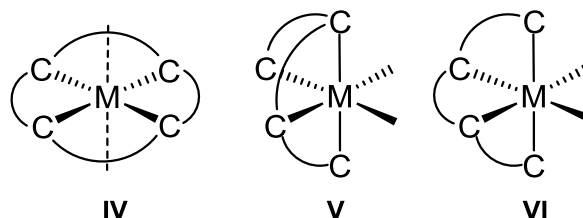
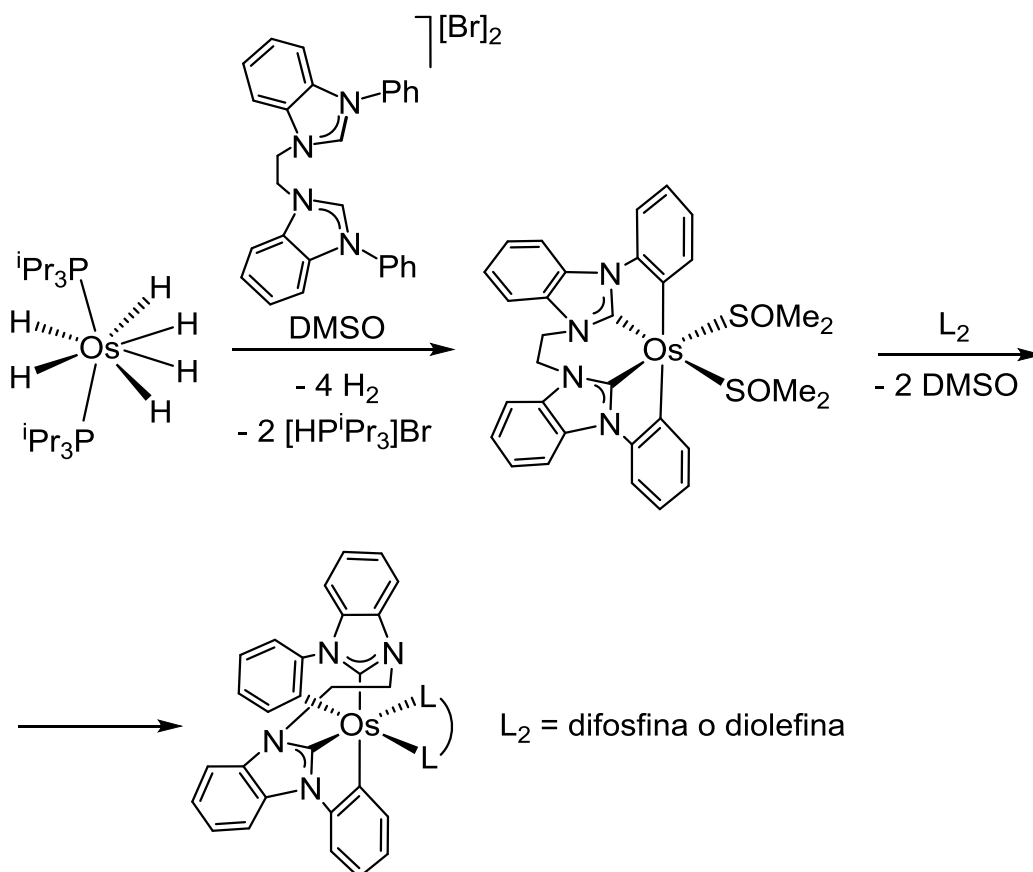


Figura 2.1. Estructuras estabilizadas por ligandos tetradentados-C,C,C,C.

La formación de ligandos tetradentados conteniendo dos unidades ciclometaladas Ar-NHC requiere la coordinación quelato de un ligando bidentado bis(NHC) con sendos sustituyentes fenilo en los átomos de nitrógeno, no unidos a través del conector, y la subsiguiente activación de los enlaces *orto*-CH de ambos sustituyentes N-fenilo dirigida por los átomos de carbono carbénicos de los NHCs.³¹ La coordinación quelato frente a la coordinación puente de los ligandos bis(NHC) es un problema no resuelto.⁴⁰ Tal como se ha mencionado en el capítulo 1 de esta memoria, se ha sugerido que la longitud del conector entre los anillos heterocíclicos juega un papel fundamental en el tipo de coordinación.³⁷ Sin embargo, el problema es bastante más complejo. Así, tal como se muestra en el Esquema 2.1, y como se ha comentado en el capítulo anterior, el complejo



Esquema 2.1. Reacción del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendi-bencimidazolío.³⁶

hexahidruro- d^2 $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ promueve la metalación directa de las unidades bencimidazolio y la activación de un enlace *orto*-CH de cada sustituyente fenilo del catión 1,1'-difeníl-3,3'-etilendibencimidazolio para dar los derivados $\text{Os}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{BzIm(CH}_2)_2\text{BzImC}_6\text{H}_4]\}_2$, que contienen un ligando dianiónico tetradentado-C,C,C,C.³⁶ Como se ha visto en el capítulo 1, el complejo pentahidruro- d^4 de iridio, **1**, en contraste con el hexahidruro- d^2 de osmio reacciona con los haluros de 1,1'-difeníl-3,3'-alquilendiimidazolio ($[\text{PhHIm(CH}_2)_n\text{HImPh]X}_2$; $n = 2, 3, 4$) para dar lugar a los derivados dinucleares **3-5**, independientemente de la longitud de la cadena entre los grupos imidazolio (Ecuación 1.2), aunque el impedimento estérico de ambos polihidruros es el mismo. El ligando tetradentado de las especies $\text{Os}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{BzIm(CH}_2)_2\text{BzImC}_6\text{H}_4]\}_2$ (Esquema 2.1) evita la coordinación de los cuatro átomos dadores en el mismo plano, mientras que favorece disposiciones disfenoidales de tipo silla de montar (**V** y **VI** en la Figura 2.1). La razón de esta preferencia parece ser electrónica, ya que la disposición observada para los átomos dadores no está determinada por la presencia del conector entre los grupos bencimidazolilideno, sino que es la misma que la encontrada en complejos que contienen dos ligandos *N*-fenil-bencimidazolilideno ortometalados independientes.³⁶

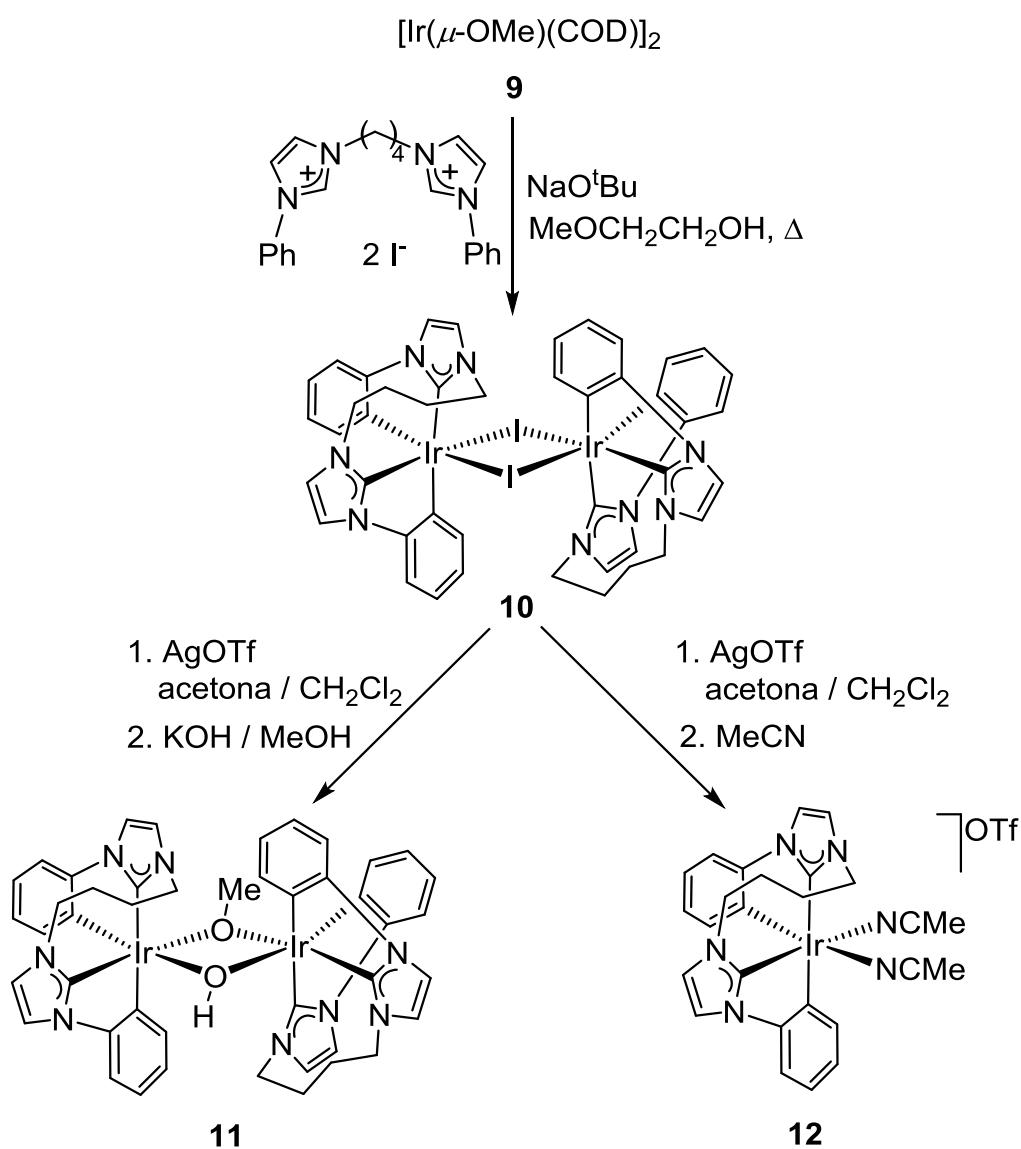
En este capítulo se describe una entrada a especies fosforescentes de iridio(III) del tipo $[6tt + 3b]$, que muestran rendimientos cuánticos cercanos a la unidad y, al mismo tiempo, se demuestra que el precursor sintético juega un papel importante en el modo de coordinación de los ligandos tetradentados bis(*N*-fenil)-bis(NHC).

2.2. El precursor sintético

Los dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{R}_4\text{-NHC)}\}_2]_2$ han demostrado ser precursores útiles para preparar compuestos fosforescentes de iridio(III) del tipo $[3b + 3b + 3b']$, con dos ligandos Ar-NHC ciclometalados, que son los homólogos de nuestros compuestos objetivo $[6tt + 3b]$. Normalmente se obtienen a partir del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ mediante reacciones con las correspondientes sales de imidazolio o bencimidazolio en presencia de una base, y sus estructuras de rayos-X confirman que los grupos NHC se encuentran en disposición *trans* en la esfera de coordinación de los centros de iridio(III).^{51b,d} Como consecuencia, los derivados resultantes $[3b + 3b + 3b']$ también muestran una disposición mutuamente *trans* de los grupos NHC.^{19,20,51h} Dado que, como se ha visto en el capítulo anterior, el uso del pentahidruro de iridio **1** como precursor sintético conduce a compuestos dinucleares con un ligando bis(NHC) actuando como puente, decidimos explorar esta otra estrategia sintética para preparar derivados $[6tt + 3b]$ que contengan dos unidades ciclometaladas Ar-NHC unidas por una cadena butileno. Sin embargo, pensamos que el dímero de puentes metóxido $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (**9**) podría ser un producto de partida más adecuado que el correspondiente dímero de puentes cloruro, debido a que se ha demostrado que el ligando metóxido de este tipo de dímeros permite la metalación directa de sales de imidazolio y bencimidazolio.⁵⁷

El tratamiento de suspensiones de **9** con 3.4 equivalentes de diyoduro de 1,1'-difeníl-3,3'-butilendiimidazolio ($[\text{PhHIm}(\text{CH}_2)_4\text{HImPh}]_2$), en presencia de *tert*-butóxido de sodio (NaO^tBu), a 130 °C, durante 6 horas conduce a la precipitación del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}_2$ (**10**), que se aísla como un sólido blanco con un 65% de rendimiento (Esquema 2.2). Cabe destacar que el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestra dos resonancias para los

átomos de carbono metalados de los grupos NHC, a 175.6 y 153 ppm, y dos resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados de los fenilos, a 150.7 y 131.7 ppm. Esto indica que las unidades imidazolilideno de **10** se encuentran en posición *cis*, en contraste con lo observado para los dímeros relacionados que contienen dos ligandos ciclometalados Ar-NHC independientes. Por lo tanto, a diferencia de los complejos de osmio Os{ κ^4 -C,C,C,C-[C₆H₄BzIm(CH₂)₂BzImC₆H₄]}L₂ mostrados en el Esquema 2.1, el conector entre las unidades NHC de **10** es determinante para situar a los átomos dadores en sus posiciones en la esfera de coordinación de los centros metálicos.



Esquema 2.2. Síntesis de los precursores.

El tratamiento de **10** primero con trifluorometansulfonato de plata (AgOTf) en una mezcla de acetona-diclorometano y posteriormente con una disolución de KOH en metanol da lugar a la sustitución del doble puente yoduro por un puente mixto hidróxido-metóxido. La especie dinuclear resultante $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\text{]}\}]_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OMe})$ (**11**) se aisló con un 47% de rendimiento, también como un sólido blanco. Como en el caso de **10**, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **11**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestra dos resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados de los heterociclos, a 182.7 y 160.9 ppm, y dos resonancias para los átomos de carbono metalados de los fenilos, a 156.8 y 133.0 ppm, lo que indica que la disposición de los átomos de carbono dadores alrededor del centro metálico de **10** se mantiene en **11**. En efecto, esto se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos-X de la estructura

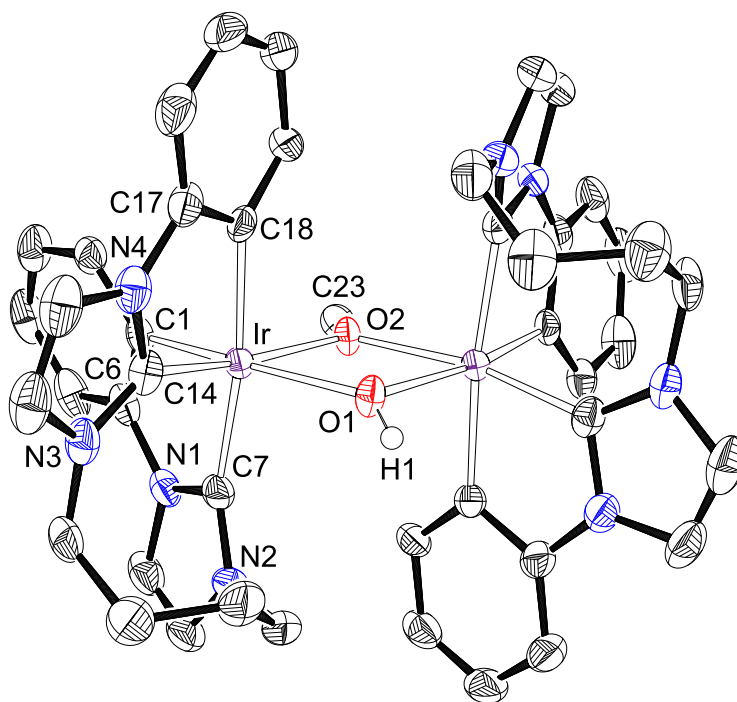


Figura 2.2. Diagrama molecular de **11** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H1, se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–C(1) = 2.019(5), Ir–C(7) = 2.051(6), Ir–C(14) = 1.963(5), Ir–C(18) = 2.066(6), Ir–O(1) = 2.190(4), Ir–O(2) = 2.123(3); C(7)–Ir–C(18) = 172.1(2), O(1)–Ir–C(1) = 169.97(18), O(2)–Ir–C(14) = 168.81(18), C(1)–Ir–C(18) = 93.3(2), C(7)–Ir–C(14) = 97.6(2).

del último (Figura 2.2). Dicha estructura tiene un eje C_2 , que contiene a los átomos de oxígeno de los ligandos puente. Como consecuencia, los ligandos tetradentados se encuentran en disposición *anti*. De acuerdo con los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el poliedro de coordinación alrededor de cada átomo de iridio se puede describir como un octaedro distorsionado con el grupo imidazolilideno de una unidad Ph-NHC ciclometalada en posición *trans* al fragmento fenilo ortometalado de la otra unidad ($\text{C}(7)\text{-Ir-C}(18) = 172.1(2)^\circ$), mientras que el ligando hidróxido se sitúa *trans* al grupo fenilo ortometalado restante ($\text{O}(1)\text{-Ir-C}(1) = 169.97(18)^\circ$), y el ligando metóxido está *trans* al otro anillo imidazolilideno ($\text{O}(2)\text{-Ir-C}(14) = 168.81(18)^\circ$). La capacidad π -dadora de los ligandos puente da lugar a longitudes de enlace Ir-C más cortas. Así, la distancia entre el centro metálico y el grupo fenilo *trans* al ligando hidróxido ($\text{Ir-C}(1) = 2.019(5) \text{ \AA}$) es aproximadamente 0.05 \AA más corta que la distancia entre el átomo de iridio y el fenilo *trans* al anillo imidazolilideno ($\text{Ir-C}(18) = 2.066(6) \text{ \AA}$). De la misma manera, la distancia entre el centro metálico y el grupo imidazolilideno dispuesto *trans* al ligando metóxido ($\text{Ir-C}(14) = 1.963(5) \text{ \AA}$) es aproximadamente 0.09 \AA más corta que la distancia entre el átomo de iridio y el fragmento imidazolilideno situado *trans* al anillo fenilo ($\text{Ir-C}(7) = 2.051(6) \text{ \AA}$). Las distancias de enlace Ir-OH e Ir-OMe de $2.190(4)$ ($\text{Ir-O}(1)$) y $2.123(3)$ ($\text{Ir-O}(2)$) \AA , respectivamente, concuerdan bien con las descritas para puentes dobles hidróxido⁵⁸ y metóxido⁵⁹ en complejos de iridio(III).

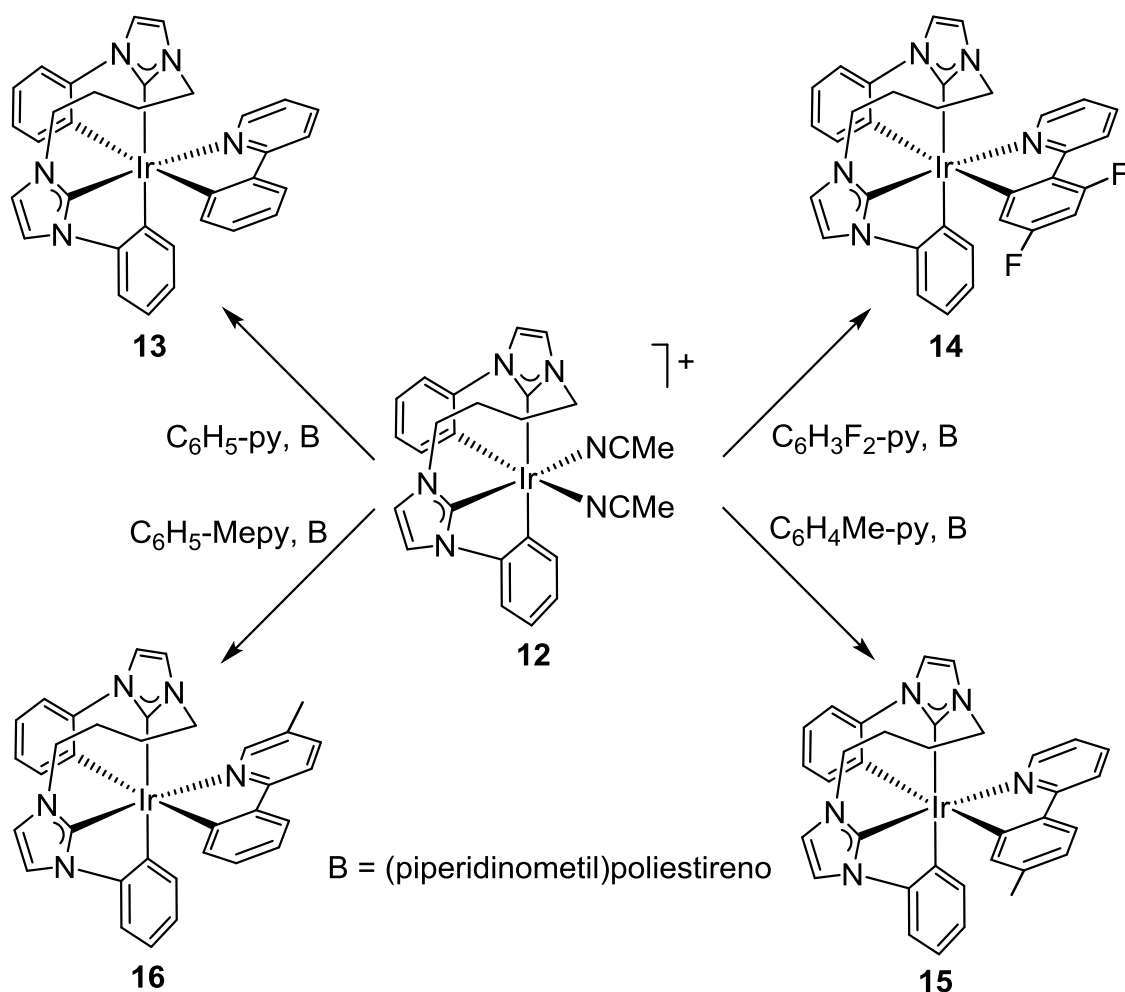
La eliminación de los aniones yoduro de **10** con AgOTf en disoluciones de acetona-diclorometano conduce a una mezcla compleja de especies solvato, que en acetonitrilo dan lugar al derivado mononuclear bis(acetonitrilo) $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$ (**12**, Esquema 2.2). Esta sal se aisló como un sólido blanco con un 71% de rendimiento. La destrucción de la estructura dinuclear no conlleva ningún cambio en la disposición de los átomos de carbono dadores del ligando

tetradentado. Por consiguiente, y de acuerdo con **10** y **11**, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **12**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente contiene dos resonancias debidas a los átomos de carbono metalados de los imidazolilidenos inequivalentes, a 170.9 y 151.1 ppm, y dos señales correspondientes a los átomos de carbono metalados de los fenilos inequivalentes, a 146.8 y 124.6 ppm.

2.3. Síntesis y caracterización de los complejos [6tt + 3b]

El complejo bis(acetonitrilo) **12** es un buen precursor sintético para preparar complejos [6tt + 3b] en los que el grupo bidentado es un ligando de tipo 2-fenilpiridina ciclometalado. El procedimiento implica la activación heterolítica de uno de los enlaces *orto*-CH del grupo fenilo, soportada por el grupo piridilo, utilizando (piperidinometil)-poliestireno como base externa. Las reacciones se llevan a cabo en fluorobenceno a reflujo y son compatibles con sustituyentes en los grupos piridilo y fenilo (Esquema 2.3). Así, bajo las condiciones mencionadas anteriormente, el tratamiento de **12** con 1.0 equivalente de 2-fenilpiridina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-py}$), 2-(2,4-difluorofenil)piridina ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-py}$), 2-(*p*-tolil)piridina ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-py}$) y 5-metil-2-fenilpiridina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Mepy}$) da lugar a los respectivos derivados $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\text{]}\}\{\kappa^2\text{-C,N-[Ar-py]}\}$ ($\text{Ar-py} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-py}$ (**13**), $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py}$ (**14**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me-py}$ (**15**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Mepy}$ (**16**)), que se aislaron como sólidos amarillos analíticamente puros con altos rendimientos (80-95%) sin ninguna purificación posterior.

La estereoquímica de los complejos [6tt + 3b] obtenidos se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos-X de **13**. Su estructura (Figura 2.3) demuestra que la disposición relativa de los átomos dadores del ligando tetradentado no cambia en el nuevo entorno octaédrico, es decir, que el grupo imidazolilideno de una unidad Ph-NHC ciclo-



Esquema 2.3. Síntesis de los complejos [6tt + 3b]

metalada está situado *trans* al anillo fenilo ortometalado de la otra unidad (C(12)-Ir-C(25) = 167.2(2)°). Además, la estructura prueba que, de los dos posibles isómeros resultantes de la ciclometalación de la molécula de fenilpiridina, piridina *trans* a fenilo y piridina *trans* a imidazolilideno, esta última se forma de manera regioselectiva con ángulos piridina-iridio-imidazolilideno y fenilo-iridio-fenilo de 167.2(2) (N(1)-Ir-C(18)) y 170.9(2)° (C(7)-Ir-C(29)), respectivamente. Las distancias iridio-imidazolilideno de 1.956(6) (Ir-C(18)) y 2.072(6) (Ir-C(25)) Å, así como las longitudes de enlace iridio-fenilo de 2.062(6) (Ir-C(12)), 2.090(6) (Ir-C(7)) y 2.115(6) (Ir-C(29)) Å concuerdan con las descritas para el compuesto **11**.

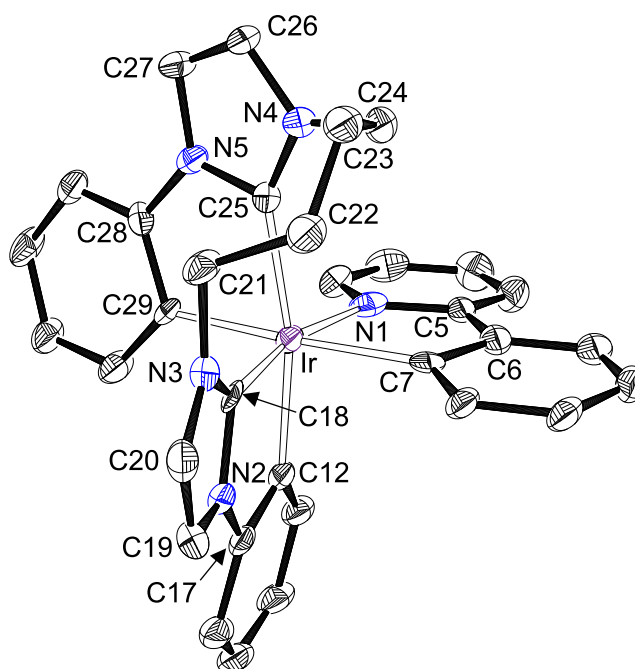


Figura 2.3. Diagrama molecular de **13** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ir–N(1) = 2.096(6), Ir–C(7) = 2.090(6), Ir–C(12) = 2.062(6), Ir–C(18) = 1.956(6), Ir–C(25) = 2.072(6), Ir–C(29) = 2.115(6); N(1)–Ir–C(18) = 167.2(2), C(7)–Ir–C(29) = 170.9(2), C(12)–Ir–C(25) = 167.2(2), N(1)–Ir–C(7) = 78.9(2), C(12)–Ir–C(18) = 79.7(2), C(25)–Ir–C(29) = 77.8(2).

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **13-16**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son congruentes con la estructura mostrada en la Figura 2.3 y concuerdan con los de **10-12**. Así, muestran dos resonancias para los átomos de carbono metalados de los grupos imidazolilideno inequivalentes, aproximadamente a 176 y 165 ppm, y otras dos resonancias para los átomos de carbono metalados de los grupos fenilo inequivalentes del ligando tetradentado, entre 152 y 155 ppm. Además, la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando bidentado dador-C,N aparece entre 171 y 173 ppm para **13**, **15** y **16** y a 179.8 ppm para **14**.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los complejos de iridio [$3b + 3b + 3b'$] que contienen dos ligandos ciclometalados Ph-NHC independientes muestran entornos octaédricos con las unidades NHC dispuestas en posición *trans*. En este

contexto, se debe mencionar que la unión de las unidades ciclometaladas mediante una cadena butileno permite aislar especies con una disposición *cis* de las unidades NHC y, por tanto, con uno de los grupos NHC *trans* a una unidad fenilo.

2.4. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos [6tt + 3b]

La Figura 2.4 muestra los espectros de absorción UV/vis de disoluciones (1.0-6.5) $\times 10^{-5}$ M en MeTHF de los complejos **13-16**, a temperatura ambiente. Los cuatro espectros son similares y muestran tres zonas diferentes: 230-300, 320-410, y más de 420 nm. Con el fin de asignar las absorciones y conocer las transiciones electrónicas implicadas, se han llevado a cabo cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G**) para disoluciones en tetrahidrofurano y se ha realizado un análisis del cambio en la densidad de carga de los distintos fragmentos en los que se ha dividido la molécula (iridio, ligando tetradentado y ligando bidentado). En el Anexo I de esta memoria se muestran

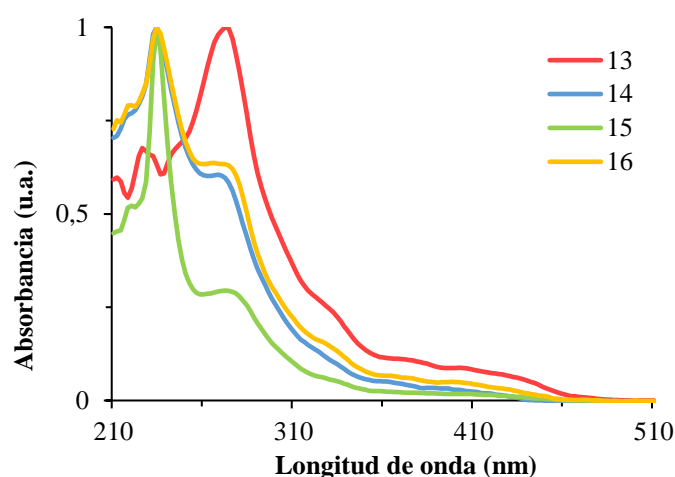


Figura 2.4. Espectros de absorción UV/vis normalizados en MeTHF (6.5×10^{-5} M, **13**; 1.0×10^{-5} M, **14** y **15**; 2.0×10^{-5} M, **16**) a 298 K.

los espectros UV/vis calculados (Figura AI.1) y la composición de las principales transiciones (Tablas AI.1-8), así como una representación de los orbitales moleculares frontera (Figuras AI.2-5) y las energías y análisis de población de los mismos (Tablas AI.9-12). La Tabla 2.1 recoge una selección de las bandas observadas experimentalmente junto con las energías de excitación verticales calculadas y las principales contribuciones a cada una de las transiciones. Las absorciones más intensas en la zona de mayor energía corresponden principalmente a transiciones intraligando e interligando $^1\pi-\pi^*$. Las bandas mucho menos intensas en la región de energía moderada son debidas a transferencias de carga permitidas por spin del metal al ligando fenilpiridina ($^1\text{MLCT}$) mezcladas con transiciones de la unidad NHC al ligando fenilpiridina. Las colas de absorción débil por encima de los 420 nm normalmente se asignan a transiciones $^3\text{MLCT}$ formalmente prohibidas por spin, causadas por el fuerte acoplamiento spin-órbita introducido por el átomo de iridio.^{17,60}

Las propiedades electroquímicas de los complejos 13-16 en disoluciones de acetonitrilo desoxigenado se estudiaron mediante voltametría cíclica (Figura AI.6). Los potenciales redox, referenciados respecto a Fc/Fc^+ , están recogidos en la Tabla 2.2. Los cuatro compuestos muestran un pico de oxidación irreversible con potenciales en la región de 0.23-0.41 V y una reducción cuasi-reversible en la región entre -2.94 y -3.02 V. Los gaps electroquímicos ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$) están de acuerdo con las diferencias entre las energías del HOMO y el LUMO (HLG) obtenidos mediante cálculos DFT y con los reportados previamente para complejos neutros de iridio que contienen dos ligandos ciclometalados Ar-NHC independientes con las unidades NHC en posición mutuamente *trans*.^{19,20,51e,f}

Tabla 2.1. Bandas seleccionadas de los espectros UV/vis de **13-16** (en MeTHF), energías de excitación verticales obtenidas mediante cálculos TD-DFT (en THF) y su composición.

Comp.	λ_{exp} (nm)	ϵ (10^3 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Contri- bución (%)
13	244	16.5	238	0.0678	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2	63
	272	24.5	279	0.0684	HOMO-6 \rightarrow LUMO	83
	344	4.0	345	0.0495	HOMO-2 \rightarrow LUMO	85
	376	2.6	381	0.0250	HOMO-1 \rightarrow LUMO	98
	402	2.1	409	0.0246	HOMO \rightarrow LUMO	98
	444	1.1				
14	234	94.1	242	0.0648	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	48
	266	56.8	278	0.1028	HOMO-6 \rightarrow LUMO	55
					HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	26
	324	12.3	336	0.0119	HOMO \rightarrow LUMO+1	96
	342	6.7	343	0.0399	HOMO-2 \rightarrow LUMO	94
	374	3.8	374	0.0250	HOMO-1 \rightarrow LUMO	97
	400	2.7	401	0.0165	HOMO \rightarrow LUMO	97
430	1.0					
15	234	137	243	0.0555	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	58
	272	40.3	289	0.1577	HOMO-5 \rightarrow LUMO	39
					HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	32
	342	5.2	342	0.0519	HOMO \rightarrow LUMO+1	90
	376	2.9	376	0.0249	HOMO-1 \rightarrow LUMO	98
	404	2.4	404	0.0284	HOMO \rightarrow LUMO	98
440	1.0					
16	234	43.9	254	0.0603	HOMO-9 \rightarrow LUMO	69
	272	27.8	287	0.1571	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	33
					HOMO-5 \rightarrow LUMO	32
					HOMO-1 \rightarrow LUMO+3	14
	340	4.8	341	0.0335	HOMO \rightarrow LUMO+1	78
					HOMO-2 \rightarrow LUMO	18
	376	2.6	377	0.0259	HOMO-1 \rightarrow LUMO	98
	404	2.1	405	0.0284	HOMO \rightarrow LUMO	98
440	0.9					

Tabla 2.2. Datos electroquímicos y energías de los orbitales moleculares calculadas mediante DFT para los complejos **13-16**.

Complejo	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	$E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^b	HLG (eV) ^{b,c}
13	0.26	-2.94	3.20	-4.86	-1.10	3.76
14	0.41	-2.94	3.35	-4.97	-1.16	3.81
15	0.23	-3.02	3.25	-4.84	-1.05	3.79
16	0.23	-3.02	3.25	-4.84	-1.05	3.78

^aMedidos en disoluciones de acetonitrilo desoxigenado (10^{-3} M) / $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M), vs Fc/Fc^+ a $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. ^bValores obtenidos de cálculos DFT de las estructuras electrónicas (Tablas AI.9-12). ^cHLG = LUMO – HOMO.

Los complejos **13-16** son emisores en la región del azul-verde del espectro, bajo fotoexcitación, en films de PMMA dopados con un 5% en peso de la muestra y en polvo a temperatura ambiente, así como en disoluciones en MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K, mostrando bandas centradas entre 455 y 520 nm. Los espectros de emisión se muestran en la Figura 2.5, mientras que la Tabla 2.3 recoge las longitudes de onda calculadas y experimentales, los tiempos de vida, los rendimientos cuánticos a temperatura ambiente, tanto en films de PMMA como en disoluciones en MeTHF, y las constantes de velocidad radiativas y no radiativas. Los espectros de emisión en films de PMMA, en polvo y en MeTHF, a temperatura ambiente, muestran bandas anchas no estructuradas. Sin embargo, los espectros en MeTHF congelado, a 77 K, exhiben estructuras finas vibrónicas que son indicativas de una notable contribución de transiciones $^3\pi-\pi^*$ centradas en los ligandos (^3LC) al estado excitado. Los máximos de emisión además se desplazan hacia la región del azul, lo que se puede atribuir a un significativo carácter $^3\text{MLCT}$ adicional del estado excitado a temperatura ambiente.^{12,19} La naturaleza de los sustituyentes del ligando fenilpiridina ciclometalado tiene una influencia moderada en la emisión. Así, mientras que los complejos sustituidos con metilos **15** y **16** muestran longitudes de onda de emisión similares al derivado no sustitui-

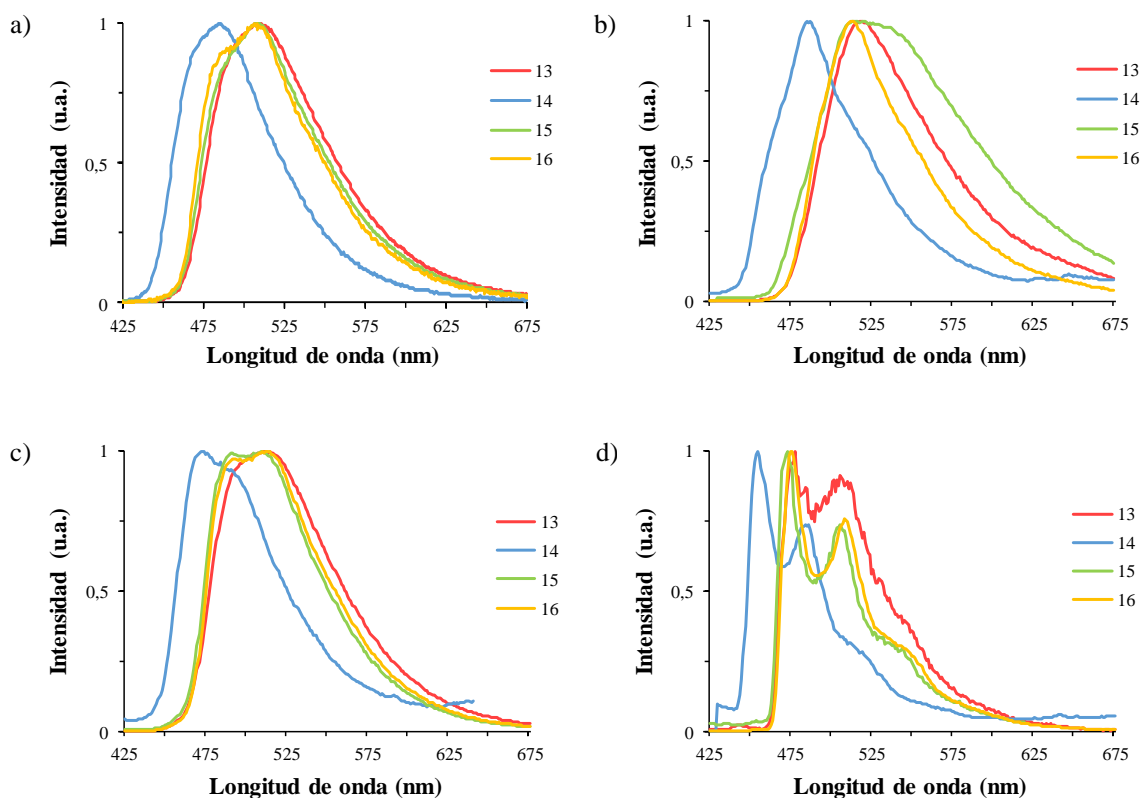


Figura 2.5. Espectros de emisión normalizados de los complejos **13-16**: (a) films de PMMA dopados con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) MeTHF a 298 K, (d) MeTHF a 77 K.

do **13**, la longitud de onda de emisión del complejo **14**, que contiene dos sustituyentes fluoruro, sufre un desplazamiento a mayores energías de aproximadamente 30 nm. Este desplazamiento hacia el azul está de acuerdo con la mayor diferencia de energía HOMO-LUMO de **14** con respecto a las de **13**, **15** y **16**. Debe notarse que, si bien los potenciales de reducción de los cuatro compuestos son similares, el potencial de oxidación de **14** es mayor. Los tiempos de vida son cortos, encontrándose en el rango de 0.6-4.8 μ s, y los rendimientos cuánticos, medidos en films de PMMA, son en todos los casos próximos a la unidad (0.87-0.96), mientras que en disolución a temperatura ambiente son aproximadamente 1 para **13**, **15** y **16** y 0.73 para **14**. En este contexto, se debe mencionar que, hasta donde sabemos, el mayor rendimiento cuántico reportado para complejos con

Tabla 2.3. Propiedades fotofísicas de los complejos **13-16**.

Calc λ_{em}^a (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r (10^5 s^{-1}) ^b	k_{nr} (10^5 s^{-1}) ^b	k_r/k_{nr}
Complejo 13								
505	film PMMA (298)	509	407	1.7	0.93	5.5	0.41	13.3
	polvo (298)	519	475	1.1				
	MeTHF (298)	510	431	3.9	~1	2.6		
	MeTHF (77)	478, 506	439	4.8				
Complejo 14								
478	film PMMA (298)	485	401	1.3	0.87	6.7	1.0	6.7
	polvo (298)	485	450	0.7				
	MeTHF (298)	473	394	1.6	0.73	4.6	1.7	2.7
	MeTHF (77)	455, 484	396	3.1				
Complejo 15								
500	film PMMA (298)	509	401	1.7	0.93	5.5	0.41	13.3
	polvo (298)	517	470	0.6				
	MeTHF (298)	492	424	3.1	~1	3.2		
	MeTHF (77)	473, 506	429	4.5				
Complejo 16								
501	film PMMA (298)	508	403	1.8	0.96	5.3	0.22	24.0
	polvo (298)	513	475	1.1				
	MeTHF (298)	492	425	2.4	~1	4.2		
	MeTHF (77)	476, 510	429	4.4				

^aEmisiones calculadas mediante TD-DFT en THF a 298 K, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T_1 y S_0 . ^bCalculadas de acuerdo con las ecuaciones $k_r = \phi/\tau$ and $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$, donde k_r es la constante de velocidad radiativa, k_{nr} es la constante de velocidad no radiativa, ϕ es el rendimiento cuántico y τ es el tiempo de vida del estado excitado.

dos ligandos independientes Ar-NHC ciclometalados es de 0.79.²⁰ En los films de PMMA, las constantes de velocidad radiativas son un orden de magnitud mayor que las constantes de velocidad no radiativas para **13**, **15** y **16**, mientras que son del mismo orden

de magnitud para el compuesto **14**. Las constantes de velocidad radiativas en disolución y en films de PMMA son comparables. Los excepcionales rendimientos cuánticos en disolución sugieren que la rigidez de la estructura impuesta por el conector entre las unidades carbeno juega un papel muy importante en la luminosidad de los emisores.

Las emisiones se pueden atribuir a los estados excitados T_1 originados por transiciones de transferencia de carga HOMO \rightarrow LUMO. De acuerdo con esto, se observa buena concordancia entre las longitudes de onda de emisión experimentales y las calculadas mediante la estimación de la diferencia de energía entre el estado triplete optimizado y el estado singlete S_0 , en tetrahidrofurano. La Figura 2.6 muestra la distribución de la densidad de spin calculada para los estados T_1 en sus geometrías de mínima energía.

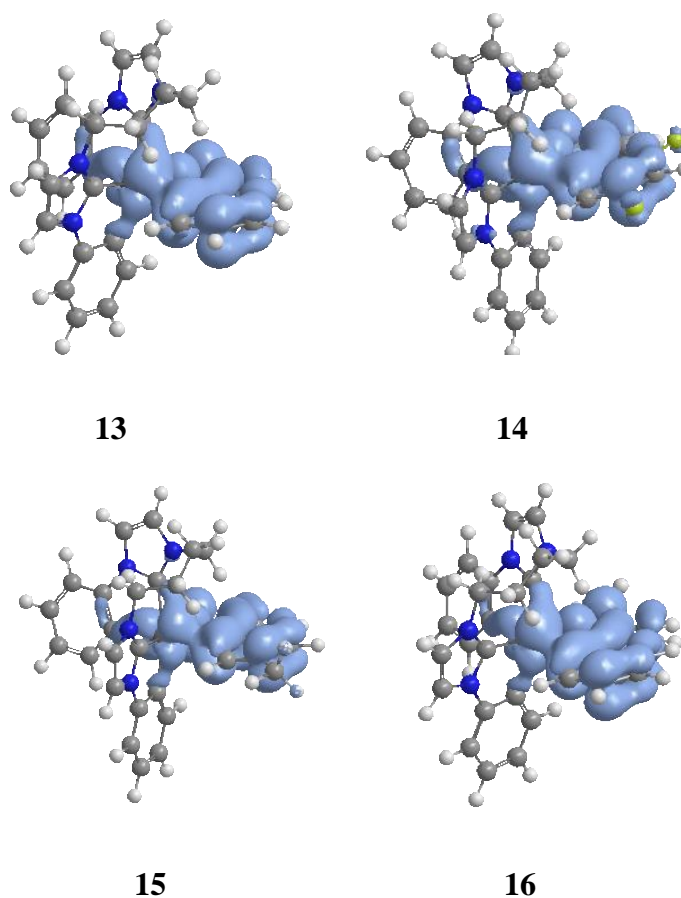


Figura 2.6. Contornos de densidad electrónica de spin desapareada (0.03 ua) calculados para el estado T_1 de los complejos **13–16**.

2.5. Conclusiones

En este capítulo se muestra el descubrimiento de una nueva familia de emisores fosforescentes de iridio(III) del tipo [6tt + 3b], que contienen un ligando tetradentado-C,C,C,C y muestran rendimientos cuánticos cercanos a la unidad. Además, se revela que existen diferencias notables en la estereoquímica y en las características fotofísicas entre los compuestos con dos ligandos ciclometalados Ar-NHC independientes y aquellos que contienen las unidades NHC unidas por una cadena butileno.

El modo de coordinación de los ligandos bis(*N*-fenil)-bis(NHC) depende del precursor metálico. A diferencia del pentahidruro $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que reacciona con diioduro de 1,1-difenil-3,3-butilendiimidazolio para dar un compuesto dinuclear con un puente bis(NHC), el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ metala el catión de la sal para generar un ligando tetradentado-C,C,C,C, formado por dos unidades Ph-NHC ciclometaladas unidas por una cadena butileno, que se coordina a un único átomo de iridio. La especie resultante se transforma fácilmente en el catión $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, que promueve la activación heterolítica de uno de los enlaces *orto*-CH del grupo fenilo de diferentes fenilpiridinas soportada por el grupo piridilo para dar los complejos [6tt + 3b] con rendimientos casi cuantitativos. En contraste con los complejos que contienen dos ligandos independientes Ar-NHC ciclometalados, la estructura de los nuevos compuestos tiene las unidades NHC del ligando tetradentado en disposición *cis* una con respecto a la otra. La rigidez impuesta por la cadena no sólo cambia la disposición de los átomos dadores en la esfera de coordinación del metal, sino que también produce un incremento de la eficiencia cuántica. Así, estos compuestos al ser fotoexcitados emiten en la región del azul-verde, muestran tiempos de vida cortos (0.6-4.8 μs) y alcanzan rendimientos cuánticos próximos a la unidad a temperatura ambiente, tanto en films de

PMMA dopados con un 5% en peso de muestra, como en disoluciones en 2-metiltetrahidrofurano.

En conclusión, la unión de ligandos quelato con cadenas alquileo permite estabilizar isómeros concretos de emisores de iridio(III) heterolépticos, que contienen tres unidades bidentadas, y reducir las mezclas debidas a redistribución de ligandos. Además, la rigidez impuesta por la cadena aumenta la eficiencia cuántica.

Capítulo 3:

Estudio de las propiedades fotofísicas de complejos tris-heterolépticos de iridio(III) conteniendo un ligando carbeno N-heterocíclico ciclometalado

3.1. Introducción

La energía de los estados excitados de los complejos d^6 depende de los ligandos. Por lo tanto, las propiedades fotofísicas de los emisores fosforescentes se pueden controlar, en principio, mediante la selección de ligandos apropiados para formar la esfera de coordinación del metal.^{6,8,10} Sin embargo, como se ha mencionado en el capítulo anterior, las especies que contienen diferentes ligandos sobre el centro metálico muestran una marcada tendencia a sufrir procesos de redistribución de los mismos, que implican reacciones de disociación y sustitución.⁵⁰ El iridio(III) es un ion $5d^6$ que muestra un alto desdoblamiento octaédrico Δ_0 . Así, la configuración electrónica del centro metálico es siempre de bajo spin, y la energía de estabilización del campo de ligandos se maximiza.⁶¹ Esto significa que los complejos octaédricos de iridio(III) son significativamente estables y bastante inertes a la sustitución.⁶² Como consecuencia, y tal como se ha mencionado en el capítulo 2 de esta memoria, hay un interés creciente por los compuestos de iridio(III) heterolépticos fosforescentes,^{27,48,49,63} debido a que parece posible diseñar especies estables con propiedades “a medida” del estado excitado de acuerdo con los requerimientos de una determinada aplicación.¹⁰

Los complejos iónicos de metales de transición se han empleado como emisores en células electroquímicas emisoras de luz,⁶⁴ concretamente cationes ciclometalados de iridio(III) porque son fácilmente accesibles mediante el uso de ligandos quelato-N,N neutros derivados de bipyridinas.⁶⁵ Sin embargo, como se ha explicado en la introducción de esta memoria, los compuestos neutros son los emisores preferidos para la tecnología de los dispositivos OLED.⁸⁻¹⁰ Así, los derivados moleculares de iridio(III) estabilizados por ligandos bidentados dadores de dos o tres electrones (2b o 3b) despiertan mayor interés que las sales de iridio(III), particularmente aquellos que contienen al menos dos ligandos diferentes.⁴⁹

Los complejos neutros de iridio(III) que contienen tres ligandos bidentados diferentes son los que suponen mayores desafíos. Se limitan a unos pocos ejemplos, que se basan en dos arilpiridinas ortometaladas diferentes y un tercer ligando. Este último generalmente suele ser acetilacetato (acac),^{50,66} aunque también se conocen compuestos de este tipo con 8-bencenosulfonamidaquinolinato y 1-(4-metilfenil)isoquinolinato.⁶⁷ Recientemente, el ligando 2-fenilpiridina ortometalado, o 2-(2,4-difluorofenil)piridina, se ha combinado con fenilpirazol ortometalado o 1-(2,4-difluorofenil)pirazol y acac,⁶⁸ mientras que también se ha descrito un nuevo tipo de emisores [4b + 3b' + 2b''] conteniendo 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina como ligando neutro 4b, 2-fenilpiridina como ligando monoaniónico 3b' y un ligando dianiónico 2b'', derivado de 5,5'-bis(trifluorometil)-3,3'-bipirazol o 5,5'-(1-metiletilideno)bis(3-trifluorometil-1*H*-pirazol).⁶⁹

Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) tienen la capacidad de modificar la densidad electrónica del centro metálico.^{13,14} Tal y como se ha comentado anteriormente, los ligandos Ar-NHC ciclometalados están sustituyendo a las arilpiridinas ciclometaladas, ampliamente usadas para preparar emisores para dispositivos OLED, debido a que los primeros producen emisiones más energéticas provenientes de una separación de banda más ancha entre el HOMO y el LUMO.^{8g,17-22,51} En la búsqueda de una modificación eficiente del color y de sistemas estables frente a problemas de redistribución de ligandos, en nuestro grupo de investigación, dentro del proyecto que se mantiene con la empresa Universal Display Corporation, se han preparado recientemente complejos tris-heterolépticos de iridio(III) en los que uno de los ligandos ciclometalados es un grupo Ar-NHC.⁷⁰

En este capítulo se resume el procedimiento que se siguió para sintetizar estas especies heterolépticas de iridio(III) fosforescentes, con tres ligandos quelato dadores de

tres electrones notablemente diferentes, y se lleva a cabo el estudio de sus propiedades fotofísicas. Además, se muestra que la sustitución de un ligando-C,N ciclometalado (3b) en complejos de iridio(III) heterolépticos [3b + 3b + 3b'] por un grupo Ar-NHC-C,C ciclometalado permite la fabricación de un dispositivo OLED con mejores prestaciones electroluminiscentes.

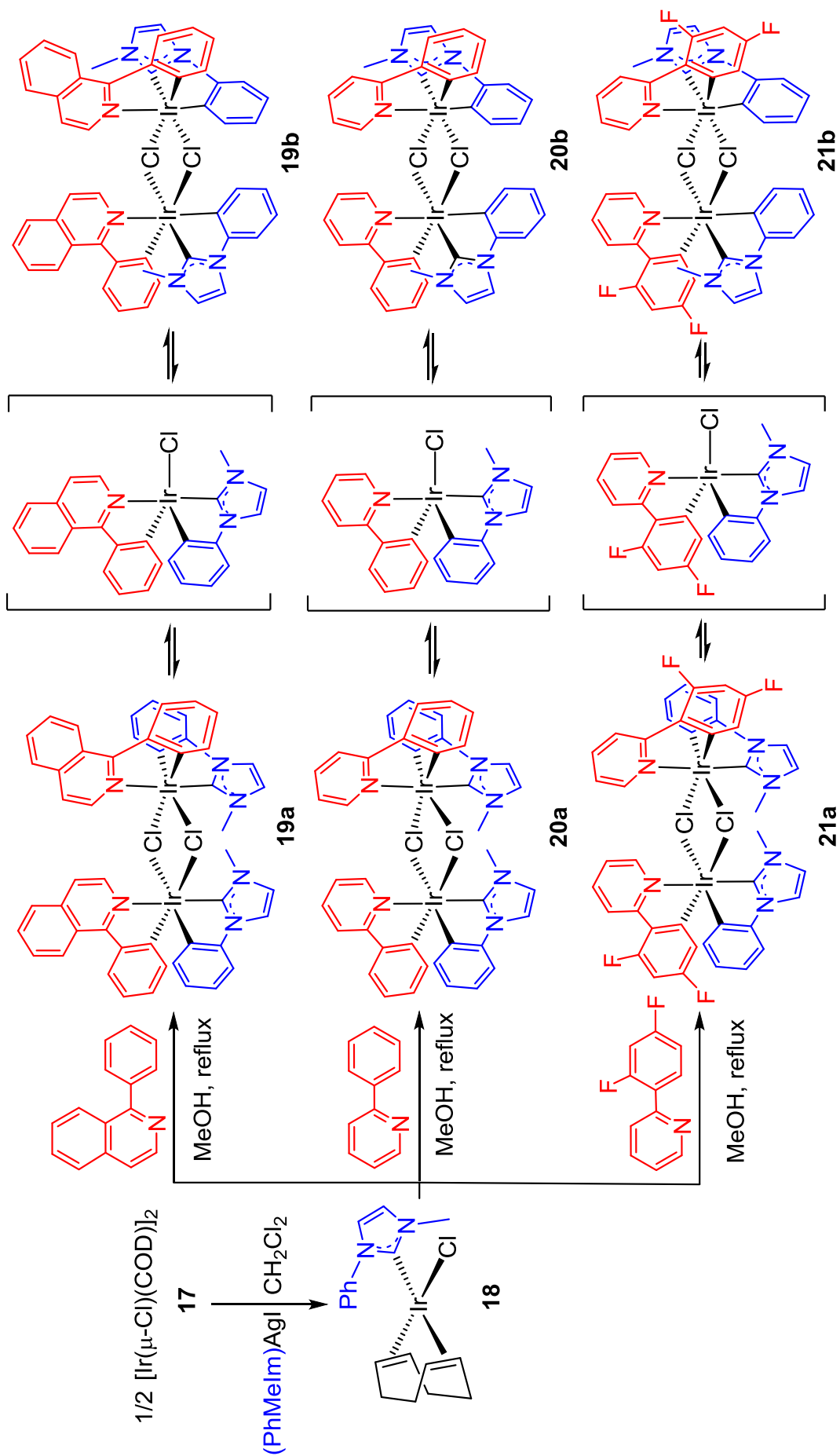
3.2. Preparación de complejos tris-heterolépticos [3b + 3b' + 3b''] con un ligando Ar-NHC

Las especies emisoras de iridio(III) del tipo [3b + 3b' + 3b''] que contienen dos grupos Ar-N-heterocíclicos ciclometalados diferentes y un tercer ligando, generalmente acac, se preparan mediante una adaptación de la síntesis estándar de los complejos [3b + 3b + 3b'], basada en la formación de dímeros de tipo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$. En este método, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (**17**) se calienta a reflujo en 2-metoxietanol, 2-etoxietanol o en una mezcla de estos alcoholes y agua con dos Ar-N-heterociclos diferentes que pueden ciclometalarse. Estas reacciones dan lugar a una mezcla de las especies $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)_2]_2$, $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b')_2]_2$ e $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)(3b')]_2$, que posteriormente se trata con acetilacetona en 2-etoxietanol, en presencia de una base, para dar una nueva mezcla de las especies $\text{Ir}(3b)_2(\text{acac})$, $\text{Ir}(3b')_2(\text{acac})$ e $\text{Ir}(3b)(3b')(\text{acac})$, que se separan mediante cromatografía en columna.^{50,66a-d} Un método alternativo que da lugar directamente a los dímeros mixtos $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(3b)(3b')]_2$ implica la degradación de los complejos [3b + 3b + 3b'] en presencia de ácidos de Lewis que contienen un halógeno X.^{66e} Aoki y colaboradores han publicado un nuevo procedimiento basado en reacciones electrofílicas selectivas sobre un ligando, mediante fenómenos de transferencia interligando de los HOMO.^{67a} Recientemente, nuestro grupo ha demostrado que el dímero

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$ (COE = cicloocteno) induce la ruptura de enlaces *o*-CH y *o*-CBr de 2-(2-bromofenil)piridina en la misma extensión lo que da lugar a una especie $\text{Ir}(3\text{b})(3\text{b}')(\text{acac})$ con dos fenilpiridinas diferentes con alto rendimiento.^{66f} Una de ellas posee un sustituyente bromo en el anillo fenilo en posición orto respecto a la piridina que posteriormente puede ser reemplazado por un grupo alquilo o arilo.^{66g}

Las particularidades de los ligandos NHC hacen que la aplicación de los procedimientos descritos anteriormente no sea viable en este caso. En vista de esta situación, se preparó una especie Ir(I)-NHC, que pudiera promover activaciones de enlaces C-H soportadas tanto por el grupo NHC como por N-heterociclos, de sus correspondientes sustituyentes arilo,³¹ para dar lugar a los intermedios sintéticos clave $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3\text{b})(3\text{b}')]_2$. Para ello se seleccionó 1-fenil-3-metilimidazolilideno (PhMeIm) como modelo de ligando NHC y el dímero **17** como producto de partida, introduciéndose este ligando NHC en la esfera de coordinación del iridio mediante una transmetalación desde la especie de plata $(\text{PhMeIm})\text{AgI}$.^{30g,34d,71} La reacción dio lugar al compuesto mononuclear plano cuadrado $\text{IrCl}(\text{COD})(\text{PhMeIm})$ (**18**) (Esquema 3.1).

Las reacciones del complejo **18** con 1-fenilisoquinolina (C_6H_5 -isoqui), 2-fenilpiridina y 2-(2,4-difluorofenil)piridina dieron los respectivos dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}]_2$ (**19**), $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}]_2$ (**20**) e $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py)}\}]_2$ (**21**), como resultado de las activaciones de sendos enlaces *o*-CH de los sustituyentes arilo de los grupos imidazolilideno coordinado y heterociclo añadido, dirigidas por los grupos NHC y piridilo, y de la hidrogenación de uno de los dobles enlaces del dieno coordinado, que se libera en el proceso. Estos dímeros se obtuvieron como una mezcla de isómeros **a** (Im *trans* a N) y **b** (Im *trans* a Cl), que en disolución se encuentran en un equilibrio dinámico (Esquema 3.1). La isomerización podría tener lugar a través de intermedios mo-

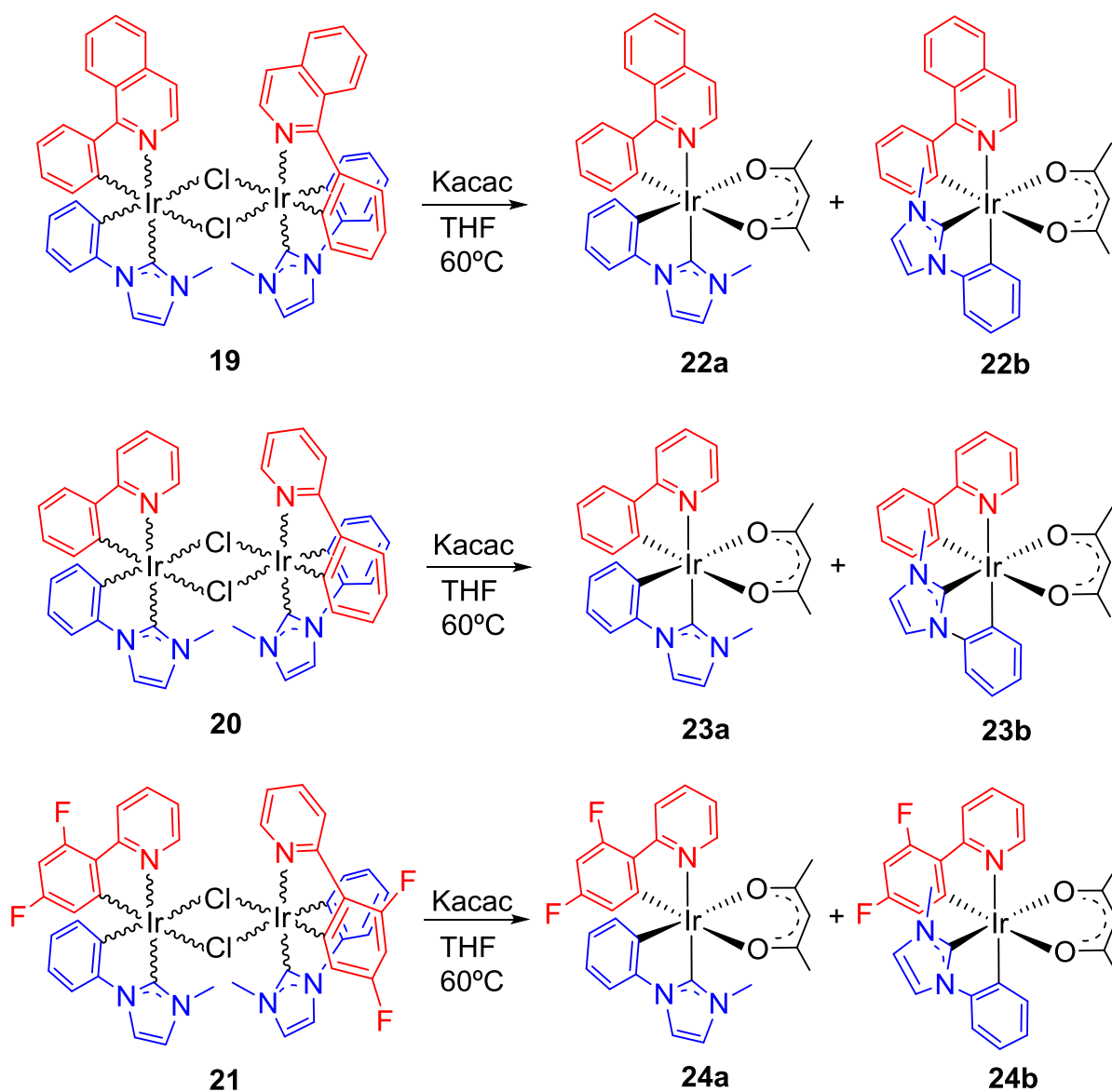


Esquema 3.1. Síntesis de los complejos 18–21.

nonucleares pentacoordinados IrCl(3b)(3b'), provenientes de la ruptura de los puentes cloruro. Es de destacar que, en contraste con los sistemas que contienen dos arilpiridinas diferentes, en este caso no se observaron los correspondientes dímeros homolépticos. A partir de la mezcla de los isómeros de **19**, se obtuvieron cristales del complejo **19a** adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X. Su estructura demostró la eficacia del procedimiento descrito para preparar dímeros $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(3b)(3b')]_2$ con dos ligandos ciclometalados Ar-NHC y Ar-N-heterociclo.

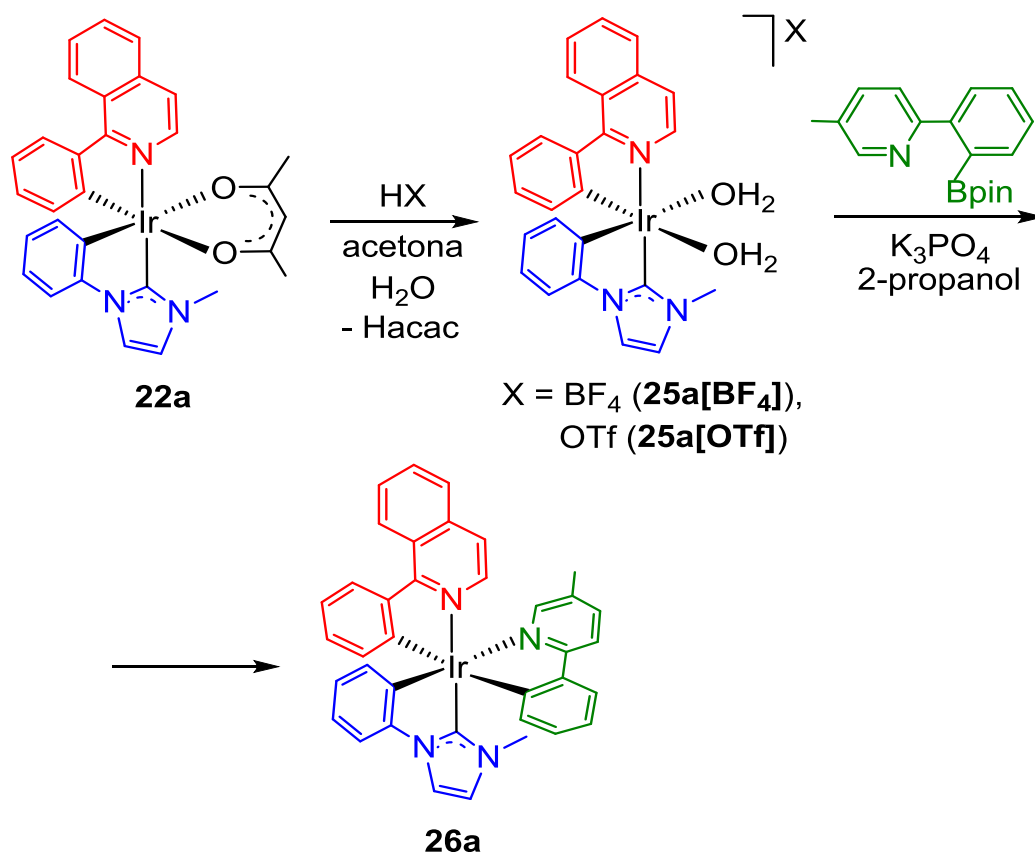
Las mezclas de isómeros **19-21** reaccionan con acetilacetato de potasio para dar los derivados acetilacetato correspondientes (Esquema 3.2), que se obtienen como mezclas de isómeros **a** (Im *trans* a N) y **b** (Im *trans* a O) de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}(\kappa^2\text{-O,O-acac})$ (**22**), $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}(\kappa^2\text{-O,O-acac})$ (**23**) e $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py)}\}(\kappa^2\text{-O,O-acac})$ (**24**). Estos isómeros se separaron mediante cromatografía en columna y su estereoquímica se confirmó mediante análisis de difracción de rayos-X de monocristales de los complejos **22a**, **23a** y **23b**.

Con el fin de reemplazar el ligando acac por un segundo grupo -C,N diferente al ya coordinado se siguió un procedimiento similar al descrito por Gray y colaboradores para la síntesis de complejos ciclometalados de iridio(III), consistente en reacciones de transmetalación asistidas por una base partiendo de cationes *cis*-bis(aquo)iridio y esteres arilborónicos.⁷² Así, el tratamiento de disoluciones de **22a** en acetona/agua con ácido tetrafluorobórico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) o ácido triflico (HOTf) produce la protonación del ligando acetilacetato, que se sustituye por 2 moléculas de agua, dando lugar al catión bis(aquo) $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (**25a**) tal como se muestra en el Esquema 3.3.



Esquema 3.2. Síntesis de los complejos tris-heterolépticos [3b + 3b' + 3b''] con un ligando acac.

La sal obtenida con triflato como contraión (**25a**[OTf]) se analizó mediante difracción de rayos-X y su estructura confirmó que la geometría en torno al átomo de iridio es similar a la del complejo de partida, es decir, posee el grupo imidazolilideno *trans* al átomo de N del grupo isoquinolina y las moléculas de agua en las posiciones que ocupaban los átomos de oxígeno del ligando acac.



Esquema 3.3. Síntesis de los complejos tris-heterolépticos [3b + 3b' + 3b''] que contienen un ligando Ar-NHC ciclometalado y dos Ar-N-heterociclos ortometalados diferentes.

El tratamiento de disoluciones de **25a[BF₄]** en 2-propanol con 2-(2-pinacolborilfenil)-5-metilpiridina en presencia de un gran exceso de fosfato de potasio (40 equiv) dio lugar al complejo tris-heteroléptico $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-ImMe)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-Mepy)}\}$ (**26a**), que contiene dos ligandos Ar-N-heterocíclicos ciclometalados diferentes y un fragmento Ar-NHC ciclometalado (Esquema 3.3). Su estructura, confirmada mediante análisis de difracción de rayos-X, reveló que se mantiene la misma disposición relativa de los ligandos C,C-C₆H₄-ImMe y C,N-C₆H₄-isoqui que en los complejos **22a** y **25a**.

3.3. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos [3b + 3b' + 3b'']

La Figura 3.1 muestra los espectros de absorción UV/vis de disoluciones ($1.25\text{-}4.0) \times 10^{-5}$ M en MeTHF de los complejos **22-24** y **26a**, a temperatura ambiente. Los espectros presentan absorciones en tres zonas de diferente energía: menos de 320, 320-500 y más de 500 nm para **22a**, **22b** y **26a**, y menos de 320, 320-450 y más de 450 nm para **23a**, **23b**, **24a** y **24b**. Con el fin de asignar las absorciones y conocer las transiciones electrónicas implicadas, se han llevado a cabo cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G**) para disoluciones en tetrahidrofurano, y se ha realizado un análisis del cambio en la densidad de carga de los distintos fragmentos en los que se ha dividido la molécula (iridio, ligando-C,N, ligando-C,C y ligando acac para los complejos **22-24** e iridio, ligando-C,C y dos ligandos-C,N para el compuesto **26a**). En el Anexo II de esta memoria se encuentran recogidos los espectros UV/vis calculados (Figura AII.1) y la composición de las principales transiciones (Tablas AII.1-14), así co-

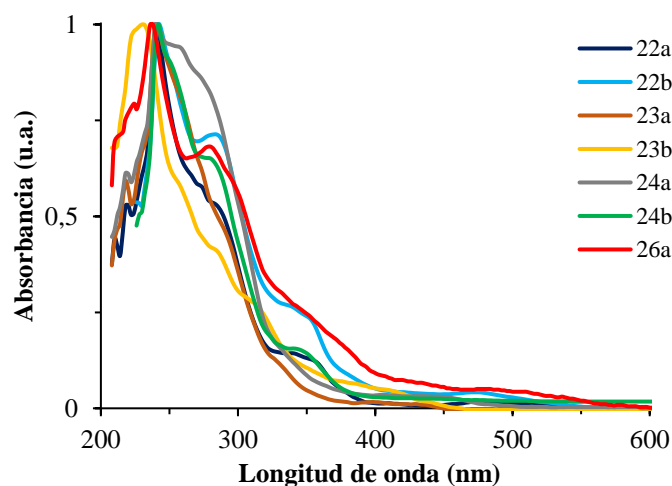


Figura 3.1. Espectros de absorción UV/vis normalizados en MeTHF (4.0×10^{-5} M, **22-24**; 1.25×10^{-5} M, **26a**) a 298 K.

mo una representación de los orbitales moleculares frontera (Figuras AII.2-8) y las energías y análisis de población de los mismos (Tablas AII.15-21). En todos los casos, los HOMOs están dominados principalmente por orbitales *d* del metal, los orbitales π de los ligandos-C,C ciclometalados y, en menor medida, los orbitales π de los ligandos-C,N ciclometalados; mientras que los LUMOs están localizados fundamentalmente en orbitales π^* de los ligandos-C,N ciclometalados. En el caso del compuesto **26a**, el LUMO se localiza casi exclusivamente (96%) en el ligando fenilisoquinolinato.

En la Tabla 3.1 se recogen una selección de las bandas observadas en los espectros de absorción junto con las energías de excitación calculadas y las principales contribuciones a cada una de las transiciones. Las absorciones en la región de mayor energía corresponden a transiciones interligando $^1\pi-\pi^*$, principalmente del grupo C,C a los ligandos-C,N. En el caso de los complejos con fenil-isoquinolina **22a**, **22b** y **26a**, las bandas en la zona de energía moderada se deben a transferencias de carga permitidas por spin del metal al ligando fenil-isoquinolinato ($^1\text{MLCT}$) mezcladas con transiciones del ligando-C,C al fenil-isoquinolinato y del grupo acac al fenil-isoquinolinato para los compuestos **22a** y **22b**. Para los complejos **23a**, **23b**, **24a** y **24b** las bandas en la zona de energía moderada se deben a transferencias de carga permitidas por spin del metal al ligando-C,N ($^1\text{MLCT}$) mezcladas con transiciones de los ligandos-C,C y acac al ligando-C,N. De manera similar a lo observado para los complejos **13-16** del capítulo anterior, las colas de absorción débil por encima de los 500 nm para **22a**, **22b** y **26a** o por encima de los 450 nm para **23a**, **23b**, **24a** y **24b** se asignan a transiciones $^3\text{MLCT}$ formalmente prohibidas por spin, causadas por el fuerte acoplamiento spin-órbita introducido por el átomo de iridio.^{50,60,66-69}

Tabla 3.1. Bandas seleccionadas de los espectros UV/vis de **22-24** y **26a** (en MeTHF), energías de excitación verticales obtenidas mediante cálculos TD-DFT (en THF) y su composición.

Complejo	λ_{exp} (nm)	ϵ (10^3 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Contri- bución (%)
22a	240	34.0	245	0.0848	HOMO-3→LUMO+4	54
	348	4.5	355	0.1235	HOMO-3→LUMO	94
	488	0.6	501	0.0446	HOMO→LUMO	98
	524	0.3				
22b	242	60.5	242	0.1004	HOMO-5→LUMO+3	20
					HOMO-4→LUMO+3	19
	350	14.5	329	0.1774	HOMO-4→LUMO	47
	470	2.5	497	0.0717	HOMO→LUMO	96
	534	0.6				
23a	240	40.1	269	0.1206	HOMO-7→LUMO	51
	338	5.1	338	0.0575	HOMO-2→LUMO	85
	450	1.2	425	0.0335	HOMO→LUMO	97
	484	0.2				
23b	242	48.3	246	0.0521	HOMO-2→LUMO+4	57
	342	7.5	343	0.0728	HOMO-2→LUMO	90
	430	1.2	416	0.0313	HOMO→LUMO	97
	452	0.5				
24a	242	29.6	263	0.1331	HOMO-3→LUMO+2	65
	334	3.0	334	0.0611	HOMO-2→LUMO	78
	415	0.3	412	0.0289	HOMO→LUMO	96
	440	0.2				
24b	248	28.9	304	0.0615	HOMO-3→LUMO	81
	330	7.9	336	0.0154	HOMO→LUMO+2	93
	426	1.4	406	0.0255	HOMO→LUMO	97
	452	0.5				

Tabla 3.1. (Continuación)

Complejo	λ_{exp} (nm)	ϵ (10^3 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Transición	Contri- bución (%)
26a	237	44.5	255	0.1113	HOMO-1→LUMO+8	47
	282	30.0	277	0.1369	HOMO-3→LUMO+3	55
	358	9.8	338	0.0993	HOMO-5→LUMO	83
	502	1.9	502	0.0321	HOMO→LUMO	98
	552	0.9				

Las propiedades electroquímicas de los isómeros **22a**, **23a**, **24a** y **26a** en disoluciones de acetonitrilo desoxigenado se estudiaron mediante voltametría cíclica y los voltamogramas se muestran en la Figura AII.9 del Anexo II. Los potenciales redox, referenciados respecto a Fc/Fc^+ , están recogidos en la Tabla 3.2. Todos estos complejos muestran un proceso de oxidación reversible entre 0.17 (**26a**) y 0.51 V (**24a**). Para los derivados fenilisoquinolinato, **22a** y **26a**, se observan también ondas de reducción cuasi-reversibles a -2.25 y -2.28 V, respectivamente, mientras que para **23a** y **24a** no se observan picos de reducción dentro de la ventana del disolvente. El gap electroquímico observado para **22a** y **26a** y la ausencia de una reducción observable para **23a** y **24a** está de acuerdo con la diferencia de energía HOMO-LUMO estimada mediante cálculos DFT (Tablas 3.2 y AII.15-21 y Figuras AII.2-8).

Tabla 3.2. Datos electroquímicos y energías de los orbitales moleculares calculadas mediante DFT para los complejos **22a-24a** y **26a**.

Complejo	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^a	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V) ^a	$E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^b	HLG (eV) ^{b,c}
22a	0.34	-2.25	2.59	-4.90	-1.74	3.16
23a	0.36			-4.89	-1.23	3.66
24a	0.51			-5.05	-1.30	3.75
26a	0.17	-2.28	2.45	-4.84	-1.69	3.15

^aMedidos en disoluciones de acetonitrilo desoxigenado (10^{-3} M) / $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M), vs Fc/Fc^+ a $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. ^bValores obtenidos de cálculos DFT de las estructuras electrónicas (Tablas AII.15-21). ^cHLG = LUMO – HOMO.

Estos derivados [3b + 3b' + 3b''] Ar-NHC son emisores fosforescentes bajo fotoexcitación en films de PMMA dopados con un 5% en peso de la muestra y en polvo a temperatura ambiente, así como en disoluciones en MeTHF a temperatura ambiente y a 77 K. Los derivados fenilisoquinolinato **22a**, **22b** y **26a** emiten en la región del rojo, mostrando bandas centradas entre 580 y 655 nm, mientras que las emisiones de los compuestos **23a**, **23b**, **24a** y **24b** tienen lugar en la región del verde entre 465 y 532 nm. Esta diferencia de comportamiento es congruente con los gaps HOMO-LUMO mostrados en la Tabla 3.2, que son mayores para **23a** y **24a** que para los derivados fenilisoquinolinato **22a** y **26a**. La Figura 3.2 muestra los espectros de emisión de los complejos, mientras que la Tabla 3.3 recoge las longitudes de onda calculadas y experimentales, los tiempos de vida, los rendimientos cuánticos y las constantes de velocidad radiativas y no radiativas.

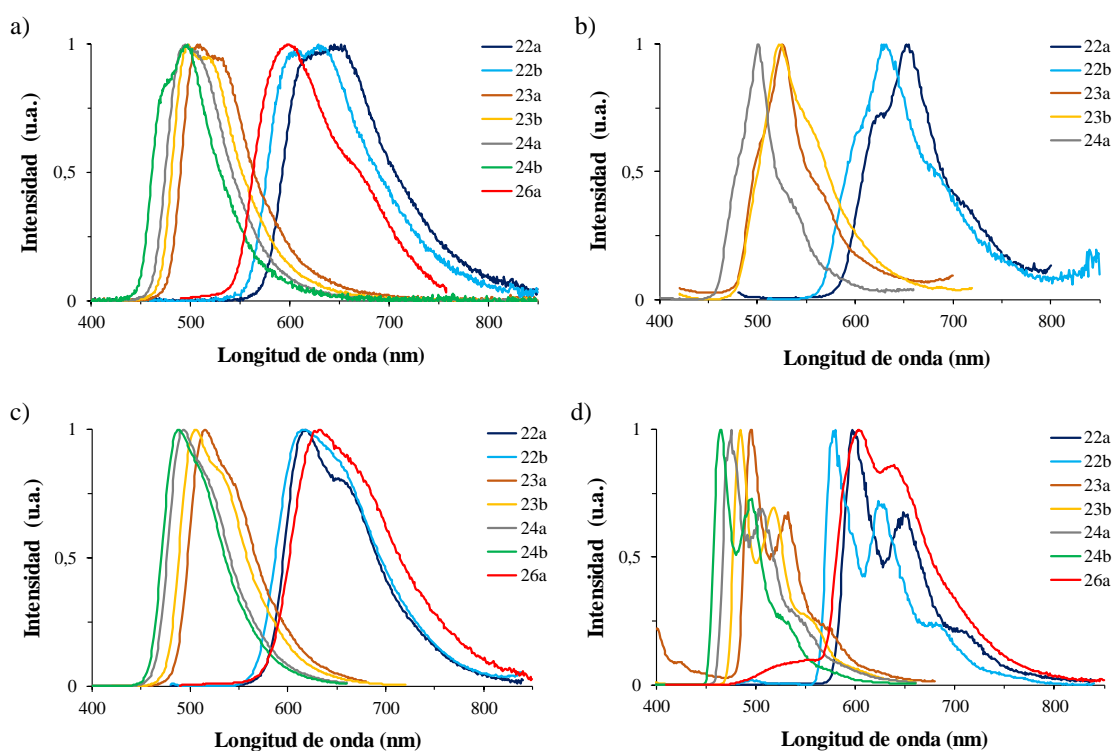


Figura 3.2. Espectros de emisión normalizados de los complejos **22-24** y **26a**: (a) films de PMMA dopados con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) MeTHF a 298 K, (d) MeTHF a 77 K.

Tabla 3.3. Propiedades fotofísicas de los complejos 22-24 y 26a.

Calc λ_{em}^a (nm)	Media (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r (10^5 s^{-1}) ^b	k_{nr} (10^5 s^{-1}) ^b	k_r/k_{nr}
Complejo 22a								
638	film PMMA (298)	652	480	1.3	0.70	5.4	2.3	2.3
	polvo (298)	655	590	1.0				
	MeTHF (298)	619	480	1.8	0.93	5.2	0.39	13.3
	MeTHF (77)	597, 652	420, 480	3.3				
Complejo 22b								
633	film PMMA (298)	629	480	1.3	0.71	5.5	2.2	2.5
	polvo (298)	629	570	0.9				
	MeTHF (298)	618	480	1.8	0.78	4.3	1.2	3
	MeTHF (77)	580, 623	415, 475	3.3				
Complejo 23a								
516	film PMMA (298)	510	450	1.5	0.86	5.7	0.93	6.1
	polvo (298)	526	490	0.4				
	MeTHF (298)	516	445	1.4	0.67	4.8	2.4	2.0
	MeTHF (77)	495, 532	455	5.0				
Complejo 23b								
502	film PMMA (298)	498	455	1.3	0.77	5.9	1.8	3.3
	polvo (298)	524	485	0.7				
	MeTHF (298)	505	445	1.1	0.90	8.2	0.91	9.0
	MeTHF (77)	484, 517	445	4.1				
Complejo 24a								
492	film PMMA (298)	495	430	1.1	0.87	7.9	1.2	6.7
	polvo (298)	501	465	0.5				
	MeTHF (298)	494	440	0.2	0.56	28.0	22.0	1.3
	MeTHF (77)	475, 506	440	5.6				
Complejo 24b								
477	film PMMA (298)	497	440	1.0	0.72	7.4	2.9	2.6
	MeTHF (298)	489	430	0.6	0.74	13.0	4.3	2.9
	MeTHF (77)	465, 496	430	3.9				

Tabla 3.3. (Continuación)

Calc λ_{em}^a (nm)	Media (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	ϕ	k_r (10^5 s^{-1}) ^b	k_{nr} (10^5 s^{-1}) ^b	k_r/k_{nr}
Complejo 26a								
	film PMMA (298)	636	480	0.2	0.34	17.0	33.0	0.5
651	MeTHF (298)	632	485	0.9	0.40	4.4	6.7	0.7
	MeTHF (77)	637	490	2.7				

^aEmisiones calculadas mediante TD-DFT en THF a 298 K, estimando la diferencia de energía entre los estados optimizados T₁ y S₀. ^bCalculadas de acuerdo con las ecuaciones $k_r = \phi/\tau$ and $k_{nr} = (1 - \phi)/\tau$, donde k_r es la constante de velocidad radiativa, k_{nr} es la constante de velocidad no radiativa, ϕ es el rendimiento cuántico y τ es el tiempo de vida del estado excitado.

En el Anexo II se encuentran recogidos los espectros de emisión y excitación normalizados de los complejos descritos en este capítulo (Figura AII.10-16). Los espectros de emisión en films de PMMA, en polvo y en MeTHF, a temperatura ambiente, muestran bandas anchas no estructuradas, mientras que los espectros en MeTHF congelado, a 77 K, exhiben estructuras finas vibrónicas, lo que es congruente con una notable contribución de transiciones $^3\pi-\pi^*$ centradas en los ligandos al estado excitado.^{12,19} El cambio en la orientación del ligando-C,C produce un pequeño desplazamiento en la longitud de onda de emisión. Así, las emisiones de los isómeros **b** aparecen ligeramente desplazadas hacia el azul con respecto a las de los isómeros **a**. La introducción de dos sustituyentes fluoruro en el ligando 2-fenilpiridina ciclometalado también da lugar a un desplazamiento moderado hacia el azul en las emisiones. Los tiempos de vida son cortos, encontrándose en el rango de 0.2-5.6 μ s. Los rendimientos cuánticos se midieron en films de PMMA dopados con un 5% en peso de la muestra y en disoluciones en MeTHF. En los films de PMMA, los valores se encuentran entre 0.87 y 0.70 para los derivados acetilacetato **22-24**, mientras que para **26a**, donde el grupo acac se ha sustituido por el ligando 2-fenil-5-metilpiridina ciclometalado, decrece hasta 0.34. La misma tendencia se observa en las disoluciones en MeTHF, donde para los derivados

acac los valores se encuentran entre 0.93 y 0.56, mientras que para **26a** el rendimiento cuántico es de 0.40. Las constantes de velocidad radiativas y no radiativas son, en la mayoría de los casos, del mismo orden de magnitud y similares en film de PMMA y en disolución.

La sustitución de un ligando-C,N por un grupo Ar-NHC ciclometalado no produce un desplazamiento significativo en la emisión. Sin embargo, aumenta considerablemente el rendimiento cuántico. Por ejemplo, el complejo bis(fenilisoquinolato) $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-isoqui)}\}_2(\kappa^2\text{-O,O-acac)}$ (**27**) emite a 622 nm en diclorometano y presenta un rendimiento cuántico de 0.2,⁷³ que es aproximadamente cuatro veces menor que el observado para **22a** y **22b**, mientras que el derivado de piridina $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}_2(\kappa^2\text{-O,O-acac)}$, que emite a 516 nm en MeTHF con un rendimiento cuántico de 0.34,^{60a} es entre dos y tres veces menos eficiente que **23a** y **23b**, y el compuesto difluorosustituido $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{F}_2\text{H}_2\text{-py)}\}_2(\kappa^2\text{-O,O-acac)}$ muestra una banda de emisión a 482 nm en diclorometano y un rendimiento cuántico de 0.63,^{50,68} que es aproximadamente un 10% menor que el encontrado para **24a** y **24b**.

Las emisiones se pueden atribuir a los estados excitados T_1 originados por transiciones de transferencia de carga HOMO \rightarrow LUMO. De acuerdo con esto, se observa una buena concordancia entre las emisiones experimentales y las calculadas mediante la estimación de la diferencia de energía entre los estados triplete optimizados y los estados singlete S_0 en THF. La Figura 3.3 muestra la distribución de densidad de spin calculada para los estados T_1 en sus geometrías de mínima energía.

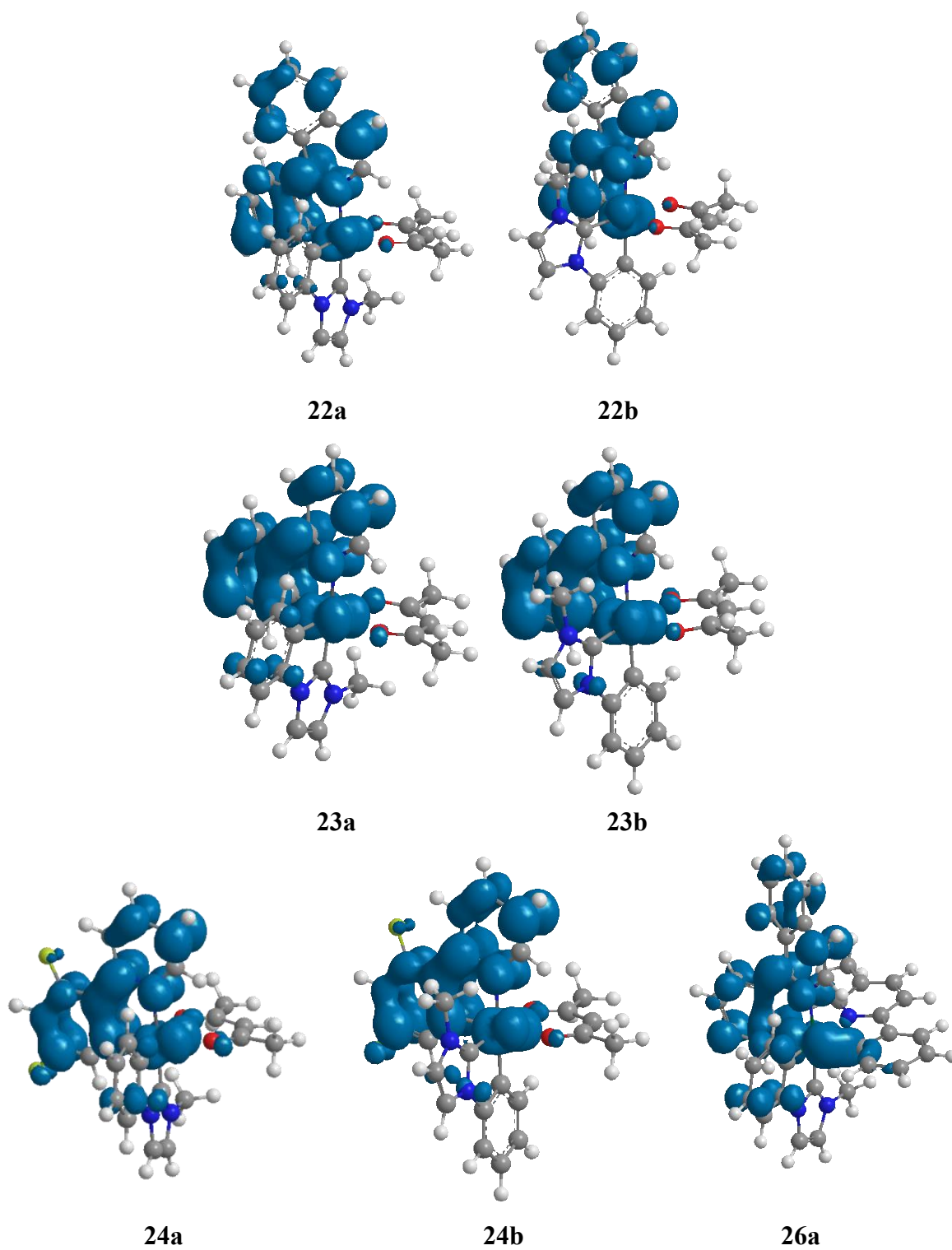


Figura 3.3. Densidades de spin calculadas mediante cálculos DFT con un nivel de contorno de 0.003 ua para los complejos **22-24** y **26a**.

3.4. Propiedades electroluminiscentes de un dispositivo OLED basado en el compuesto **22a**

Con el objetivo de estudiar la influencia de la sustitución de un ligando-C,N por un grupo Ar-NHC ciclometalado en la aplicabilidad de materiales luminiscentes derivados de complejos heterolépticos de iridio(III), hemos comparado un dispositivo OLED utilizando el complejo **22a**, que contiene una fenilisoquinolina ciclometalada y un ligando Ar-NHC ciclometalado, con otro basado en el complejo **27**, que tiene dos grupos fenilisoquinolina ciclometalados. Ambos dispositivos se fabricaron mediante evaporación térmica en alto vacío ($<10^{-7}$ Torr). Sus estructuras y las fórmulas de los compuestos utilizados para su fabricación se muestran en la Figura 3.4. Los dispositivos constan de un ánodo formado por una capa de óxido de indio y estaño (indium-tin oxide, ITO) que tiene un grosor de 1150 Å y un cátodo constituido por una capa de aluminio de 1000 Å de espesor; y entre ambos se encuentran diferentes capas: una capa de inyección de huecos (HIL, 100 Å) de dipiracino[2,3-*f*:2',3'-*h*]-quinoxalino-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrilo (HAT-CN); una capa de transporte de huecos (HTL, 450 Å) de *N,N'*-bis(naftalen-1-il)-*N,N'*-bis(fenil)bencidina (NPD); una capa emisora (EML, 400 Å) compuesta por [bis(2-metil-8-oxiquinolona)-4-fenilfenoxi]aluminio (BALq₂) dopado con un 9% del complejo **22a** o **27** como emisor; una capa de transporte de electrones (ETL, 450 Å) compuesta por tris(2-metil-8-oxiquinolona)aluminio (Alq₃); y una capa de inyección de electrones (EIL, 10 Å) de LiF. Ambos dispositivos se encapsularon con una tapa de vidrio sellada con una resina epoxi dentro de una caja seca (<1 ppm de H₂O y O₂), inmediatamente después de su fabricación, y se incorporó un captador de humedad dentro de dicha cápsula.

cátodo	Al 1000 Å
EIL	LiF 10 Å
ETL	Alq ₃ 450 Å
EML	BAlq ₂ : emisor (9%) 400 Å
HTL	NPD 450 Å
HIL	HAT-CN 100 Å
ánodo	ITO 1150 Å

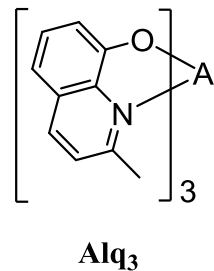
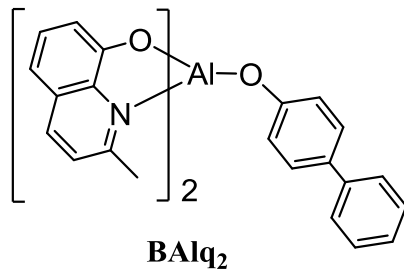
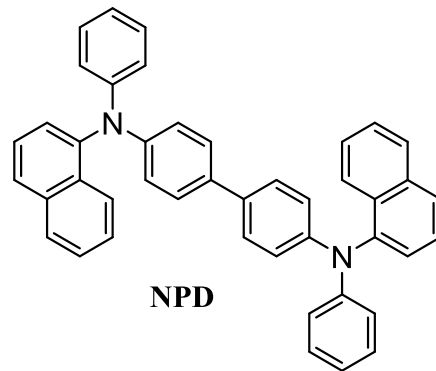
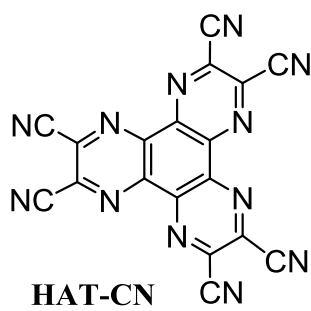
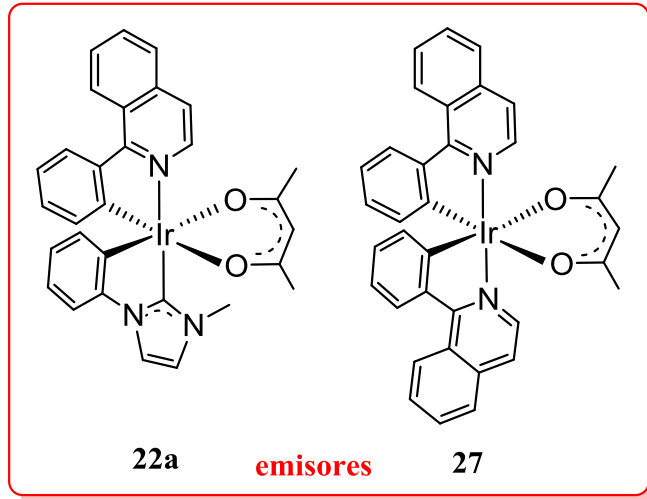


Figura 3.4. Composición del OLED y fórmulas moleculares de los compuestos utilizados en los dispositivos.

Una vez fabricados los dispositivos, se estudiaron sus propiedades electroluminiscentes y se caracterizaron mediante la obtención de la familia de curvas densidad de corriente-voltaje-luminancia (*J-V-L*). Los datos del funcionamiento de ambos dispositivos se encuentran recogidos en la Tabla 3.4 y la Figura 3.5. El escáner *J-V-L* se detuvo a 190 mA/cm² debido a limitaciones del instrumental. En este punto, el dispositivo

que contiene el compuesto **22a** muestra una luminancia de ~ 15000 cd/m², mientras que la del dispositivo con el compuesto comparativo **27** es de ~ 10000 cd/m².

Tabla 3.4. Resumen del comportamiento de los dispositivos basados en los compuestos **22a** y **27**.

	Emisor (9%)	22a	27
1931 CIE^a	CIE x	0.656	0.681
	CIE y	0.343	0.317
<hr/>			
	λ_{\max} (nm)	616	631
	fwhm ^b (nm)	93	84
<hr/>			
A 1000 cd/m²	Voltaje (V)	7.4	8.3
	LE ^c (cd/A)	13.0	8.0
	EQE ^d (%)	12.9	11.5
	PE ^e (lm/W)	5.5	3.0
	LE/EQE (cd/A/%)	1.01	0.70
	LT _{95%} ^f (h)	3600	3500
<hr/>			
A 80 mA/cm²	L ₀ ^g (cd/m ²)	8023	5125
	LT _{95%} ^f (h)	56	133

^aCoordenadas cromáticas. ^bAnchura total a media altura del máximo de emisión en el espectro de EL. ^cEficiencia luminosa. ^dEficiencia cuántica externa. ^eEficiencia energética. ^fTiempo al cual L decae a un 95% de su valor inicial. ^gLuminancia inicial.

En la Tabla 3.4 se observa que, atendiendo a las coordenadas cromáticas CIE, ambos compuestos se encuentran en la región del naranja-rojo. La Figura 3.5a muestra los espectros de electroluminiscencia (EL) de los dispositivos basados en los compuestos **22a** y **27**. El del primero muestra un máximo a una longitud de onda de 616 nm, lo que concuerda con las medidas de fotoluminiscencia mostradas anteriormente (Figura 3.2) y se encuentra desplazado 15 nm hacia el azul con respecto al complejo **27**. Esto explica la mayor eficiencia luminosa (LE, Figura 3.5b) y la mayor eficiencia energética (PE, Figura 3.5c) del dispositivo que contiene al complejo **22a**, lo cual es debido al desplazamiento

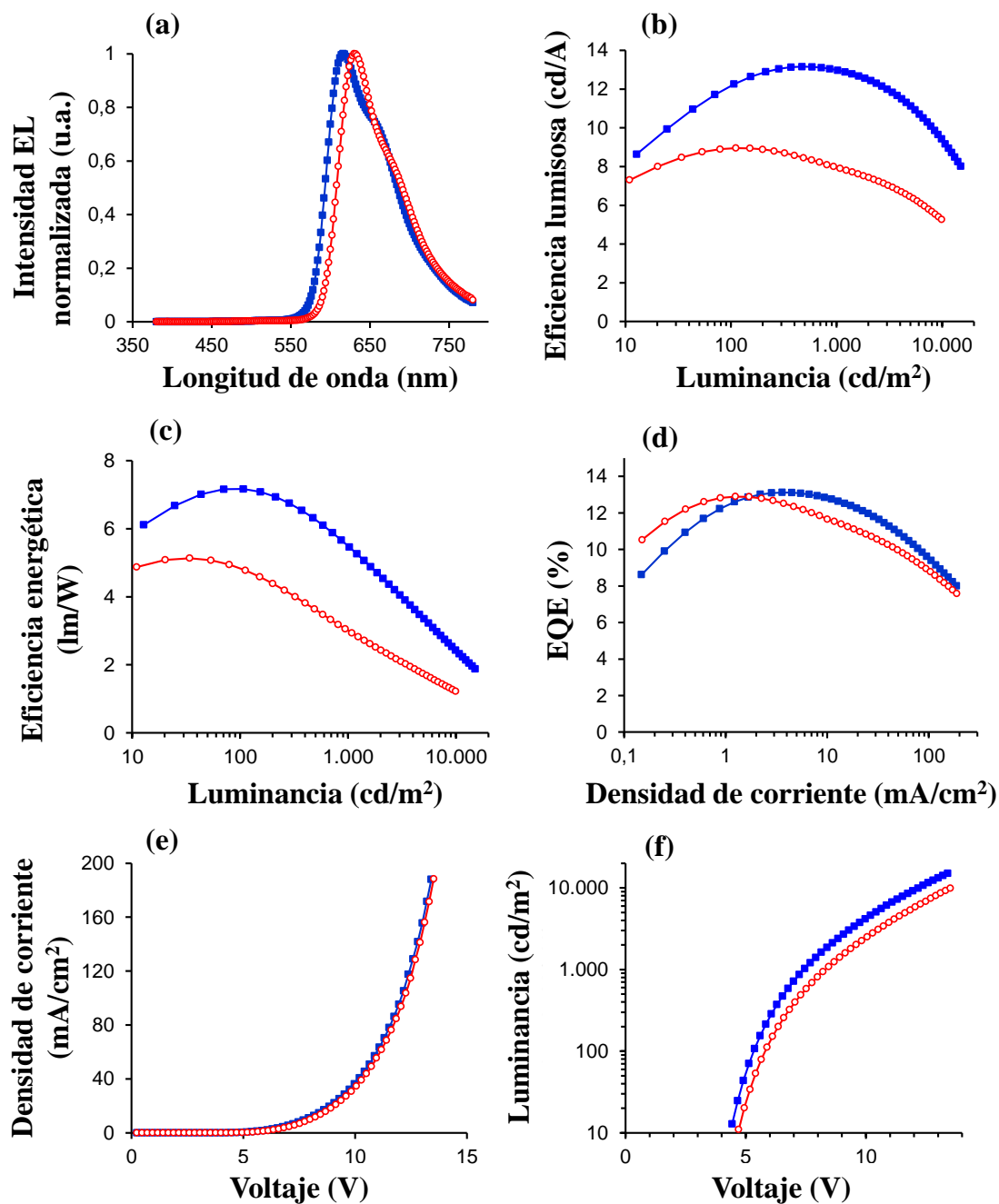


Figura 3.5. Representación de (a) Espectro de EL, (b) LE frente a L, (c) PE frente a L, (d) EQE frente a J, (e) J frente a V y (f) L frente a V para los dispositivos OLED que contienen el complejo **22a** (■) y el derivado **27** con el que se compara (○).

significativo de la emisión hacia la región donde la respuesta fotópica del ojo humano es mayor y a la mayor ratio LE/EQE (eficiencia luminosa/eficiencia cuántica externa; 1.01 para **22a** frente a 0.70 para **27**; Tabla 3.4). No se observan cambios significativos en el espectro al aumentar la luminancia para ninguno de los emisores debido al buen confinamiento de los excitones en la capa emisora de los dispositivos. Las EQEs de ambos dispositivos son similares a bajas densidades de corriente (Figura 3.5d). Sin embargo, el dispositivo del compuesto **22a** muestra una caída menor en la eficiencia al aumentar J , lo que indica un balance de carga mejor en la capa emisora del dispositivo. La Figura 3.5e muestra características J - V análogas para ambos compuestos, lo que sugiere mecanismos de transporte de carga similares con ambos emisores. El mayor aumento de la luminancia (L) con el voltaje (V) para **22a** con respecto a **27** (Figura 3.5f) se puede explicar principalmente por el desplazamiento espectral hacia el azul y por la mayor ratio LE/EQE para el primero de los compuestos (Tabla 3.4).

Una propiedad fundamental de los OLEDs es la estabilidad a largo plazo. Con el fin de determinar su durabilidad, se midió el tiempo de vida de los dispositivos en condiciones aceleradas de $J = 80 \text{ mA/cm}^2$ a temperatura ambiente. El tiempo al cual la luminancia L decae a un 95% de su valor inicial ($LT_{95\%}$) a L constante (1000 cd/m^2) se calculó asumiendo un factor de aceleración de 2. El tiempo de vida del dispositivo a la misma densidad de corriente fue dos veces menor para **22a** ($LT_{95\%} = 56 \text{ h}$ para **22a** frente a $LT_{95\%} = 133 \text{ h}$ para **27**), lo que se podría explicar mediante una energía significativamente mayor del excitón para **22a** debido al desplazamiento hacia el azul en el espectro. Se sabe que una mayor energía del excitón da lugar a mayores daños en el dispositivo.⁷⁴ Sin embargo, los tiempos de vida a la misma L son similares ($LT_{95\%}$ a 1000 cd/m^2 es 3600 h para **22a** y 3500 h para **27**), como consecuencia de la mayor L inicial en las pruebas de vida de J para el dispositivo **22a**.

Esta comparación prueba que el funcionamiento del dispositivo de **22a** es mejor o similar al de **27**; es decir, la sustitución de un ligando-C,N por un grupo Ar-NHC ciclometalado da lugar a mayores eficiencias luminosa (LE) y energética (PE). Esto demuestra que los complejos tris-heterolépticos, a pesar de su alta tendencia a la redistribución de ligandos, se pueden usar como emisores en dispositivos OLED con diversas aplicaciones tales como pantallas, iluminación, etc.

3.5. Conclusiones

Este capítulo resume los métodos que se han puesto a punto recientemente en nuestro grupo de investigación para la preparación de complejos tris-heterolépticos de iridio(III) [$3b + 3b' + 3b''$] que contienen una unidad Ar-NHC ciclometalada, un ligando Ar-N-heterocíclico, también ciclometalado, y un grupo acac o un segundo ligando Ar-N-heterocíclico ciclometalado. La gran diferencia entre los ligandos, desde un punto de vista electrónico, produce una estabilidad notable de la esfera de coordinación heteroléptica del centro de iridio(III), evitando así reacciones de redistribución de ligandos, lo que ha permitido llevar a cabo el estudio de sus propiedades fotofísicas.

Los nuevos complejos son fosforescentes. La emisión se puede ajustar en un amplio rango de longitudes de onda (465-655 nm) mediante la combinación apropiada de sustituyentes en los ligandos. En comparación con los complejos heterolépticos de iridio(III) [$3b + 3b + 3b'$] que contienen dos ligandos-C,N ciclometalados, se observa un aumento significativo del rendimiento cuántico en los nuevos emisores [$3b + 3b' + 3b''$]. También se ha conseguido una notable mejora con respecto a aquellos que contienen dos ligandos-C,N ciclometalados desde el punto de vista de su aplicabilidad en la fabricación de dispositivos OLED. La introducción de un grupo Ar-NHC ciclometalado permite

alcanzar una luminancia de 1000 cd/m^2 a menor voltaje y parece dar lugar a mayor eficiencia luminosa (LE) y eficiencia energética (PE).

Conclusiones generales

El modo de coordinación de los ligandos bis(*N*-fenil)-bis(NHC) ortometalados depende del precursor metálico. A diferencia del hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que promueve la metalación directa de las unidades bencimidazolio y la activación *orto*-CH de ambos sustituyentes fenilo del catión 1,1'-difeníl-3,3'-etilendibencimidazolio, para dar derivados mononucleares $\text{Os}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{BzIm(CH}_2)_2\text{BzImC}_6\text{H}_4]\}\text{L}_2$, con un ligando dianiónico tetradentado-C,C,C,C, el pentahidruro $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ reacciona con cationes 1,1'-difeníl-3,3'-alquilendiimidazolio para generar especies dinucleares $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_n\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ ($n = 2 - 4$), independientemente de la longitud de la cadena alquileo, aunque los requerimientos estéricos de ambos polihidruros sean los mismos.

La formación de complejos mononucleares de iridio(III) con un ligando tetradentado-C,C,C,C (6tt) derivado de sales bis(*N*-fenil)-bis(imidazolio) está promovida por el dímero de iridio(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$. Este dímero metala el catión del diyoduro de 1,1-difeníl-3,3-butilendiimidazolio formando el dímero de Ir(III) $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}]_2$, que es la entrada a una nueva familia de complejos fosforescentes de iridio(III) de tipo [6tt + 3b]. Estos emisores muestran rendimientos cuánticos cercanos a la unidad. La presencia de una unidad fenil-NHC ortometalada en complejos fosforescentes de iridio(III) heterolépticos produce un aumento significativo del rendimiento cuántico de las emisiones y una mejora de las propiedades electroluminiscentes de los dispositivos OLED que contienen estos complejos como dopantes en su capa emisora.

Parte experimental

E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

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

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

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros VARIAN GEMINI 2000, BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300, 400 o 500 MHz. A lo largo de esta parte experimental, las constantes de acoplamiento, J y N , se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y están referenciados respecto a la señal residual de disolvente deuterado en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%) en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y a la señal de CFC_3 en los espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$. La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, ^{19}F , ^{13}C APT, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC.

Los espectros de ionización de masas se registraron en un espectrómetro BRUKER MICRO TOF-Q con analizador híbrido Q-TOF de alta resolución.

Durante los estudios fotofísicos, toda la manipulación de los complejos organometálicos se llevó a cabo bajo rigurosa exclusión de aire y agua. Los espectros UV-visible se registraron en un espectrofotómetro EVOLUTION 600. Los espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro JOBIN-YBON HORIBA FLUOROLOG FL-3-11. Se usó un LED de Horiba Jobin Ybon con una duración de pulsos menor a 1.2 ns para la medida de los tiempos de vida. Los

rendimientos cuánticos se midieron en un espectrómetro HAMAMATSU QUANTAUROS-QY ABSOLUTE PL QUANTUM YIELD C11347-11.

Las voltametrías cíclicas se midieron en un potenciostato METROHM μ -Autolab tipo III equipado con un electrodo de trabajo de carbono cristalino, un electrodo auxiliar de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, o un potenciostato Voltalab PST050 con electrodos de trabajo y auxiliar de hilo de Pt y electrodo saturado de calomelanos (SCE) como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo bajo argón en disoluciones de acetonitrilo (10^{-3} M), usando el Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de escaneo fue de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales redox están referenciados respecto a Fc/Fc^+ .

E.2. Materiales

Todas las reacciones se llevaron a cabo mediante rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de Schlenk o en caja seca.

Los disolventes se secaron mediante 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.

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

Los productos de partida $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**)⁷⁵ e $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (**9**)⁷⁶ se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía, al igual que los ligandos bis(tetrafluoroborato) de 1,3-bis(3-metilimidazolio)benceno,^{9c,77} dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendiimidazolio,⁴¹ dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-propilendiimidazolio,⁴¹ diyoduro de 1,1'-difenil-3,3'-butilendiimidazolio,⁴¹ dibromuro de 1,1'-difenil-

3,3'-metilendibencimidazolio,⁴¹ tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metilbencimidazolio¹⁵ y cloruro de 1,3-difenilbencimidazolio.⁷⁸

E.3. Análisis de rayos X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros BRUKER SMART APEX CCD DUO u OXFORD XCALIBUR, dotados con un detector de área. Los aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y opera a 50 kV entre 30 y 40 mA. Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorenz y de polarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando los programas SCALE3 ABSPACK⁷⁹ o SADABS (basado en el método de Blessing).⁸⁰ Las estructuras se resolvieron por Patterson, o por métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXL2016⁸¹ que optimiza $\omega(F_0^2 - F_c^2)^2$. Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento térmico anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los átomos metálicos se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los hidruros se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier y se refinaron libremente o con la longitud de enlace Ir-H restringida (1.59(1) Å CCDC). Los parámetros de acuerdo wR^2 y “goodness of fit (GoF)” están basados en F^2 , mientras que los factores convencionales R lo están en F. Todos los parámetros de refinamiento completos para cada cristal se pueden

consultar en la web <https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.organomet.6b00891>; capítulo 2: [/acs.inorgchem.7b02993](https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.inorgchem.7b02993)).

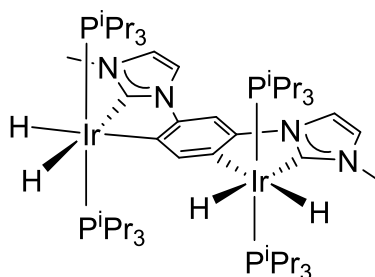
E.4. Cálculos computacionales

Todos los cálculos se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP⁸² con la corrección de dispersión D3 de Grimme⁸³ implementada con el programa Gaussian 09.⁸⁴ Los átomos de iridio se describieron mediante un pseudopotencial SDD para los electrones más internos⁸⁵ y su base doble- ζ asociada para los más externos, completado con funciones de polarización f.⁸⁶ Se utilizó el conjunto 6-31G** para los átomos ligeros.⁸⁷ Se comprobaron todos los mínimos mediante un cálculo de frecuencias. Las geometrías se optimizaron completamente en vacío, en fase gas o en disolvente (THF, $\epsilon = 7.4257$) usando el modelo continuo SMD de Truhlar.⁸⁸ Los valores de NICS se calcularon en el punto crítico de anillo del ligando con el programa AIMAll.⁸⁹ Se realizaron cálculos de TD-DFT en los estados fundamentales S_0 completamente optimizados al mismo nivel de teoría en THF para calcular las 50 excitaciones más bajas singlete-singlete. En los cálculos TD-DFT implementados en G09 las excitaciones singlete-triplete se suponen de intensidad cero por la prohibición del acoplamiento spin-órbita. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron utilizando el software GaussSum 3.⁹⁰ La emisión de fosforescencia medida concuerda bien con la transición 0-0 calculada teniendo en cuenta el punto cero de energía (zpe) de las geometrías de ambos estados optimizados S_0 y T_1 en THF.

E.5. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos

❖ Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-(MeImC}_6\text{H}_2\text{ImMe)}]\}$ (**2**)

El complejo **1** (228 mg, 0.440 mmol), bis(tetrafluoroborato) de 1,3-bis(3-metilimidazolio)benceno (184 mg, 0.440 mmol) y carbonato de cesio (724 mg, 2.20 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 20 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 280 mg (99%). Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X a partir de una disolución concentrada de **2** en tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.



Análisis Elemental para $\text{C}_{50}\text{H}_{100}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{P}_4$:

Calculado: C, 47.45; H, 7.96; N, 4.43.

Encontrado: C, 47.69; H, 7.90; N, 4.51.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{P}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 1265.6208; encontrado: 1265.6190.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2159 (d), 2090 (d).

RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.51 (s, 1H, Ph), 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 2H, Im), 7.00 (s, 1H, Ph), 6.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 2H, Im), 3.61 (s, 6H, NCH_3), 2.08 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (dvt, $N = 12.9$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (dvt, $N = 12.9$,

$^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -13.57 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 21.1$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.0$, 2H, Ir-H *trans* a Im), -15.00 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 19.5$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.0$, 2H, Ir-H *trans* a Ph). La disposición de los ligandos hidruro se determinó mediante un experimento ^1H - ^1H NOESY (Figura E.1).

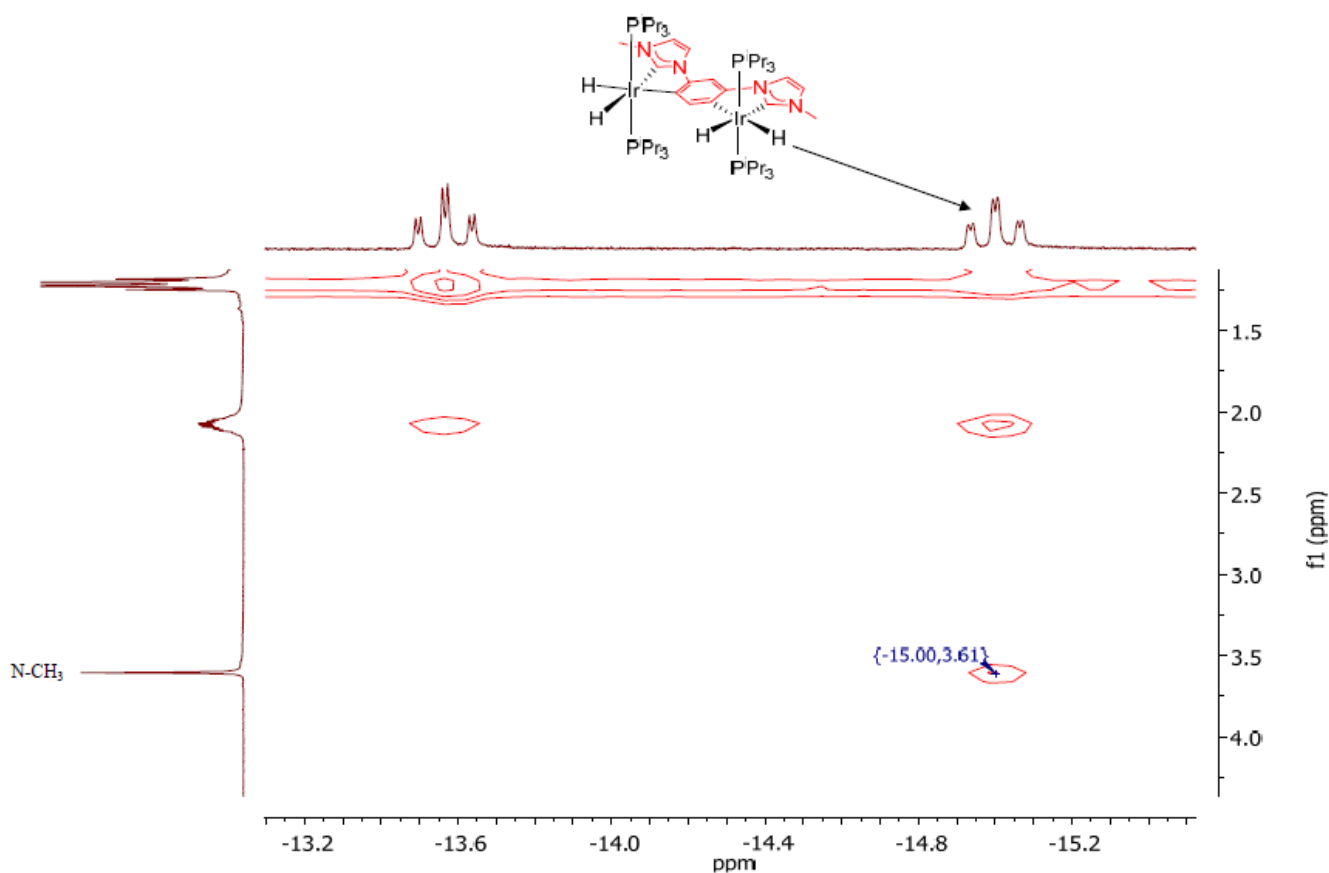


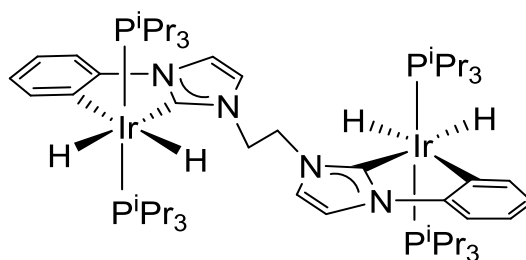
Figura E.1. Espectro de RMN ^1H - ^1H NOESY del compuesto **2** (400 MHz, C_6D_6).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 29.1 (s)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.48 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 181.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.0$, NCN), 159.6 (s, NCCH Ph), 144.1 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.9$, IrC Ph), 143.5 (s, NC Ph), 117.3, 114.1 (ambas s, CH Im), 94.6 (s, IrCCH Ph), 39.2 (s, NCH_3), 27.6 (vt, $N = 27.2$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.1, 19.9 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

❖ **Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (3)**

El complejo **1** (204 mg, 0.394 mmol), dibromuro de 1,1'-difenil-3,3'-etilendiimidazolio (187 mg, 0.394 mmol) y carbonato de cesio (640 mg, 1.964 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 15 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 112 mg (42%). Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X mediante difusión lenta de metanol en una disolución concentrada de **3** en tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.



Análisis Elemental para $\text{C}_{56}\text{H}_{104}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{P}_4$:

Calculado: C, 50.13; H, 7.81; N, 4.18.

Encontrado: C, 49.92; H, 7.76; N, 3.77.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{P}_4$ $[\text{M} - \text{H}]^+$: 1341.6388; encontrado: 1341.6110.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2028 (d), 1993 (m), 1970 (d).

RMN de ^1H (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.33 (m, 2H, Ph), 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 2H, Im), 7.16 (m, 6H, Ph), 7.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 2H, Im), 5.00 (s, 4H, NCH_2), 1.97 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (dvt, $N = 13.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (dvt, $N = 12.7$,

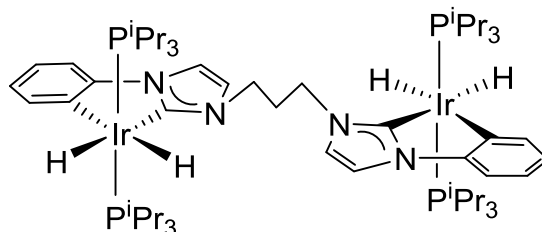
$^3J_{\text{H-H}} = 6.6$, 36H, PCH(CH₃)₂), -13.50 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 20.9$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.0$, 2H, Ir-H *trans* a Im), -14.56 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 18.7$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.0$, 2H, Ir-H *trans* a Ph).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 29.8 (s)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 183.9 (a, NCN), 150.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.4$, IrC Ph), 149.7 (s, NC Ph), 145.1, 124.6, 120.5 (todas s, CH Ph), 116.9, 116.2 (ambas s, CH Im), 110.5 (s, CH Ph), 51.8 (s, NCH₂), 27.6 (vt, $N = 28.1$, PCH(CH₃)₂), 20.4, 19.7 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

❖ **Preparación de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_3\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (4)**

El complejo **1** (174 mg, 0.336 mmol), dibromuro de 1,1'-difeníl-3,3'-propilendiimidazolio (165 mg, 0.336 mmol) y carbonato de cesio (547 mg, 1.680 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 24 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 110 mg (48%).



Análisis Elemental para C₅₇H₁₀₆Ir₂N₄P₄ (C₇H₈):

Calculado: C, 53.10; H, 7.94; N, 3.87.

Encontrado: C, 52.71; H, 7.92; N, 3.77.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{57}H_{107}Ir_2N_4P_4 [M + H]^+$: 1355.6678; encontrado: 1355.6545.

IR (cm^{-1}): ν (Ir-H) 2083 (d), 1951 (m).

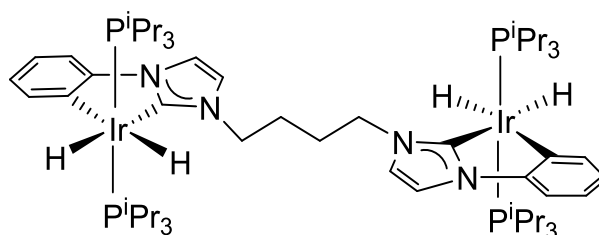
RMN de 1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.86 (d, $^3J_{H-H} = 7.0$, 2H, Ph), 7.50 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 2H, Im), 7.09 (d, $^3J_{H-H} = 7.0$, 2H, Ph), 6.98 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 2H, Im), 6.87 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.0$, 2H, Ph), 6.70 (dd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.0$, 2H, Ph), 4.45 (m, 4H, $NCH_2CH_2CH_2N$), 2.35 (m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2N$), 1.89 (m, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 0.98 (dvt, $N = 13.7$, $^3J_{H-H} = 6.7$, 36H, $PCH(CH_3)_2$), 0.91 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{H-H} = 6.7$, 36H, $PCH(CH_3)_2$), -13.93 (td, $^2J_{H-P} = 20.8$, $^2J_{H-H} = 3.8$, 2H, Ir-H *trans* a Im), -14.96 (td, $^2J_{H-P} = 19.2$, $^2J_{H-H} = 3.3$, 2H, Ir-H *trans* a Ph).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 29.6 (s)

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 183.2 (t, $^2J_{C-P} = 5.8$, NCN), 151.6 (t, $^2J_{C-P} = 7.4$, IrC Ph), 150.0 (s, NC Ph), 145.3, 123.8, 119.6 (todas s, CH Ph), 117.1, 115.9 (ambas s, CH Im), 110.1 (s, CH Ph), 50.6 (s, $NCH_2CH_2CH_2N$), 31.1 (s, $NCH_2CH_2CH_2N$), 27.8 (vt, $N = 28.1$, $PCH(CH_3)_2$), 20.3, 19.8 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

❖ Preparación de $\{[IrH_2(P^iPr_3)_2]_2(\mu-[C_6H_4Im(CH_2)_4ImC_6H_4])\}$ (5)

El complejo **1** (187 mg, 0.363 mmol), diioduro de 1,1'-difeníl-3,3'-butilendiimidazolío (217 mg, 0.363 mmol) y carbonato de cesio (540 mg, 1.657 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 24 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanquecino que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 116 mg (47%).



Análisis Elemental para $C_{58}H_{108}Ir_2N_4P_4$

Calculado: C, 50.80; H, 7.96; N, 4.10.

Encontrado: C, 50.84; H, 7.34; N, 4.60.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{58}H_{107}Ir_2N_4P_4 [M - H]^+$: 1369.6701; encontrado: 1369.6686.

IR (cm^{-1}): $\nu(Ir-H)$ 1951 (a).

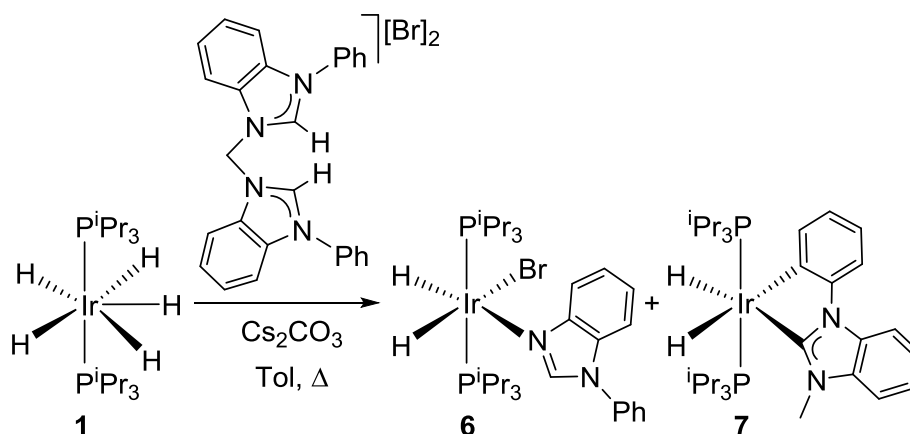
RMN de 1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.86 (d, $^3J_{H-H} = 7.5$, 2H, Ph), 7.49 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 2H, Im), 7.08 (dd, $^3J_{H-H} = 7.5$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 2H, Ph), 7.01 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 2H, Im), 6.86 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.5$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 2H, Ph), 6.69 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.5$, $^4J_{H-H} = 1.2$, 2H, Ph), 4.36 (ta, $^3J_{H-H} = 7.3$, 4H, NCH_2), 1.98 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.86 (m, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 0.96 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{H-H} = 7.0$, 36H, $PCH(CH_3)_2$), 0.89 (dvt, $N = 12.8$, $^3J_{H-H} = 6.8$, 36H, $PCH(CH_3)_2$), -13.99 (td, $^2J_{H-P} = 20.7$, $^2J_{H-H} = 3.9$, 2H, Ir-H *trans* a Im), -14.99 (td, $^3J_{H-P} = 18.5$, $^3J_{H-H} = 3.9$, 2H, Ir-H *trans* a Ph).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 29.8 (s)

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 182.7 (t, $^2J_{C-P} = 5.9$, NCN), 151.8 (t, $^2J_{C-P} = 7.0$, IrC Ph), 150.0 (s, NC Ph), 145.2, 123.6, 119.5 (todas s, CH Ph), 117.0, 115.7 (ambas s, CH Im), 110.0 (s, CH Ph), 52.5 (s, NCH_2), 28.2 (s, NCH_2CH_2), 27.6 (vt, $N = 28.0$, $PCH(CH_3)_2$), 20.3 y 19.8 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

❖ **Reacción de IrH₅(PⁱPr₃)₂ (1) con dibromuro de 1,1'-difeníl- 3,3'-metilendibencimidazolio: Formación de IrH₂Br{κ-N-(HBzImPh)}(PⁱPr₃)₂ (6) e IrH₂{κ²-C,C-(MeBzImC₆H₄)}(PⁱPr₃)₂ (7).**

El complejo **1** (150 mg, 0.289 mmol), dibromuro de 1,1'-difeníl-3,3'-metilendibencimidazolio (163 mg, 0.289 mmol) y carbonato de cesio (472 mg, 1.45 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 5 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido amarillo que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. El producto obtenido es una mezcla 1:1 de los compuestos **6** y **7** (51 mg). La recrystalización de la mezcla en metanol a -30 °C dio lugar a dos tipos de cristales incoloros correspondientes a los compuestos **6** y **7**, que se separaron manualmente y se analizaron mediante difracción de rayos X.



Datos analíticos y espectroscópicos para 6:

Análisis Elemental para C₃₁H₅₄BrIrN₂P₂:

Calculado: C, 47.20; H, 6.90; N, 3.55.

Encontrado: C, 47.20; H, 6.76; N, 3.68.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{18}H_{42}IrP_2 [Ir(P^iPr_3)_2]^+$: 513.2386; encontrado: 513.2484.

IR (cm^{-1}): ν (Ir-H) 2223 (d), 2199 (m).

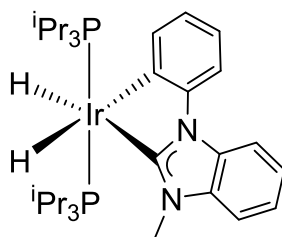
RMN de 1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 296.5 K): δ 10.52 (s, 1H, NCHN), 8.32 (d, $^3J_{H-H} = 8.3$, 1H, Ph), 7.23 (m, 4H, BzIm), 6.98 (m, 4H, Ph), 2.25 (m, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.38 (dvt, $N = 13.7$, $^3J_{H-H} = 6.4$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 1.05 (dvt, $N = 12.5$, $^3J_{H-H} = 6.4$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -22.39 (td, $^2J_{H-P} = 16.9$, $^2J_{H-H} = 7.3$, 1H, Ir-H), -24.08 (td, $^2J_{H-P} = 15.4$, $^2J_{H-H} = 7.3$, 1H, Ir-H).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.50 MHz, C_6D_6 , 296.6 K): δ 30.37 (s)

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.48 MHz, C_6D_6 , 296.8 K): δ 150.4 (s, C BzIm) 144.9 (s, NCHN), 144.4 (s, C BzIm), 133.8 (s, C Ph), 130.4 (s, 2 CH Ph), 124.6 (s, CH BzIm), 123.7 (s, 2 CH Ph), 122.8 (s, CH BzIm), 122.4 (s, 2 CH BzIm), 111.3 (s, CH Ph), 24.6 (vt, $N = 26.4$, $PCH(CH_3)_2$), 21.2, 19.7 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

❖ Preparación de $IrH_2\{\kappa^2-C,C-(MeBzImC_6H_4)\}(P^iPr_3)_2$ (7)

El complejo **1** (150 mg, 0.289 mmol), tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metilbencimidazolío (87 mg, 0.289 mmol) y carbonato de cesio (472 mg, 1.45 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 24 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 84 mg (40%).



Análisis Elemental para $C_{32}H_{55}IrN_2P_2$:

Calculado: C, 53.20; H, 7.69; N, 3.88.

Encontrado: C, 53.24; H, 7.90; N, 3.48.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{32}H_{54}IrN_2P_2$ $[M - H]^+$: 721.3387; encontrado: 721.3434.

IR (cm^{-1}): ν (Ir-H) 2068 (d), 1951 (d).

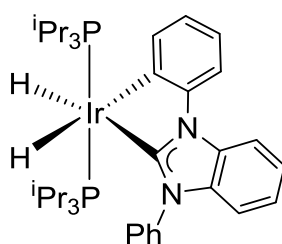
RMN de 1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.39 (d, $^3J_{H-H} = 7.4$, 1H, Ph), 7.93 (m, 1H, BzIm), 7.89 (d, $^3J_{H-H} = 7.4$, 1H, Ph), 7.27 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 1.7$, 1H, Ph), 7.21 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.4$, $^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 1.7$, 1H, Ph), 7.05 (m, 2H, BzIm), 6.96 (m, 1H, BzIm), 3.87 (s, 3H, NCH_3), 1.93 (m, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.03 (dvt, $N = 13.3$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.87 (dvt, $N = 13.5$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -12.83 (td, $^2J_{H-P} = 21.2$, $^2J_{H-H} = 4.0$, 1H, Ir-H), -14.36 (td, $^2J_{H-P} = 19.0$, $^2J_{H-H} = 4.0$, 1H, Ir-H).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 30.39 (s)

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 198.0 (t, $^2J_{C-P} = 5.0$, NCN), 151.7 (s, NC Ph), 151.4 (t, $^2J_{C-P} = 7.1$, IrC Ph), 145.0 (s, CH Ph), 136.4, 134.0 (ambas s, C BzIm), 124.1 (s, CH Ph), 122.4, 121.5 (ambas s, CH BzIm), 120.5, 112.5 (ambas s, CH Ph), 110.9, 109.4 (ambas s, CH BzIm), 37.4 (s, NCH_3), 27.7 (vt, $N = 28.4$ Hz, $PCH(CH_3)_2$), 20.1 y 19.5 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

❖ **Preparación de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**)**

El complejo **1** (148 mg, 0.286 mmol), cloruro de 1,3-difenilbencimidazolio (87.7 mg, 0.286 mmol) y carbonato de cesio (466 mg, 1.43 mmol) se mezclan en tolueno (10 mL). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 15 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de metanol provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 78 mg (35%).



Análisis Elemental para $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{IrN}_2\text{P}_2$ (CH_3OH):

Calculado: C, 55.93; H, 7.53; N, 3.43.

Encontrado: C, 55.02; H, 7.36; N, 3.51.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{IrN}_2\text{P}_2$ $[\text{M} - \text{H}]^+$: 783.3544; encontrado: 783.3567.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2071 (d), 1976 (m).

RMN de ^1H (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.39 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, 1H, Ph-Ir), 8.06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, 1H, BzIm), 8.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H, Ph-Ir), 7.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 2H, Ph libre), 7.31 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$, 1H, Ph-Ir), 7.24 (m, 3H, Ph libre + BzIm + Ph-Ir), 7.14 (m, 2H, Ph libre), 7.07 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, BzIm), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, BzIm), 1.96 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (dvt, $N = 13.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.79 (dvt, $N = 12.9$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 18H,

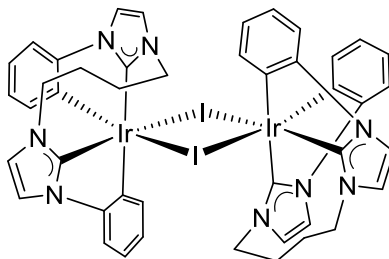
$\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, -13.29 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 21.5$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.1$, 1H, Ir-H), -14.35 (td, $^2J_{\text{H-P}} = 19.3$, $^2J_{\text{H-H}} = 4.1$, 1H, Ir-H).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 30.2 (s)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 197.2 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.7$, NCN), 152.1 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.5$, IrC Ph), 151.4 (s, NC Ph-Ir), 145.2 (s, CH Ph-Ir), 140.3 (s, NC Ph libre), 137.5, 134.2 (ambas s, C BzIm), 128.8, 128.6 (ambas s, 2 CH Ph libre cada una), 127.7 (s, CH BzIm), 124.3 (s, CH Ph-Ir), 123.0, 121.8 (ambas s, CH BzIm), 120.5 (s, CH Ph-Ir), 112.9 (s, CH Ph libre), 111.1 (s, CH BzIm), 110.9 (s, CH Ph-Ir), 27.6 (vt, $N = 28.3$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 y 19.3 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

❖ Preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}]_2$ (**10**)

Una mezcla de **9** (213.2 mg, 0.322 mmol), diyoduro de 1,1'-difenil-3,3'-butilendiimidazolio (654 mg, 1.09 mmol) y tert-butoxido de sodio (154.5 mg, 1.61 mmol) en 15 mL de 2-metoxietanol se calienta a 130 °C en una ampolla con cierre de teflón durante 6 h. Transcurrido este tiempo, la suspensión resultante se transfiere a un Schlenk y se deja enfriar a temperatura ambiente. El sólido blanco se decanta, se lava con metanol (4 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 276 mg (65%).



Análisis Elemental para $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Ir}_2\text{N}_8$:

Calculado: C, 40.06; H, 3.06; N, 8.50.

Encontrado: C, 40.19; H, 3.39; N, 8.09.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{22}H_{20}IrN_4 [M/2 - I]^+$: 533.1312; encontrado: 533.1312.

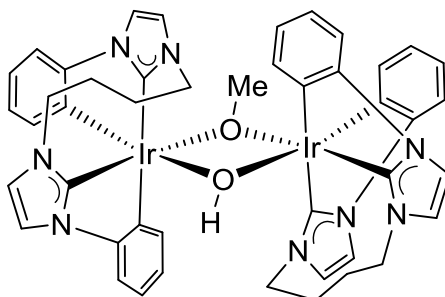
RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.75 (m, 2H, Ph), 7.67 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 2H, Im), 7.28 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 2H, Im), 7.25 (m, 4H, Ph), 7.22 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 2H, Im), 7.15 (m, 2H, Ph), 7.01 (dd, $^3J_{H-H} = 7.7$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 2H, Ph), 6.68 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 2H, Ph), 6.55 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 2H, Im), 6.36 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.4$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 2H, Ph), 6.18 (dd, $^3J_{H-H} = 7.7$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 2H, Ph), 5.27, 3.61, 3.40, 2.44 (todas m, 2H cada una, NCH_2), 2.13, 2.03, 1.93, 1.48 (todas m, 2H cada una, NCH_2CH_2).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 175.6, 153.0 (ambas IrC Im), 150.7 (IrC Ph), 147.7, 146.3 (ambas NC Ph), 141.3, 136.3 (ambas CH Ph), 131.7 (IrC Ph), 126.3, 124.4 (ambas CH Ph), 122.8 (CH Im), 121.9, 121.6 (ambas CH Ph), 120.5, 115.7, 114.4 (todas CH Im), 111.3, 110.5 (ambas CH Ph), 51.8, 48.1 (ambas NCH_2), 29.4, 26.0 (ambas NCH_2CH_2).

❖ **Preparación de $[Ir\{\kappa^4-C,C,C,C-[C_6H_4Im(CH_2)_4ImC_6H_4]\}]_2(\mu-OH)(\mu-OMe)$ (11)**

Una disolución de trifluorometansulfonato de plata (86.0 mg, 0.335 mmol) en acetona (5 mL) se añade a una suspensión de **10** (201.0 mg, 0.152 mmol) en diclorometano (20 mL). La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente en la oscuridad durante 1 h. Transcurrido ese tiempo se filtra a través de Celite para eliminar el AgI resultante y se lleva a sequedad. Se añade dietil éter (3 mL) obteniéndose un precipitado blanco que se decanta y se seca a vacío. Posteriormente, se prepara una disolución de este sólido blanco en metanol (7 mL) a la que se le añade una disolución de KOH (18.8 mg, 0.335 mmol) en metanol (3 mL) y se deja reaccionar a temperatura

ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se decanta, se lava con metanol (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 80 mg (47%). Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X a partir de una disolución concentrada de **11** en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente.



Análisis Elemental para C₄₅H₄₄Ir₂N₈O₂:

Calculado: C, 48.55; H, 3.98; N, 10.06.

Encontrado: C, 48.31; H, 3.89; N, 9.99.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₂H₂₀IrN₄ [Ir{C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄}]⁺: 533.1312; encontrado: 533.1394.

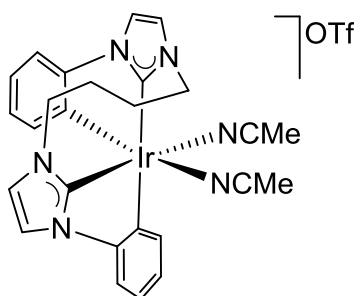
RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.56 (d, ³J_{H-H} = 2.0, 2H, Im), 7.47 (dd, ³J_{H-H} = 7.1, ⁴J_{H-H} = 1.4, 2H, Ph), 7.29 (d, ³J_{H-H} = 2.1, 2H, Im), 7.14 (m, 2H, Ph), 7.08 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.4, 2H, Ph), 6.98 (dd, ³J_{H-H} = 7.6, ⁴J_{H-H} = 1.4, 2H, Ph), 6.89 (dd, ³J_{H-H} = 7.1, ⁴J_{H-H} = 1.4, 2H, Ph), 6.86 (d, ³J_{H-H} = 2.0, 2H, Im), 6.65 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.5, 2H, Ph), 6.51 (d, ³J_{H-H} = 2.1, 2H, Im), 6.30 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-H} = 7.4, ⁴J_{H-H} = 1.3, 2H, Ph), 6.21 (dd, ³J_{H-H} = 7.6, ⁴J_{H-H} = 1.5, 2H, Ph), 3.45, 3.29, 3.02 (todas m, 2H cada una, NCH₂), 2.48 (s, 3H, OCH₃), 2.38 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.16 (m, 2H, NCH₂), 1.75, 1.64, 1.24 (todas m, 2H cada una, NCH₂CH₂), -0.77 (s, 1H, OH).

RMN de ¹³C{¹H} (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 182.7, 160.9 (ambas IrC Im), 156.8 (IrC Ph), 148.8, 148.4 (ambas NC Ph), 139.4, 137.7 (ambas CH Ph), 133.0 (IrC Ph), 124.2, 123.7 (ambas CH Ph), 123.1 (CH Im), 121.0, 120.6 (ambas CH Ph), 120.2,

114.6, 114.4 (todas CH Im), 110.4, 109.4 (ambas CH Ph), 57.3 (s, OCH₃), 49.0, 47.7 (ambas NCH₂), 29.8, 21.9 (ambas NCH₂CH₂).

❖ **Preparación de [Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}(CH₃CN)₂][OTf]**
(12)

Una disolución de trifluorometansulfonato de plata (87.6 mg, 0.341 mmol) en acetona (5 mL) se añade a una suspensión de **10** (204.5 mg, 0.155 mmol) en diclorometano (20 mL). La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente en la oscuridad durante 1 h y transcurrido ese tiempo se filtra a través de Celite para eliminar el AgI resultante y se lleva a sequedad. La adición de dietil éter (3 mL) provoca la aparición de un precipitado blanco que se decanta y se seca a vacío. El sólido obtenido se disuelve en acetonitrilo (5 mL) dando lugar a una disolución incolora. Transcurridos 5 minutos el disolvente se lleva casi a sequedad y se añade dietil éter (3 mL). El precipitado blanco formado se decanta y se lava con dietil éter (3 x 3 mL). Rendimiento: 168 mg (71%).



Análisis Elemental para C₂₇H₂₆F₃IrN₆O₃S:

Calculado: C, 42.45; H, 3.43; N, 11.00; S, 4.20.

Encontrado: C, 42.53; H, 3.65; N, 10.82; S, 4.55.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{24}H_{23}IrN_5$ $[M - NCCH_3]^+$: 574.1578; encontrado: 574.1662.

IR (cm^{-1}): ν (CN) 2260 (a, m), ν ($CF_3 + SO_3$) 1250, 1222, 1148, 1027 (m).

RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.86 (m, 1H, Ph), 7.65 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 1H, Im), 7.37 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 1H, Im), 7.28 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 1H, Im), 7.23 (m, 3H, Ph), 7.11 (dd, $^3J_{H-H} = 7.6$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 1H, Ph), 6.86 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.6$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 1H, Ph), 6.74 (d, $^3J_{H-H} = 2.1$, 1H, Im), 6.53 (ddd, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-H} = 7.6$, $^4J_{H-H} = 1.3$, 1H, Ph), 6.34 (dd, $^3J_{H-H} = 7.6$, $^4J_{H-H} = 1.4$, 1H, Ph), 4.72, 4.33, 3.57 (todas m, 1H cada una, NCH_2), 2.38 (m, 1H, NCH_2CH_2), 2.37, 2.32 (ambas s, 3H cada una, CH_3CN), 2.14 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.92, 1.81 (ambas m, 1H cada una, NCH_2CH_2).

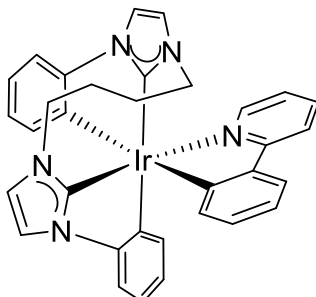
RMN de ^{19}F (282.33 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -78.9 (s).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 170.9, 151.1 (ambas IrC Im), 147.5, 147.3 (ambas NC Ph), 146.8 (IrC Ph), 137.9, 135.4, 126.5, 125.2 (todas CH Ph), 124.6 (IrC Ph), 123.6, 123.5 (ambas CH Ph), 123.4, 122.0 (ambas CH Im), 120.1, 118.3 (ambas CH_3CN), 116.5, 115.2 (ambas CH Im), 111.8, 111.7 (ambas CH Ph), 51.8, 48.1 (ambas NCH_2), 30.1, 24.3 (ambas NCH_2CH_2), 4.3, 4.1 (ambas CH_3).

❖ **Preparación de $Ir\{\kappa^4-C,C,C,C-[C_6H_4Im(CH_2)_4ImC_6H_4]\}(\kappa^2-C,N-C_6H_4-py)$**
(13)

Una disolución de **12** (268 mg, 0.351 mmol) en fluorobenceno (10 mL) se trata con 2-fenilpiridina (50.1 μ L, 0.351 mmol) y (piperidinometil)poliestireno (100 mg, 0.351 mmol) y se calienta a reflujo durante 5 h. Transcurrido ese tiempo, la suspensión resultante se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de Celite. El residuo aceitoso que queda en el schlenck se extrae con diclorometano (2 x 3 mL). El filtrado y

las aguas extraídas se combinan y se evapora el disolvente a vacío. El sólido amarillo resultante se lava con dietil éter (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 193 mg (80%). Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X a partir de una disolución concentrada de **13** en C₆H₆ a temperatura ambiente.



Análisis Elemental para C₃₃H₂₈IrN₅:

Calculado: C, 57.71; H, 4.11; N, 10.20.

Encontrado: C, 57.49; H, 4.30; N, 9.84.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₃₃H₂₉IrN₅ [M + H]⁺: 688.2048; encontrado: 688.2042.

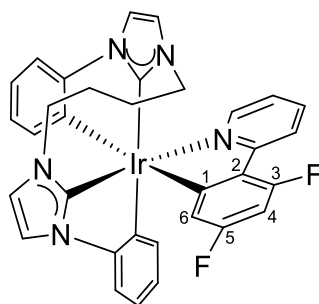
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.86 (d, ³J_{H-H} = 8.0, 1H, py), 7.75 (dd, ³J_{H-H} = 5.6, ⁴J_{H-H} = 1.3, 1H, py), 7.69 (d, ³J_{H-H} = 7.8, 1H, Ph), 7.58 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-H} = 8.0, ⁴J_{H-H} = 1.3, 1H, py), 7.51 (d, ³J_{H-H} = 1.9, 1H, Im), 7.41 (d, ³J_{H-H} = 2.1, 1H, Im), 7.20 (d, ³J_{H-H} = 7.4, 1H, Ph), 7.16 (d, ³J_{H-H} = 7.3, 1H, Ph), 7.00-6.82 (m, 4H, Ph), 6.80 (d, ³J_{H-H} = 1.9, 1H, Im), 6.78 (d, ³J_{H-H} = 2.1, 1H, Im), 6.77-6.71 (m, 4H, 1H py + 3H Ph), 6.67 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-H} = 7.3, ⁴J_{H-H} = 1.0, 1H, Ph), 6.38 (dd, ³J_{H-H} = 7.3, ⁴J_{H-H} = 1.0, 1H, Ph), 3.74 (m, 1H, NCH₂), 3.54 (m, 2H, NCH₂), 2.55 (m, 1H, NCH₂), 2.36 (m, 1H, NCH₂CH₂), 2.10 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.49 (m, 1H, NCH₂CH₂).

RMN de ¹³C{¹H} (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 176.7 (IrC Im), 172.2 (IrC Ph), 169.0 (NC py), 165.2 (IrC Im), 154.6, 153.7 (ambas IrC Ph), 151.0 (CH py), 148.6, 146.6, 145.0 (todas C Ph), 139.54, 139.51 (ambas CH Ph), 135.6 (CH py), 132.8, 128.7, 125.7,

124.7, 124.2, 121.9 (todas CH Ph), 121.5 (CH py), 120.7 (CH Im), 120.3 (CH Ph), 120.1 (CH Im), 119.7 (CH Ph), 118.9 (CH py), 116.3, 114.0 (ambas CH Im), 110.9, 110.4 (ambas CH Ph), 50.9, 47.9 (ambas NCH₂), 29.9, 26.4 (ambas NCH₂CH₂).

❖ **Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}(κ^2 -C,N-C₆H₂F₂-py) (14)**

Una disolución de **12** (220 mg, 0.288 mmol) en fluorobenceno (10 mL) se trata con 2-(2,4-difluorofenil)piridina (45 μ L, 0.288 mmol) y (piperidinometil)poliestireno (82 mg, 0.288 mmol) y se calienta a reflujo durante 5 h. Transcurrido ese tiempo, la suspensión resultante se enfría a temperatura ambiente, se filtra a través de Celite y se lleva a sequedad. La adición de dietil éter sobre el residuo obtenido provoca la aparición un precipitado amarillo que se lava con dietil éter (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 170 mg (82%).



Análisis Elemental para C₃₃H₂₆F₂IrN₅:

Calculado: C, 54.83; H, 3.63; N, 9.69.

Encontrado: C, 54.85; H, 3.54; N, 9.34.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₃₃H₂₇F₂IrN₅ [M + H]⁺: 724.1860; encontrado: 724.1897.

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.25 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$, 1H, py), 7.82 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, py), 7.61 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, py), 7.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, Im), 7.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, Im), 7.21 (m, 2H, Ph), 6.98 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, Ph), 6.93 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, Ph), 6.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, Im), 6.78-6.68 (m, 5H, 1H Im + 1H py + 3H Ph), 6.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, Ph), 6.32 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 3.72, 3.62, 3.54, 2.50 (todas m, 1H cada una, NCH_2), 2.24, 2.16, 2.07, 1.53 (todas m, 1H cada una, NCH_2CH_2).

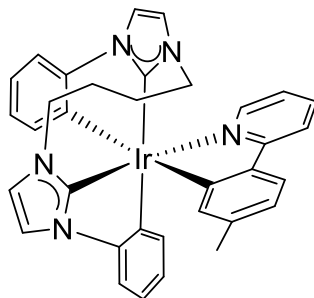
RMN de ^{19}F (282.33 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -111.14 (ddd, $^4J_{\text{F-F}} = ^3J_{\text{F-H}} = 8.9$, $^5J_{\text{F-H}} = 2.4$, F^3), -112.46 (ddd, $^4J_{\text{F-F}} = ^3J_{\text{F-H}} = ^3J_{\text{F-H}} = 8.9$, F^5).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.33 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -111.14 (d, $^4J_{\text{F-F}} = 8.9$, F^3), -112.46 (d, $^4J_{\text{F-F}} = 8.9$, F^5).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 179.8 (dd, $^3J_{\text{C-F}} = 2.9$, $^3J_{\text{C-F}} = 4.6$, C^1 $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 176.3 (s, IrC Im), 165.6 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 7.9$, NC py), 164.3 (s, IrC Im), 163.4 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 255.3$, $^3J_{\text{C-F}} = 10.8$, C^3F $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 162.6 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 260.6$, $^3J_{\text{C-F}} = 11.5$, C^5F $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 153.6 (s, IrC Ph), 152.3 (dd, $^5J_{\text{C-F}} = 2.2$, IrC Ph *trans* a $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 151.2 (s, CH py), 148.5, 146.6 (ambas s, C Ph), 139.3 (s, CH Ph), 136.2 (s, CH py), 133.0 (s, CH Ph), 128.7 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 2.5$, C^2 $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 126.0, 125.1 (ambas s, CH Ph), 123.0 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 22.5$, CH py), 122.4 (s, CH Ph), 121.7 (s, CH py), 121.0 (s, CH Im), 120.9 (s, CH Ph), 120.6 (s, CH Im), 119.8 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = 13.6$, $^4J_{\text{C-F}} = 2.8$, C^6H $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 116.7 (s, CH Im), 114.3 (s, CH Im), 111.2 (s, CH Ph), 110.9 (s, CH Ph), 95.8 (dd, $^2J_{\text{C-F}} = ^2J_{\text{C-F}} = 27.5$, C^4H $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2$), 51.3, 48.0 (ambas s, NCH_2), 30.2, 26.5 (ambas s, NCH_2CH_2).

❖ **Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}(κ^2 -C,N-C₆H₃Me-py) (15)**

Este compuesto se prepara de manera análoga a **14** partiendo de **12** (115 mg, 0.150 mmol), (piperidinometil)poliestireno (43 mg, 0.150 mmol) y 2-(*p*-tolil)piridina (25 μ L, 0.150 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 95 mg (90 %).



Análisis Elemental para C₃₄H₃₀IrN₅:

Calculado: C, 58.27; H, 4.31; N, 9.99.

Encontrado: C, 58.69; H, 4.17; N, 9.74.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₃₄H₃₁IrN₅ [M + H]⁺: 702.2205; encontrado: 702.2212.

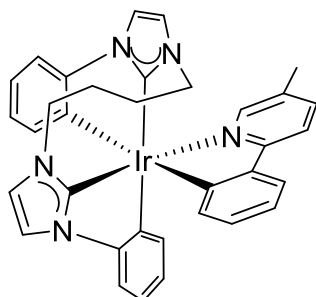
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.81 (d, ³J_{H-H} = 8.2, 1H, py), 7.72 (m, 1H, py), 7.58 (m, 1H, C₆H₃Me), 7.54 (m, 1H, py), 7.51 (d, ³J_{H-H} = 2.0, 1H, Im), 7.41 (d, ³J_{H-H} = 2.2, 1H, Im), 7.19 (m, 2H, Ph), 6.95 (m, 1H, Ph), 6.89 (m, 1H, Ph), 6.80 (d, ³J_{H-H} = 2.0, 1H, Im), 6.79 (d, ³J_{H-H} = 2.2, 1H, Im), 6.74-6.65 (m, 6H, 1H py + 3H Ph + 2H C₆H₃Me), 6.39 (dd, ³J_{H-H} = 7.2, ⁴J_{H-H} = 1.2, 1H, Ph), 3.75 (m, 1H, NCH₂), 3.54 (m, 2H, NCH₂), 2.57 (m, 1H, NCH₂), 2.38 (m, 1H, NCH₂CH₂), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.07 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.47 (m, 1H, NCH₂CH₂).

RMN de ¹³C{¹H} (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 176.9 (IrC Im), 172.2 (IrC C₆H₃Me), 169.1 (NC py), 165.4 (IrC Im), 154.9, 154.0 (ambas IrC Ph), 151.0 (CH Py),

148.7, 146.8 (ambas C Ph), 142.7 (C C₆H₃Me(-py)), 140.6 (CH C₆H₃Me), 139.6 (CH Ph), 138.4 (C C₆H₃Me(-CH₃)), 135.6 (CH py), 133.0, 125.8, 124.8 (todas CH Ph), 124.3 (CH C₆H₃Me), 122.0 (CH Ph), 121.2 (CH py), 121.1 (CH C₆H₃Me), 120.8 (CH Im), 120.3 (CH Ph), 120.2 (CH Im), 118.7 (CH py), 116.5, 114.1 (ambas CH Im), 111.0, 110.6 (ambas CH Ph), 50.9, 48.0 (ambas NCH₂), 29.9, 26.7 (ambas NCH₂CH₂), 22.0 (CH₃).

❖ **Preparación de Ir{ κ^4 -C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}(κ^2 -C,N-C₆H₄-Mepy) (16)**

Este compuesto se prepara de manera análoga a **14** partiendo de **12** (125 mg, 0.164 mmol), (piperidinometil)poliestireno (47 mg, 0.164 mmol) y 5-metil-2-fenilpiridina (28 mg, 0.164 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 110 mg (95 %).



Análisis Elemental para C₃₄H₃₀IrN₅:

Calculado: C, 58.27; H, 4.31; N, 9.99.

Encontrado: C, 58.48; H, 4.47; N, 9.72.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₃₄H₃₁IrN₅ [M + H]⁺: 702.2205; encontrado: 702.2203.

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.75 (d, ³J_{H-H} = 8.3, 1H, py), 7.64 (d, ³J_{H-H} = 7.8, 1H, Ph), 7.53 (d, ⁴J_{H-H} = 0.9, 1H, NCH py), 7.52 (d, ³J_{H-H} = 2.0, 1H, Im), 7.42 (dd, ³J_{H-H} = 8.3, ⁴J_{H-H} = 0.9, 1H, py), 7.40 (d, ³J_{H-H} = 2.1, 1H, Im), 7.20 (d, ³J_{H-H} = 7.8,

1H, Ph), 7.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, Ph), 6.97 (m, 1H, Ph), 6.89 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, Ph), 6.86-6.81 (m, 2H, Ph), 6.80 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, Im), 6.77 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, Im), 6.77-6.72 (m, 3H, Ph), 6.67 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, Ph), 6.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, Ph), 3.75 (m, 1H, NCH₂), 3.54 (m, 2H, NCH₂), 2.56 (m, 1H, NCH₂), 2.34 (m, 1H, NCH₂CH₂), 2.10 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.02 (s, 3H, CH₃), 1.50 (m, 1H, NCH₂CH₂).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 176.8 (IrC Im), 171.2 (IrC Ph), 166.5 (NC py), 165.4 (IrC Im), 155.0, 153.9 (ambas IrC Ph), 151.0 (CHN py), 148.6, 146.7, 145.3 (todas C Ph), 139.6, 139.5 (ambas CH Ph), 136.6 (CH py), 133.0 (CH Ph), 131.3 (CCH₃), 128.5, 125.9, 124.8, 123.9, 122.0 (todas CH Ph), 120.8 (CH Im), 120.4 (CH Ph), 120.2 (CH Im), 119.8 (CH Ph), 118.5 (CH py), 116.5, 114.1 (ambas CH Im), 111.1, 110.5 (ambas CH Ph), 51.0, 48.0 (ambas NCH₂), 30.1, 26.5 (ambas NCH₂CH₂), 18.5 (CH₃).

Referencias

- (1) Workman, J. Spectroscopy of Solids. In *Applied Spectroscopy: A compact reference for practitioners*; Workman, J., Springsteen, A. W., Eds.; Academic Press: San Diego, 1998; pp 225–246.
- (2) Requena Rodríguez, A.; Zúñiga Román, J. *Espectroscopía*; Pearson/Prentice Hall: Madrid, España, 2005.
- (3) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Phosphorescent Materials for Application to Organic Light Emitting Devices. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2095–2106.
- (4) 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.
- (5) (a) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. Coordination Complexes Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence: Evaluation of Their Suitability as Triplet Emitters in Organic Light Emitting Diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126. (b) You, Y.; Nam, W. Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061–7084.
- (6) (a) Cao, Y.; Parker, I. D.; Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. Improved Quantum Efficiency for Electroluminescence in Semiconducting Polymers. *Nature* **1999**, *397*, 414–417. (b) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The Triplet State of Organo-Transition Metal Compounds. Triplet Harvesting and Singlet Harvesting for Efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- (7) (a) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature* **1998**, *395*, 151–154. (b) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Very High-Efficiency Green Organic Light-Emitting Devices Based on Electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6. (c) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. High-Efficiency Organic Electrophosphorescent Devices with Tris(2-Phenylpyridine)Iridium Doped into Electron-Transporting Materials. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904–906. (d) Baldo,

- M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. High-Efficiency Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Using a Phosphorescent Sensitizer. *Nature* **2000**, *403*, 750–753.
- (8) (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638–655. (b) 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. (c) 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. (d) Visbal, R.; Gimeno, M. C. N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes: Photoluminescence and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574. (e) 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. (f) 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. (g) Elie, M.; Renaud, J.-L.; Gaillard, S. N-Heterocyclic Carbene Transition Metal Complexes in Light Emitting Devices. *Polyhedron* **2018**, *140*, 158–168.
- (9) (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) Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J. Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926–952. (c) 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.
- (10) (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) 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.; Park, S. Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. *Dalton Trans.* **2009**,

- 1267–1282. (d) Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Luminescent iridium complexes and their applications. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *28*, 113–142. (e) Zanoni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y. Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559–14573. (f) Kapturkiewicz, A. Cyclometalated iridium(III) chelates - a new exceptional class of the electrochemiluminescent luminophores. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 7013–7033. (g) 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. (h) Li, T.-Y.; Wu, J.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. Rational Design of Phosphorescent Iridium(III) Complexes for Emission Color Tunability and Their Applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 55–92.
- (11) Ver por ejemplo: ref 8g y (a) Williams, J. A. G.; 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. (b) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Light-Emitting Devices Based on Organometallic Platinum Complexes as Emitters. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2401–2425. (c) 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.
- (12) Ver por ejemplo: (a) Zanoni, K. P. S.; Kariyazaki, B. K.; Ito, A.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Murakami Iha, N. Y. Blue-Green Iridium(III) Emitter and Comprehensive Photophysical Elucidation of Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089–4099. (b) Duan, T.; Chang, T.-K.; Chi, Y.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Hung, W.-Y.; Chen, C.-H.; Lee, G.-H. Blue-emitting heteroleptic Ir(III) phosphors with functional 2,3'-bipyridine or 2-(pyrimidin-5-yl)pyridine cyclometalates. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14613–14624. (c) Lee, J.; Chen, H.-F.; Batagoda, T.; Coburn, C.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Very High Brightness and Efficiency. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 92–98. (d) Sarma, M.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Wong, K.-T. Anomalously Long-Lasting Blue PhOLED Featuring Phenyl-Pyrimidine Cyclometalated Iridium Emitter. *Chem* **2017**, *3*, 461–476.

- (13) (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91. (b) Crudden, C. M.; Allen, D. P. Stability and Reactivity of N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273. (c) Crabtree, R. H. NHC Ligands versus Cyclopentadienyls and Phosphines as Spectator Ligands in Organometallic Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457. (d) Crabtree, R. H. Abnormal, Mesoionic and Remote N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766. (e) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496. (f) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes. In *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*; Nolan, S. P., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 1–24. (g) Kuwata, S.; Hahn, F. E. Complexes Bearing Protic N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642–9677.
- (14) (a) Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309. (b) Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G. The Significance of π Interactions in Group 11 Complexes with N-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* **2004**, *23*, 3640–3646. (c) Frenking, G.; Solà, M.; Vyboishchikov, S. F. Chemical Bonding in Transition Metal Carbene Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178–6204. (d) Díez-González, S.; Nolan, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883. (e) Tonner, R.; Heydenrych, G.; Frenking, G. Bonding Analysis of N-Heterocyclic Carbene Tautomers and Phosphine Ligands in Transition-Metal Complexes: A Theoretical Study. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567. (f) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. Understanding the M(NHC) (NHC = N-heterocyclic carbene) bond. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703. (g) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753. (h) Falivene, L.; Poater, A.; Cavallo, L. Tuning and Quantifying Steric and Electronic Effects of N-Heterocyclic Carbenes. In *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*; Nolan, S. P., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp

- 25–38. (i) Huynh, H. V. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. Blue and Near-UV Phosphorescence from Iridium Complexes with Cyclometalated Pyrazolyl or N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992–8003.
- (18) (a) Sasabe, H.; Takamatsu, J.; Motoyama, T.; Watanabe, S.; Wagenblast, G.; Langer, N.; Molt, O.; Fuchs, E.; Lennartz, C.; Kido, J. High-Efficiency Blue and White Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Blue Iridium Carbene Complex. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5003–5007. (b) Cho, Y.-J.; Kim, S.-Y.; Kim, J.-H.; Lee, J.; Cho, D. W.; Yi, S.; Son, H.-J.; Han, W.-S.; Kang, S. O. Probing Photophysical Properties of Isomeric N-Heterocyclic Carbene Ir(III) Complexes and Their Applications to Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1651–1659.
- (19) Hsieh, C. H.; Wu, F. I.; Fan, C. H.; Huang, M. J.; Lu, K. Y.; Chou, P. Y.; Yang, Y. H. O.; Wu, S. H.; Chen, I. C.; Chou, S. H.; et al. Design and Synthesis of Iridium Bis(Carbene) Complexes for Efficient Blue Electrophosphorescence. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9180–9187.
- (20) Lu, K. Y.; Chou, H. H.; Hsieh, C. H.; Yang, Y. H. O.; Tsai, H. R.; Tsai, H. Y.; Hsu, L. C.; Chen, C. Y.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. Wide-Range Color Tuning of Iridium Biscarbene Complexes from Blue to Red by Different N^N Ligands: An Alternative Route for Adjusting the Emission Colors. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4933–4937.
- (21) Li, T. Y.; Liang, X.; Zhou, L.; Wu, C.; Zhang, S.; Liu, X.; Lu, G. Z.; Xue, L. S.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. N-Heterocyclic Carbenes: Versatile Second

- Cyclometalated Ligands for Neutral Iridium(III) Heteroleptic Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 161–173.
- (22) Aghazada, S.; Huckaba, A. J.; Pertegas, A.; Babaei, A.; Grancini, G.; Zimmermann, I.; Bolink, H.; Nazeeruddin, M. K. Molecular Engineering of Iridium Blue Emitters Using Aryl N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5089–5097.
- (23) (a) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light-Emitting Iridium Complexes with Tridentate Ligands. *Dalt. 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.
- (24) 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. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 15364–15373.
- (25) 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.
- (26) 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.
- (27) Lin, J.; Chau, N.-Y.; Liao, J.-L.; Wong, W.-Y.; Lu, C.-Y.; Sie, Z.-T.; Chang, C.-H.; Fox, M. A.; Low, P. J.; Lee, G.-H.; et al. Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors Bearing Functional 2-Phenyl-6-(imidazol-2-ylidene)pyridine and 2-(Pyrazol-3-yl)-6-phenylpyridine Chelates for Efficient OLEDs. *Organometallics* **2016**, *16*, 1813–1824.
- (28) (a) Peris, E.; Crabtree, R. H. Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246. (b) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Palladium Complexes of N-

- Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions-A Synthetic Chemist's Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813. (c) Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. Mono-, Bi- and Tridentate N-Heterocyclic Carbene Ligands for the Preparation of Transition-Metal-Based Homogeneous Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1700–1716 (d) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676. (e) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742. (f) Zhong, R.; Lindhorst, A. C.; Groche, F. J.; Kühn, F. E. Immobilization of N-Heterocyclic Carbene Compounds: A Synthetic Perspective. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1970–2058. (g) Vivancos, Á.; Segarra, C.; Albrecht, M. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586. (h) Iglesias, M.; Oro, L. A. A Leap Forward in Iridium-NHC Catalysis: New Horizons and Mechanistic Insights. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2772–2808. (i) Peris, E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988–10031.
- (29) (a) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene-Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859–3884. (b) Mercks, L.; Albrecht, M. Beyond Catalysis: N-Heterocyclic Carbene Complexes as Components for Medicinal, Luminescent, and Functional Materials Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912.
- (30) (a) Ohki, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. C-H Bond Activation of Heteroarenes Mediated by a Half-Sandwich Iron Complex of N-Heterocyclic Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186. (b) Bolaño, T.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. C-C Bond Activation of the NHC Ligand of an Osmium-Amido Complex. *Organometallics* **2010**, *29*, 4517–4523. (c) 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. (d) Bramanathan, N.; Mas-Marzá, E.; Fernández, F. E.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. Formation of Cyclometallated N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes from L_nRuCl_2 ($L =$ Cyclooctadiene, PPh_3 , DMSO)

- Precursors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2213–2219. (e) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. An Acyl-NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B-H and O-H Bond Activation. *Organometallics* **2015**, 34, 3902–3908. (f) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. A Capped Octahedral MHC₆ Compound of a Platinum Group Metal. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9106–9110. (g) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Capped Octahedral OsHC₆ Complexes by Sequential Carbon-Directed C-H Bond Activation Reactions. *Organometallics* **2016**, 35, 2532–2542.
- (31) Albrecht, M. Cyclometalation Using d-Block Transition Metals: Fundamental Aspects and Recent Trends. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576–623.
- (32) (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172. (b) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892. (c) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445–3478.
- (33) 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.
- (34) (a) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Abnormal Binding in a Carbene Complex Formed from an Imidazolium Salt and a Metal Hydride Complex. *Chem. Commun.* **2001**, 4, 2274–2275. (b) Kovacevic, A.; Gründemann, S.; Miecznikowski, J. R.; Clot, E.; Crabtree, R. H. Counter-Ion Effects Switch Ligand Binding from C-2 to C-5 in Kinetic Carbenes Formed from an Imidazolium Salt and IrH₅(PPh₃)₂. *Chem. Commun.* **2002**, 38, 2580–2581. (c) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Abnormal Ligand Binding and Reversible Ring Hydrogenation in the Reaction of Imidazolium Salts with IrH₅(PPh₃)₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473–10481. (d) Chianese, A. R.; Kovacevic, A.; Zeglis, B. M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Abnormal C5-Bound N-Heterocyclic Carbenes : Extremely Strong Electron Donor

- Ligands and Their Iridium(I) and Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468. (e) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. An Anion-Dependent Switch in Selectivity Results from a Change of C-H Activation Mechanism in the Reaction of an Imidazolium Salt with IrH₅(PPh₃)₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299–16311.
- (35) (a) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Anion of the Salt Used on the Coordination Mode of an N-Heterocyclic Carbene Ligand to Osmium. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556–6563. (b) 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.
- (36) 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.
- (37) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. Complexes with Poly(N-Heterocyclic Carbene) Ligands: Structural Features and Catalytic Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707.
- (38) Ver por ejemplo: (a) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. Metal Complexes with 'Pincer'-Type Ligands Incorporating N-Heterocyclic Carbene Functionalities. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641. (b) Darmawan, N.; Yang, C. H.; Mauro, M.; Raynal, M.; Heun, S.; Pan, J.; Buchholz, H.; Braunstein, P.; De Cola, L. Efficient Near-UV Emitters Based on Cationic Bis-Pincer Iridium(III) Carbene Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10756–10765. (c) Matson, E. M.; Espinosa Martinez, G.; Ibrahim, A. D.; Jackson, B. J.; Bertke, J. A.; Fout, A. R. Nickel(II) Pincer Carbene Complexes: Oxidative Addition of an Aryl C-H Bond to Form a Ni(II) Hydride. *Organometallics* **2015**, *34*, 399–407. (d) Jagenbrein, M.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. Bis-N-Heterocyclic Carbene "Pincer" Ligands and Iridium Complexes with CF₃-Substituted Phenylene Backbone. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 169–172. (e) Tabrizi, L.; Chiniforoshan, H. New Platinum(II) Complexes of CCC-Pincer N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Characterization, Cytotoxicity and Antileishmanial Activity. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *818*, 98–105. (f) Reilly, S. W.; Akurathi, G.; Box, H. K.; Valle, H. U.; Hollis,

- T. K.; Webster, C. E. β -Boration of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds in Ethanol and Methanol Catalyzed by CCC-NHC Pincer Rh Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *802*, 32–38. (g) Reilly, S. W.; Webster, C. E.; Hollis, T. K.; Valle, H. U. Transmetalation from CCC-NHC Pincer Zr Complexes in the Synthesis of Air-Stable CCC-NHC Pincer Co(III) Complexes and Initial Hydroboration Trials. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2823–2828.
- (39) Charra, V.; De Frémont, P.; Breuil, P.-A. R.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. Silver(I) and Copper(I) Complexes with Bis-NHC Ligands: Dinuclear Complexes, Cubanes and Coordination Polymers. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *795*, 25–33.
- (40) (a) Albrecht, M.; Miecznikowski, J. R.; Samuel, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Chelated Iridium(III) Bis-Carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2002**, *21*, 3596–3604. (b) Mata, J. A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Poyatos, M.; Peris, E.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Reactivity Differences in the Syntheses of Chelating N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium Are Ascribed to Ligand Anisotropy. *Organometallics* **2004**, *23*, 1253–1263. (c) Leung, C. H.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H. Interplay of Linker, N-Substituent, and Counterion Effects in the Formation and Geometrical Distortion of N-Heterocyclic Biscarbene Complexes of Rhodium(I). *Organometallics* **2006**, *25*, 6099–6107. (d) Wang, X.; Liu, S.; Weng, L.-H.; Jin, G.-X. Preparation and Structure of Mono- and Binuclear Half-Sandwich Iridium, Ruthenium, and Rhodium Carbene Complexes Containing 1,2-Dichalcogenolato 1,2-Dicarba-*Closo*-Dodecaboranes. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 188–195. (e) Zamora, M. T.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M. Carbene-Anchored/Pendent-Imidazolium Species as Precursors to Di-N-Heterocyclic Carbene-Bridged Mixed-Metal Complexes. *Dalton Trans.* **2009**, 7269–7287. (f) Graeupner, J.; Hintermair, U.; Huang, D. L.; Thomsen, J. M.; Takase, M.; Campos, J.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. Probing the Viability of Oxo-Coupling Pathways in Iridium-Catalyzed Oxygen Evolution. *Organometallics* **2013**, *32*, 5384–5390.
- (41) Riederer, S. K. U.; Gigler, P.; Högerl, M. P.; Herdtweck, E.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Impact of Ligand Modification on Structures and Catalytic Activities of Chelating Bis-Carbene Rhodium(I) Complexes.

- Organometallics* **2010**, *29*, 5681–5692.
- (42) Zhong, W.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Alcohol-Induced C–N Bond Cleavage of Cyclometalated N-Heterocyclic Carbene Ligands with a Methylene-Linked Pendant Imidazolium Ring. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12138–12144.
- (43) En estas reacciones se usa una base sistemáticamente para desprotonar los intermedios polihidruro catiónicos, resultantes de la metalación directa de las sales de azolio, que pueden generar vías de descomposición. Ver referencias 15 y 35.
- (44) (a) Raynal, M.; Pattacini, R.; Cazin, C. S. J.; Vallée, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. Reaction Intermediates in the Synthesis of New Hydrido, N-Heterocyclic Dicarbene Iridium(III) Pincer Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 4028–4047. (b) Zuo, W.; Braunstein, P. Stepwise Synthesis of a Hydrido, N-Heterocyclic Dicarbene Iridium(III) Pincer Complex Featuring Mixed NHC/Abnormal NHC Ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 636–643. (c) Zuo, W.; Braunstein, P. N-Heterocyclic Dicarbene Iridium(III) Pincer Complexes Featuring Mixed NHC/Abnormal NHC Ligands and Their Applications in the Transfer Dehydrogenation of Cyclooctane. *Organometallics* **2012**, *31*, 2606–2615.
- (45) Danopoulos, A. A.; Pugh, D.; Wright, J. A. “Pincer” Pyridine-Dicarbene-Iridium Complexes: Facile C–H Activation and Unexpected η^2 -Imidazol-2-ylidene Coordination. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9765–9767.
- (46) 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.
- (47) (a) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318. (b) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. NICS as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888. (c) Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866. (d) Fernández, I.; Frenking, G.; Merino, G. Aromaticity of Metallabenzene and Related Compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6452–6463.
- (48) Tres representa el número de electrones dados por los ligandos, mientras que b y

- b' indican la denticidad de los ligandos (bidentado). Ver: Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A. U. Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1743–1755.
- (49) (a) Stringer, B. D.; Quan, L. M.; Barnard, P. J.; Wilson, D. J. D.; Hogan, C. F. Iridium Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Investigation into the Energetic Requirements for Efficient Electrogenerated Chemiluminescence. *Organometallics* **2014**, *33*, 4860–4872. (b) Kim, T.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *o*-Carboranyl-Phosphine as a New Class of Strong-Field Ancillary Ligand in Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Toward Blue Phosphorescence. *Organometallics* **2015**, *34*, 3455–3458. (c) Lee, Y. H.; Park, J.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. Iridium Cyclometalates with Tethered *o*-Carboranes: Impact of Restricted Rotation of *o*-Carborane on Phosphorescence Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8018–8021. (d) Nguyen, V. H.; Khoo, R. S. H.; Yip, J. H. K. Ir(2-Phenylpyridine)₂(benzene-1,2-dithiolate) Anion as a Diastereoselective Metalloligand and Nucleophile: Stereoelectronic Effect, Spectroscopy, and Computational Study of the Methylated and Aurated Complexes and Their Oxygenation Products. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2264–2277. (e) Radwan, Y. K.; Maity, A.; Teets, T. S. Manipulating the Excited States of Cyclometalated Iridium Complexes with β -Ketoiminate and β -Diketimate Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122–7131. (f) Kumar, S.; Hisamatsu, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani, O.; Aoki, S. Design and Synthesis of Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing Quinoline-Type Ligands that Exhibit Dual Phosphorescence *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3829–3843 (g) Yi, S.; Kim, J.-H.; Cho, Y.-J.; Lee, J.; Choi, T.-S.; Cho, D. W.; Pac, C.; Han, W.-S.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Stable Blue Phosphorescence Iridium(III) Cyclometalated Complexes Prompted by Intramolecular Hydrogen Bond in Ancillary Ligand. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3324–3331. (h) Axtell, J. C.; Kirlikovali, K. O.; Djurovich, P. I.; Jung, D.; Nguyen, V. T.; Munekiyo, B.; Royappa, A. T.; Rheingold, A. L.; Spokoyny, A. M. Blue Phosphorescent Zwitterionic Iridium(III) Complexes Featuring Weakly Coordinating nido-Carborane-Based Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15758–15765. (i) Umamahesh, B.; Karthikeyan, N. S.; Sathiyarayanan, K. I.

- Malicka, J. M.; Cocchi, M. Tetrazole iridium(III) complexes as a class of phosphorescent emitters for high-efficiency OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10053–10060. (j) Yu, T.; Yang, F.; Chen, X.; Su, W.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Li, J. Synthesis and characterization of green-emitting Ir(III) complexes based on a functionalized benzimidazole ligand. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 2046–2054. (k) Jing, Y.-M.; Zhao, Y.; Zheng, Y.-X. Photoluminescence and electroluminescence of iridium(III) complexes with 2',6'-bis(trifluoromethyl)-2,4'-bipyridine and 1,3,4-oxadiazole/1,3,4-thiadiazole derivative ligands. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 845–853. (l) 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. (m) 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 Pentafluorosulfonyl Groups: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7533–7544. (n) 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. (o) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, K. M.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207.
- (50) Ver por ejemplo: 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.
- (51) (a) Chang, C.-F.; Cheng, Y.-M.; Chi, Y.; Chiu, Y.-C.; Lin, C.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C. Highly Efficient Blue-Emitting Iridium(III) Carbene Complexes and Phosphorescent OLEDs. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4542–4545. (b) 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. (c) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard III,

- W. A.; Thompson, M. E. Temperature Dependence of Blue Phosphorescent Cyclometalated Ir(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813–9822. (d) Tsurugi, H.; Fujita, S.; Choi, G.; Yamagata, T.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Mashima, K. Carboxylate Ligand-Induced Intramolecular C-H Bond Activation of Iridium Complexes with N-Phenylperimidine-Based Carbene Ligands. *Organometallics* **2010**, *29*, 4120–4129. (e) Zhou, Y.; Jia, J.; Li, W.; Fei, H.; Zhou, M. Luminescent biscarbene iridium(III) complexes as living cell imaging reagents. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3230–3232. (f) Li, H.; Yin, Y.-M.; Cao, H.-T.; Sun, H.-Z.; Wang, L.; Shan, G.-G.; Zhu, D.-X.; Su, Z.-M.; Xie, W.-F. Efficient greenish-blue phosphorescent iridium(III) complexes containing carbene and triazole chromophores for organic light-emitting diodes. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *753*, 55–62. (g) Shang, X.; Han, D.; Zhan, Q.; Zhang, G.; Li, D. DFT and TD-DFT Study on the Electronic Structures and Phosphorescent Properties of a Series of Heteroleptic Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33*, 3300–3308. (h) Leopold, H.; Císařová, I.; Strassner, T. Phosphorescent C[∧]C* Cyclometalated Thiazol-2-ylidene Iridium(III) Complexes: Synthesis, Structure, and Photophysics. *Organometallics* **2017**, *36*, 3016–3018.
- (52) *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; Lever, A. B. P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2004; Vol. 1.
- (53) (a) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. Dioxygen Activation by a Low-Valent Cobalt Complex Employing a Flexible Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13464–13473. (b) Liu, B.; Xia, Q.; Chen, W. Direct Synthesis of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper Complexes of N-Heterocyclic Carbenes by Using Commercially Available Metal Powders. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5513–5516. (c) Lu, C.; Gu, S.; Chen, W.; Qiu, H. Platinum(II) complexes with polydentate N-heterocyclic carbenes: synthesis, structural characterization and hydrosilylation catalysis. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4198–4204. (d) Raba, A.; Cokoja, M.; Ewald, S.; Riener, K.; Herdtweck, E.; Pöthig, A.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Synthesis and Characterization of Novel Iron(II) Complexes with Tetradentate Bis(N-heterocyclic carbene)-Bis(pyridine) (NCCN) Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 2793–2800. (e) Liu, X.; Chen, W. Synthesis of ruthenium(II) complexes of tetradentate bis(N-pyridylimidazolylidenyl)-methane and their reactivities towards N-donors. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 599–

608. (f) Käß, M.; Hohenberger, J.; Adelhardt, M.; Zolnhofer, E. M.; Mossin, S.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Meyer, K. Synthesis and Characterization of Divalent Manganese, Iron, and Cobalt Complexes in Tripodal Phenolate/N-Heterocyclic Carbene Ligand Environments. *Inorg. Chem* **2014**, *53*, 2460–2470. (g) Fleetham, T.; Li, G.; Wen, L.; Li, J. Efficient “Pure” Blue OLEDs Employing Tetradentate Pt Complexes with a Narrow Spectral Bandwidth. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7116–7121. (h) Weiss, D. T.; Anneser, M. R.; Haslinger, S.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Basset, J.-M.; Kühn, F. E. NHC Versus Pyridine: How “Teeth” Change the Redox Behavior of Iron(II) Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 5155–5166.
- (54) (a) Findlay, N. J.; Park, S. R.; Schoenebeck, F.; Cahard, E.; Zhou, S. Z.; Berlouis, L. E. A.; Spicer, M. D.; Tuttle, T.; Murphy, J. A. Reductions of Challenging Organic Substrates by a Nickel Complex of a Noninnocent Crown Carbene Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15462–15464. (b) Bass, H. M.; Cramer, S. A.; Price, J. L.; Jenkins, D. M. 18-Atom-Ringed Macrocyclic Tetra-imidazoliums for Preparation of Monomeric Tetra-carbene Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 3235–3238. (c) Lu, Z.; Cramer, S. A.; Jenkins, D. M. Exploiting a dimeric silver transmetallating reagent to synthesize macrocyclic tetracarbene complexes. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3081–3087. (d) Meyer, S.; Klawitter, I.; Demeshko, S.; Bill, E.; Meyer, F. A Tetracarbene-Oxoiron(IV) Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 901–905. (e) Bass, H. M.; Cramer, S. A.; McCullough, A. S.; Bernstein, K. J.; Murdock, C. R.; Jenkins, D. M. Employing Dianionic Macrocyclic Tetracarbenes To Synthesize Neutral Divalent Metal Complexes. *Organometallics* **2013**, *32*, 2160–2167. (f) Kupper, C.; Schober, A.; Demeshko, S.; Bergner, M.; Meyer, F. An Exclusively Organometallic {FeNO}⁷ Complex with Tetracarbene Ligation and a Linear FeNO Unit. *Inorg. Chem* **2015**, *54*, 3096–3098. (g) Anneser, M. R.; Haslinger, S.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Basset, J.-M.; Kühn, F. E. Synthesis and Characterization of an Iron Complex Bearing a Cyclic Tetra-N-heterocyclic Carbene Ligand: An Artificial Heme Analogue? *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3797–3804. (h) Chandrachud, P. P.; Bass, H. M.; Jenkins, D. M. Synthesis of Fully Aliphatic Aziridines with a Macrocyclic Tetracarbene Iron Catalyst. *Organometallics* **2016**, *35*, 1652–1657. (i) Kupper, C.; Rees, J. A.; Dechert, S.; DeBeer, S.; Meyer, F. Complete Series of {FeNO}⁸, {FeNO}⁷, and {FeNO}⁶ Complexes Stabilized by a Tetracarbene Macrocycle. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*,

- 7888–7898. (j) Anneser, M. R.; Haslinger, S.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; D'Elia, V.; Högerl, M. P.; Basset, J.-M.; Kühn, F. E. Binding of molecular oxygen by an artificial heme analogue: investigation on the formation of an Fe–tetracarbene superoxo complex. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6449–6455. (k) Altmann, P. J.; Weiss, D. T.; Jandl, C.; Kühn, F. E. Exploring Coordination Modes: Late Transition Metal Complexes with a Methylene-bridged Macrocyclic Tetra-NHC Ligand. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1597–1605.
- (55) Park, S. R.; Findlay, N. J.; Garnier, J.; Zhou, S.; Spicer, M. D.; Murphy, J. A. Electron transfer activity of a cobalt crown carbene complex. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10756–10761.
- (56) (a) Weiss, D. T.; Altmann, P. J.; Haslinger, S.; Jandl, C.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Kühn, F. E. Structural diversity of late transition metal complexes with flexible tetra-NHC ligands. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18329–18339. (b) Hollering, M.; Weiss, D. T.; Bitzer, M. J.; Jandl, C.; Kühn, F. E. Controlling Coordination Geometries: Ru-Carbene Complexes with Tetra-NHC Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6010–6017.
- (57) Ver por ejemplo: (a) Hahn, F. E.; Holtgrewe, C.; Pape, T.; Martin, M.; Sola, E.; Oro, L. A. Iridium Complexes with N-Allyl-Substituted Benzimidazol-2-ylidene Ligands and Their Application in Catalytic Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2005**, *24*, 2203–2209. (b) Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; Winterle, S.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Iridium(I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics* **2011**, *30*, 5496–5508. (c) Peñafiel, I.; Pastor, I. M.; Yus, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M. Preparation, Hydrogen Bonds, and Catalytic Activity in Metal-Promoted Addition of Arylboronic Acids to Enones of a Rhodium Complex Containing an NHC Ligand with an Alcohol Function. *Organometallics* **2012**, *31*, 6154–6161. (d) Blanco, M.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Menéndez, R. Enhanced Hydrogen-Transfer Catalytic Activity of Iridium N-Heterocyclic Carbenes by Covalent Attachment on Carbon Nanotubes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307–1317.
- (58) (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. pH-Dependent Transfer Hydrogenation, Reductive Amination, and Dehalogenation of Water-Soluble

- Carbonyl Compounds and Alkyl Halides Promoted by Cp*Ir Complexes. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903–4910. (b) Ionkin, A. S.; Wang, Y.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A. Synthesis, structural characterization, and initial electroluminescent properties of bis-cycloiridiated complexes of 2-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4809–4827. (c) Meier, S. K.; Young, K. J. H.; Ess, D. H.; Tenn, W. J. III; Oxgaard, J.; Goddard, W. A. III; Periana, R. A. Heterolytic Benzene C-H Activation by a Cyclometalated Iridium(III) Dihydroxo Pyridyl Complex: Synthesis, Hydrogen-Deuterium Exchange, and Density Functional Study. *Organometallics* **2009**, *28*, 5293–5304.
- (59) 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.
- (60) Ver por ejemplo: refs 19-21, 50, 54e-g y (a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murthy, 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) 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.
- (61) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Angew. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178–8211.
- (62) Atwood, J. D., *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*; VCH Publishers: New York, 1997; Chapter 3.
- (63) (a) 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. (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.

- (64) (a) Hu, T.; He, L.; Duan, L.; Qiu, Y. Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes. *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, 4206–4215. (b) Suhr, K. J.; Bastatas, L. D.; Shen, Y.; Mitchell, L. A.; Frazier, G. A.; Taylor, D. W.; Slinker, J. D.; Holliday, B. J. Phenyl substitution of cationic bis-cyclometalated iridium(III) complexes for iTMC-LEECs. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17807–17823.
- (65) (a) Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Smits, J. M. M.; Nolte, R. J. M.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Feiters, M. C. Cationic Heteroleptic Cyclometalated Iridium^{III} Complexes Containing Phenyl-Triazole and Triazole-Pyridine Clicked Ligands. *Molecules* **2010**, *15*, 2039–2059. (b) Tordera, D.; Delgado, M.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Frey, J.; Nazeeruddin, Md. K.; Baranoff, E. Stable Green Electroluminescence from an Iridium Tris-Heteroleptic Ionic Complex. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1896–1903. (c) Tordera, D.; Serrano-Pérez, J. J.; Pertegás, A.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, Md. K.; Frey, J. Correlating the Lifetime and Fluorine Content of Iridium(III) Emitters in Green Light-Emitting Electrochemical Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3391–3397. (d) Lepeltier, M.; Graff, B.; Lalevée, J.; Wantz, G.; Ibrahim-Ouali, M.; Gigmes, D.; Dumur, F. Heteroleptic iridium(III) complexes with three different ligands: Unusual triplet emitters for light-emitting electrochemical cells. *Org. Electron.* **2016**, *37*, 24–34.
- (66) (a) Edkins, R. M.; Wriglesworth, A.; Fucke, K.; Bettington, S. L.; Beeby, A. The synthesis and photophysics of tris-heteroleptic cyclometalated iridium complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9672–9678. (b) Xu, X.; Yang, X.; Dang, J.; Zhou, G.; Wu, Y.; Li, H.; Wong, W.-Y. Trifunctional Ir^{III} ppy-type asymmetric phosphorescent emitters with ambipolar features for highly efficient electroluminescent devices. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2473–2476. (c) Lepeltier, M.; Dumur, F.; Graff, B.; Xiao, P.; Gigmes, D.; Lalevée, J.; Mayer, C. R. Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes with Three Different Ligands: a New Example with 2-(2,4-Difluorophenyl)pyridine-Based Complex. *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 939–956. (d) Xu, X.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, C.; Wong, W.-Y. *tris*-Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Ambipolar or Electron Injection/Transport Features for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 252–262. (e) 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. (f) 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. (g) 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.
- (67) (a) Hisamatsu, Y.; Kumar, S.; Aoki, S. Design and Synthesis of Tris-Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Consisting of Three Different Nonsymmetric Ligands Based on Ligand-Selective Electrophilic Reactions via Interligand HOMO Hopping Phenomena. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 886–899. (b) Tamura, Y.; Hisamatsu, Y.; Kazama, A.; Yoza, K.; Sato, K.; Kuroda, R.; Aoki, S. Stereospecific Synthesis of Tris-heteroleptic Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes via Different Heteroleptic Halogen-Bridged Iridium(III) Dimers and Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4571–4589.
- (68) 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.
- (69) Liao, J.-L.; Chi, Y.; Sie, Z.-T.; Ku, C.-H.; Chang, C.-H.; Fox, M. A.; Low, P. J.; Tseng, M.-R.; Lee, G.-H. Ir(III)-Based Phosphors with Bipyrazolate Ancillaries; Rational Design, Photophysics, and Applications in Organic Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10811–10821.
- (70) 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.
- (71) (a) Newman, C. P.; Clarkson, G. J.; Rourke, J. P. Silver(I) N-heterocyclic carbene halide complexes: A new bonding motif. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4962–4968. (b) Hudson, Z. M.; Blight, B. A.; Wang, S. Efficient and High Yield One-

- Pot Synthesis of Cyclometalated Platinum(II) β -Diketonates at Ambient Temperature. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1700–1703.
- (72) Maity, A.; Anderson, B. L.; Deligonul, N.; Gray, T. G. Room-temperature synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes: kinetic isomers and reactive functionalities. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1175–1181.
- (73) (a) Su, Y.-J.; Huang, H.-L.; Li, C.-L.; Chien, C.-H.; Tao, Y.-T.; Chou, P.-T.; Datta, S.; Liu, R.-S. Highly Efficient Red Electrophosphorescent Devices Based on Iridium Isoquinoline Complexes: Remarkable External Quantum Efficiency Over a Wide Range of Current. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 884–888. (b) Bronstein, H. A.; Finlayson, C. E.; Kirov, K. R.; Friend, R. H.; Williams, C. K. Investigation into the Phosphorescence of a Series of Regioisomeric Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2008**, *27*, 2980–2989.
- (74) Scholz, S.; Kondakov, D.; Lüssem, B.; Leo, K. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8449–8503.
- (75) Werner, H.; Schulz, M.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. $\text{IrCl}_2\text{H}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ as Catalyst Precursor for the Reduction of Unsaturated Substrates. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 261–265.
- (76) Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A.; Bryndza, H. E.; Stepro, M. P. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). In *Inorganic Synthesis*; Kirschner, S., Ed.; Wiley, 2007; Vol. 23, 126–130.
- (77) Vargas, V. C.; Rubio, R. J.; Hollis, T. K.; Salcido, M. E. Efficient Route to 1,3-Di-N-imidazolylbenzene. A Comparison of Monodentate vs Bidentate Carbenes in Pd-Catalyzed Cross Coupling. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847–4849.
- (78) Huang, W.; Guo, J.; Xiao, Y.; Zhu, M.; Zou, G.; Tang, J. Palladium–benzimidazolium Salt Catalyst Systems for Suzuki Coupling: Development of a Practical and Highly Active Palladium Catalyst System for Coupling of Aromatic Halides with Arylboronic Acids. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9783–9790.
- (79) CrysAlisPro, Version 1.171.35.11; Multiscan absorption correction with SCALE3 ABSPACK scaling algorithm; Agilent Technologies.

- (80) (a) Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallogr., Sect A: Found. Crystllogr.* **1995**, *51*, 33–38. (b) *SADABS: Area-detector absorption correction*; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.
- (81) SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect A: Found. Crystllogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (82) (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: Condens. Matter Mater. Phys.* **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.
- (83) 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.
- (84) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, V.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- (85) 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.

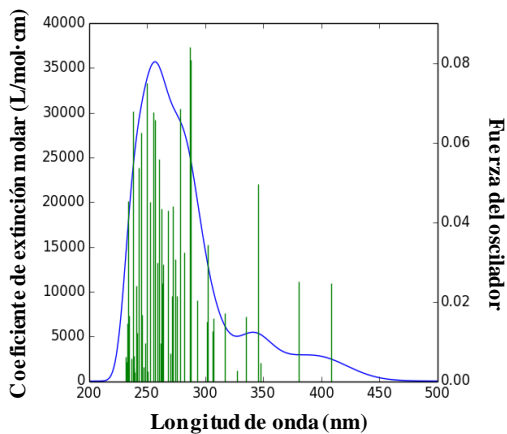
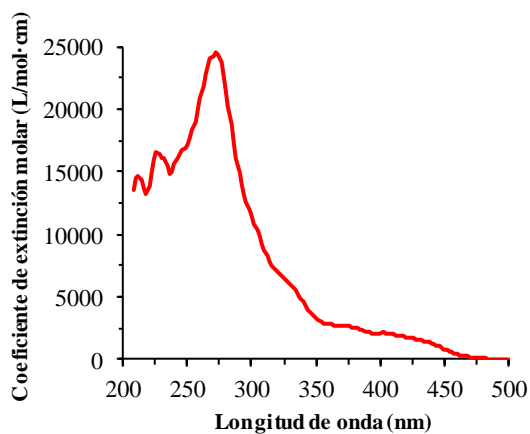
- (86) Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals SC-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- (87) (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) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- (88) 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.
- (89) Todd, A.; Keith, T. K. *AIMAll*, version 15.09.27; Gristmill Software: Overland Park, KS, 2015. aim.tkgristmill.com.
- (90) O’Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. Software News and Updates cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.

Anexo I:

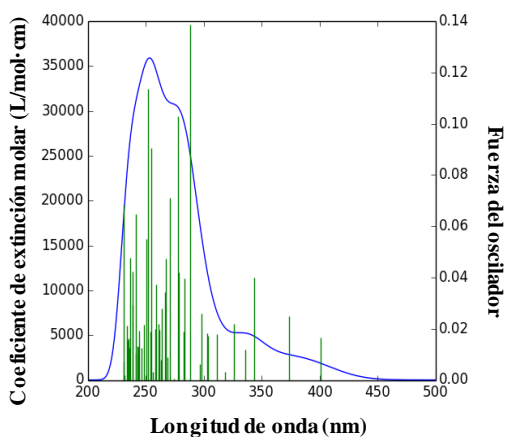
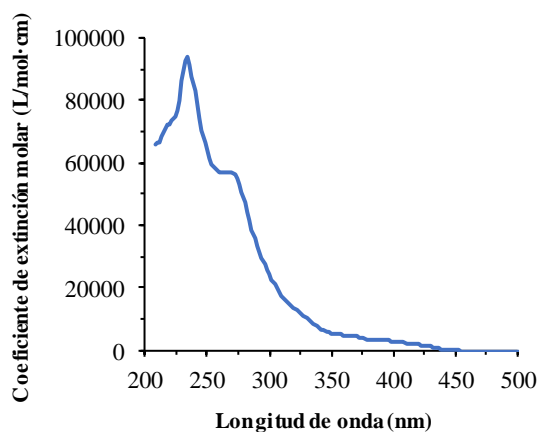
Datos fotofísicos de los complejos 13-16

Espectros de absorción UV/vis de los complejos 13-16 (observados y calculados)

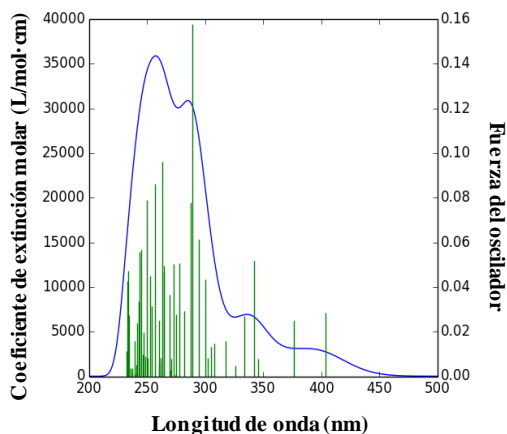
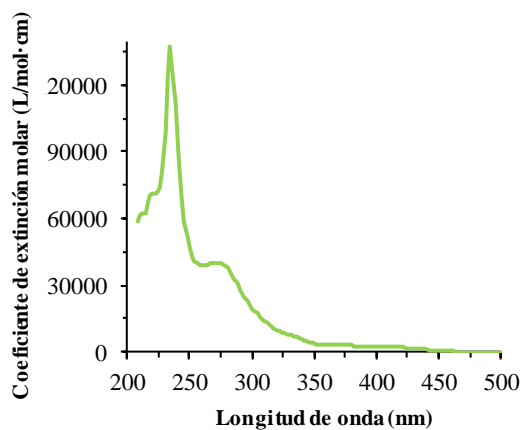
a) 13



b) 14



c) 15



d) 16

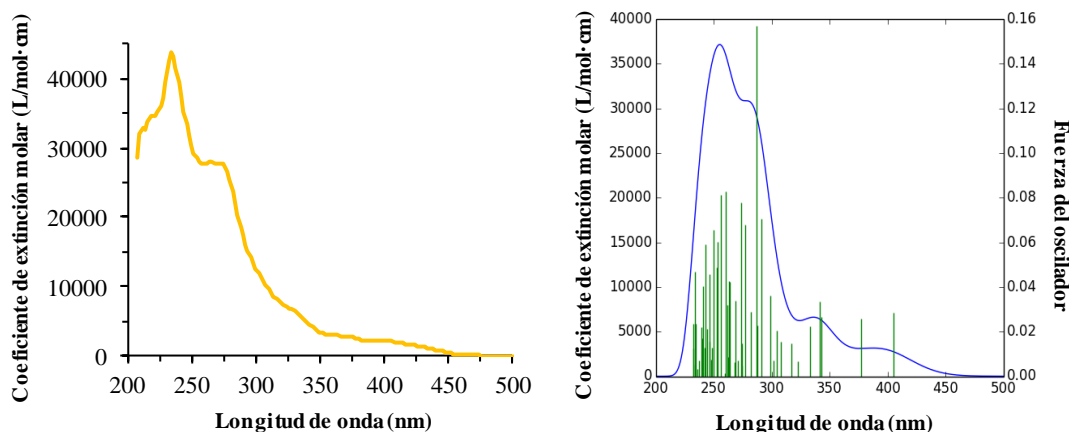


Figura AI.1. Espectros de absorción UV/vis observados en MeTHF a 298 K y calculados (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF: (a) **13** (6.5×10^{-5} M), (b) **14** (1.0×10^{-5} M), (c) **15** (1.0×10^{-5} M) y (d) **16** (2.0×10^{-5} M).

Composición de las principales transiciones para los espectros de UV/vis calculados para los complejos 13-16

En las Tablas AI.1, AI.3, AI.5 y AI.7 se muestran las principales transiciones para los espectros de UV calculados, las energías, las fuerzas del oscilador y las contribuciones de los orbitales moleculares a las transiciones. Para facilitar la comprensión de las transiciones electrónicas, se han llevado a cabo análisis de diferencia de densidad de carga para cada uno de los grupos en los que se dividen las moléculas con el programa GaussSum que se muestran en las Tablas AI.2, AI.4, AI.6 y AI.8.

Tabla AI.1. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **13** en THF.

No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	22295	449	0,0000	Triplete-A	H-3->LUMO (12), HOMO->LUMO (65)	H-5->LUMO (7), H-1->LUMO (8)
2	24477	409	0,0246	Singlete-A	HOMO->LUMO (98)	
5	26266	381	0,0250	Singlete-A	H-1->LUMO (98)	
11	28944	345	0,0495	Singlete-A	H-2->LUMO (85)	HOMO->L+1 (10)
35	34731	288	0,0808	Singlete-A	H-5->LUMO (63)	H-8->LUMO (3), H-7->LUMO (4), H-6->LUMO (6), H-4->LUMO (3), H-3->L+1 (9), H-2->L+1 (3), H-1->L+3 (4)
42	35901	279	0,0684	Singlete-A	H-6->LUMO (83)	H-7->LUMO (2), H-3->L+1 (2)
94	42066	238	0,0678	Singlete-A	H-5->L+2 (63)	H-8->L+1 (3), H-8->L+2 (3), H-4->L+2 (5), HOMO->L+8 (9)

Tabla AI.2. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **13** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₄ -py
1	449	0,0000	Triplete-A	36-->3 (-33)	41-->2 (-39)	23-->96 (73)
2	409	0,0246	Singlete-A	44-->3 (-41)	39-->2 (-37)	16-->96 (80)
5	381	0,0250	Singlete-A	40-->3 (-37)	46-->2 (-44)	14-->96 (82)
11	345	0,0495	Singlete-A	37-->3 (-34)	53-->2 (-51)	10-->96 (86)
35	288	0,0808	Singlete-A	9-->3 (-6)	38-->5 (-33)	53-->92 (39)
42	279	0,0684	Singlete-A	12-->3 (-9)	75-->2 (-73)	13-->95 (82)
94	238	0,0678	Singlete-A	11-->7 (-4)	33-->87 (54)	55-->7 (-48)

Tabla AI.3. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **14** en THF.

No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	23204	431	0,0000	Triplete-A	H-3->LUMO (13), HOMO->LUMO (58)	H-5->LUMO (8), H-2->LUMO (4), H-1->LUMO (7)
2	24940	401	0,0165	Singlete-A	HOMO->LUMO (97)	
5	26750	374	0,0250	Singlete-A	H-1->LUMO (97)	
10	29117	343	0,0399	Singlete-A	H-2->LUMO (94)	
11	29788	336	0,0119	Singlete-A	HOMO->L+1(96)	
41	35947	278	0,1028	Singlete-A	H-6->LUMO (55), H-3->L+1 (26)	H-5->LUMO (5), H-5->L+1 (4), H-2->L+1 (3)
52	37505	267	0,0343	Singlete-A	H-4->L+1 (73)	H-8->LUMO (2), H-5->L+1 (6), H-3->L+1 (3), H-2->L+3 (3), HOMO->L+5(3), HOMO->L+6 (3)
89	41393	242	0,0648	Singlete-A	H-4->L+3 (48)	H-10->LUMO (4), H-7->L+1 (7), H-4->L+2 (4), H-2->L+3 (3), H-2->L+4 (6), H-2->L+5 (2), H-2->L+7 (3), H-1->L+7 (9)

Tabla AI.4. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **14** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₂ F ₂ -py
1	431	0,0000	Triplete-A	34-->3 (-31)	45-->2 (-43)	21-->96 (75)
2	401	0,0165	Singlete-A	43-->3 (-40)	46-->2 (-44)	11-->96 (85)
5	374	0,025	Singlete-A	40-->3 (-37)	48-->2 (-46)	12-->96 (74)
10	343	0,0399	Singlete-A	37-->3 (-34)	55-->2 (-53)	8-->96 (24)
11	336	0,0119	Singlete-A	43-->3 (-40)	46-->5 (-41)	11-->93 (82)
41	278	0,1028	Singlete-A	11-->3 (-8)	64-->3 (-61)	24-->94 (70)
52	267	0,0343	Singlete-A	17-->3 (-14)	62-->10 (-52)	21-->87 (66)
89	242	0,0648	Singlete-A	21-->11 (-10)	64-->74 (10)	15-->14 (-1)

Tabla AI.5. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **15** en THF.

No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	22252	449	0,0000	Triplete-A	H-3->LUMO (14), HOMO->LUMO (60)	H-5->LUMO (7), H-2->LUMO (3), H-1->LUMO (8)
2	24747	404	0,0284	Singlete-A	HOMO->LUMO (98)	
5	26561	376	0,0249	Singlete-A	H-1->LUMO (98)	
11	29246	342	0,0519	Singlete-A	H-2->LUMO (90)	HOMO->L+1 (5)
34	34570	289	0,1577	Singlete-A	H-5->LUMO (39), H-3->L+1 (32)	H-6->LUMO (5), H-4->LUMO (4), H-2->L+1 (7)
88	41072	243	0,0555	Singlete-A	H-4->L+3 (58)	H-7->L+1 (2), H-5->L+3 (7), H-3->L+4 (3), H-2->L+3 (3), H-2->L+6 (2), H-1->L+6 (3), H-1->L+7 (4)

Tabla AI.6. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **15** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₃ Me-py
1	449	0,0000	Triplete-A	34-->3 (-31)	39-->2 (-37)	27-->95(68)
2	404	0,0284	Singlete-A	44-->3 (-41)	37-->2 (-35)	19-->95 (76)
5	376	0,0249	Singlete-A	40-->3 (-37)	46-->2 (-44)	14-->95 (81)
11	342	0,0519	Singlete-A	37-->3 (-34)	52-->2 (-50)	10-->96 (86)
34	289	0,1577	Singlete-A	10-->3 (-7)	40-->3 (-37)	50-->94 (44)
88	243	0,0555	Singlete-A	17-->9 (-8)	61-->83 (22)	21-->8 (-13)

Tabla AI.7. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **16** en THF.

No.	Energía (cm ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	22252	448	0,0000	Triplete-A	H-3->LUMO (13), HOMO->LUMO (59)	H-5->LUMO (8), H-2->LUMO (3), H-1->LUMO (8)
2	24747	405	0,0284	Singlete-A	HOMO->LUMO (98)	
5	26561	377	0,0259	Singlete-A	H-1->LUMO (98)	
12	29305	341	0,0335	Singlete-A	H-2->LUMO (18), HOMO->L+1(78)	
36	34832	287	0,1571	Singlete-A	H-5->LUMO (32), H-3->L+1 (33), H-1->L+3 (14)	H-7->LUMO (2), H-6->LUMO (6), H-4->LUMO (2), H-2->L+1 (3)
70	39414	254	0,0603	Singlete-A	H-9->LUMO (69)	H-5->L+1 (13), H-10->LUMO (2), H-8->LUMO (3)
88	41137	243	0,0591	Singlete-A	H-7->L+1 (17), H-4->L+3 (48)	H-5->L+3 (2), H-2->L+3 (2), H-1->L+6 (3), H-1->L+7 (6)

Tabla AI.8. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **16** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₄ -Mepy
1	448	0,0000	Triplete-A	34-->3 (-31)	40-->2 (-38)	26-->96 (70)
2	405	0,0284	Singlete-A	44-->3 (-41)	38-->2 (-36)	18-->96 (78)
5	377	0,0259	Singlete-A	40-->3 (-37)	46-->2 (-44)	14-->96 (82)
12	341	0,0335	Singlete-A	43-->3 (-40)	41-->4 (-37)	17-->93 (76)
36	287	0,1571	Singlete-A	13-->3 (-10)	44-->17 (-27)	43-->80 (37)
70	254	0,0603	Singlete-A	12-->3 (-9)	70-->2 (-68)	19-->95 (80)
88	243	0,0591	Singlete-A	16-->5 (-11)	65-->67 (2)	18-->28 (10)

Orbitales moleculares frontera de los complejos 13-16

En las Tablas AI.9-12 y en las Figuras AI.2-5 se muestran los orbitales moleculares frontera, las energías y los análisis de población (%).

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

OM	eV	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₄ -py
L+10	1.18	A	6	31	63
L+9	1.12	A	12	64	24
L+8	1.0	A	8	91	0
L+7	0.66	A	5	20	75
L+6	0.63	A	5	79	17
L+5	0.39	A	7	89	4
L+4	0.24	A	96	4	0
L+3	-0.01	A	6	93	2
L+2	-0.17	A	7	90	3
L+1	-0.61	A	3	4	93
LUMO	-1.1	A	3	2	96
HOMO	-4.86	A	44	39	17
H-1	-5.06	A	40	46	14
H-2	-5.37	A	36	55	9
H-3	-5.5	A	5	56	40
H-4	-5.8	A	18	69	13
H-5	-5.98	A	6	26	68
H-6	-6.12	A	13	76	11
H-7	-6.21	A	3	67	30
H-8	-6.39	A	8	73	19
H-9	-6.62	A	13	78	9
H-10	-6.9	A	19	69	12

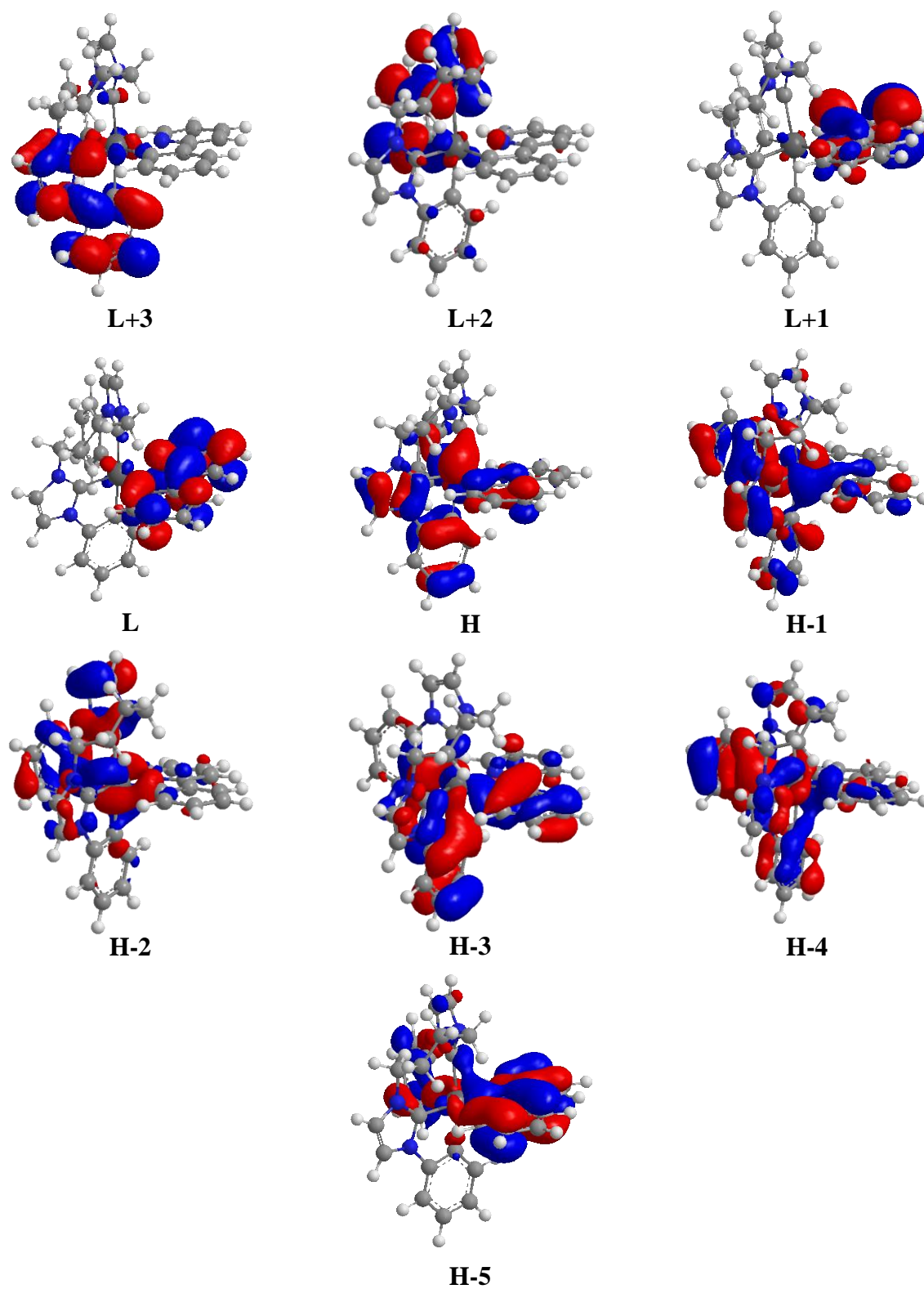


Figura AI.2. Orbitales moleculares frontera del complejo **13** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AI.10. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 14.

OM	eV	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₂ F ₂ -py
L+10	1.12	A	9	66	25
L+9	1.06	A	10	32	58
L+8	0.96	A	8	89	3
L+7	0.58	A	6	92	2
L+6	0.45	A	7	20	73
L+5	0.33	A	10	71	19
L+4	0.21	A	91	8	1
L+3	-0.07	A	6	92	2
L+2	-0.21	A	7	88	5
L+1	-0.61	A	3	5	92
LUMO	-1.16	A	3	2	95
HOMO	-4.97	A	43	46	11
H-1	-5.17	A	40	48	12
H-2	-5.45	A	37	55	8
H-3	-5.65	A	5	54	41
H-4	-5.86	A	16	67	17
H-5	-6.02	A	6	22	73
H-6	-6.17	A	14	77	10
H-7	-6.27	A	1	84	15
H-8	-6.49	A	10	63	26
H-9	-6.69	A	13	78	9
H-10	-6.96	A	20	68	12

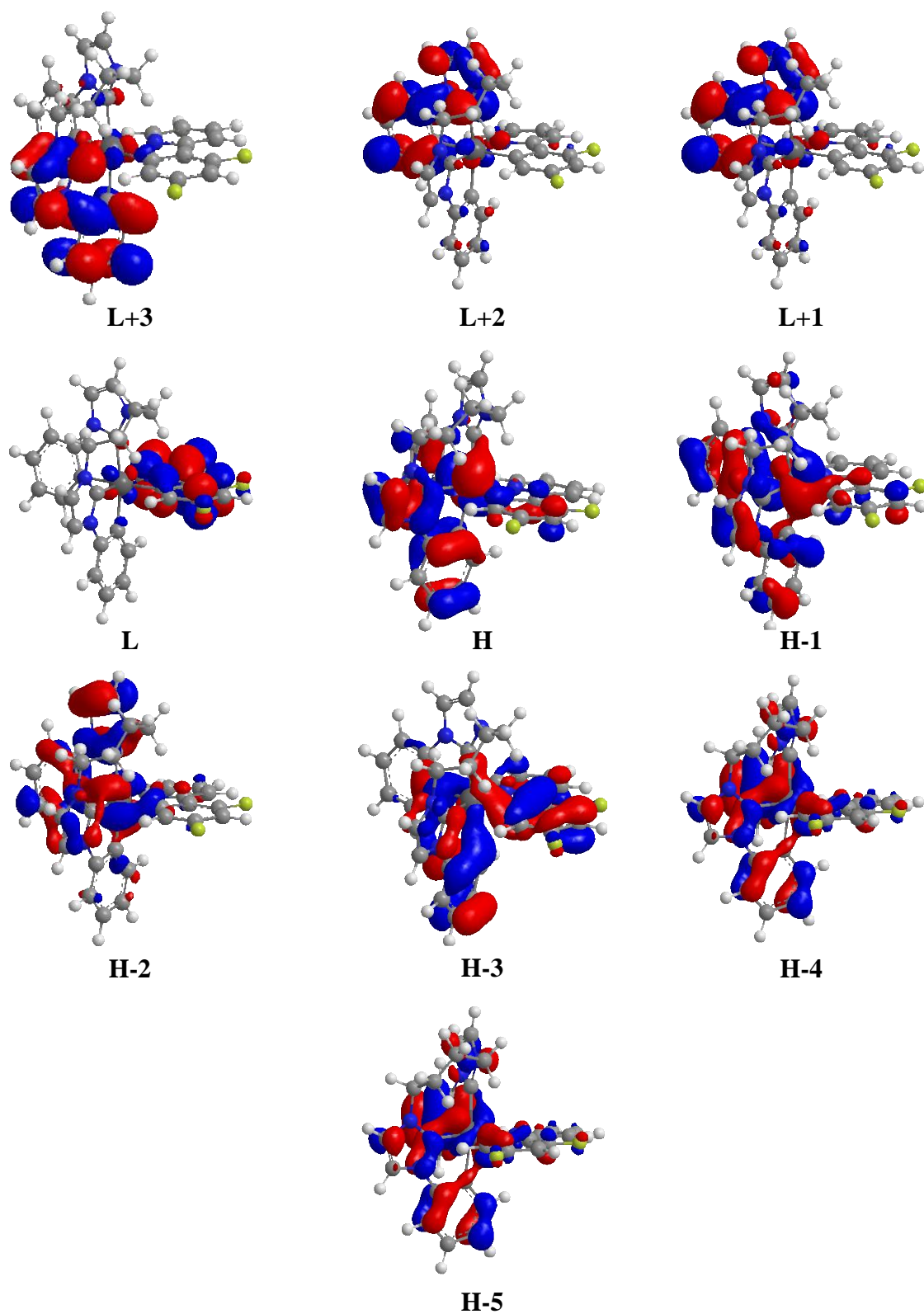


Figura AI.3. Orbitales moleculares frontera del complejo **14** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AI.11. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 15.

OM	eV	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₃ Me-py
L+10	1.2	A	6	22	72
L+9	1.14	A	11	74	15
L+8	1.0	A	8	90	2
L+7	0.66	A	5	18	77
L+6	0.63	A	5	80	15
L+5	0.4	A	7	88	5
L+4	0.24	A	95	4	1
L+3	-0.01	A	6	92	2
L+2	-0.16	A	7	89	4
L+1	-0.58	A	3	4	93
LUMO	-1.05	A	3	2	95
HOMO	-4.84	A	44	37	19
H-1	-5.04	A	40	46	14
H-2	-5.36	A	37	53	10
H-3	-5.46	A	3	54	43
H-4	-5.78	A	15	69	16
H-5	-5.86	A	9	19	71
H-6	-6.11	A	14	80	6
H-7	-6.19	A	3	73	24
H-8	-6.39	A	8	74	18
H-9	-6.62	A	12	79	9
H-10	-6.89	A	19	68	13

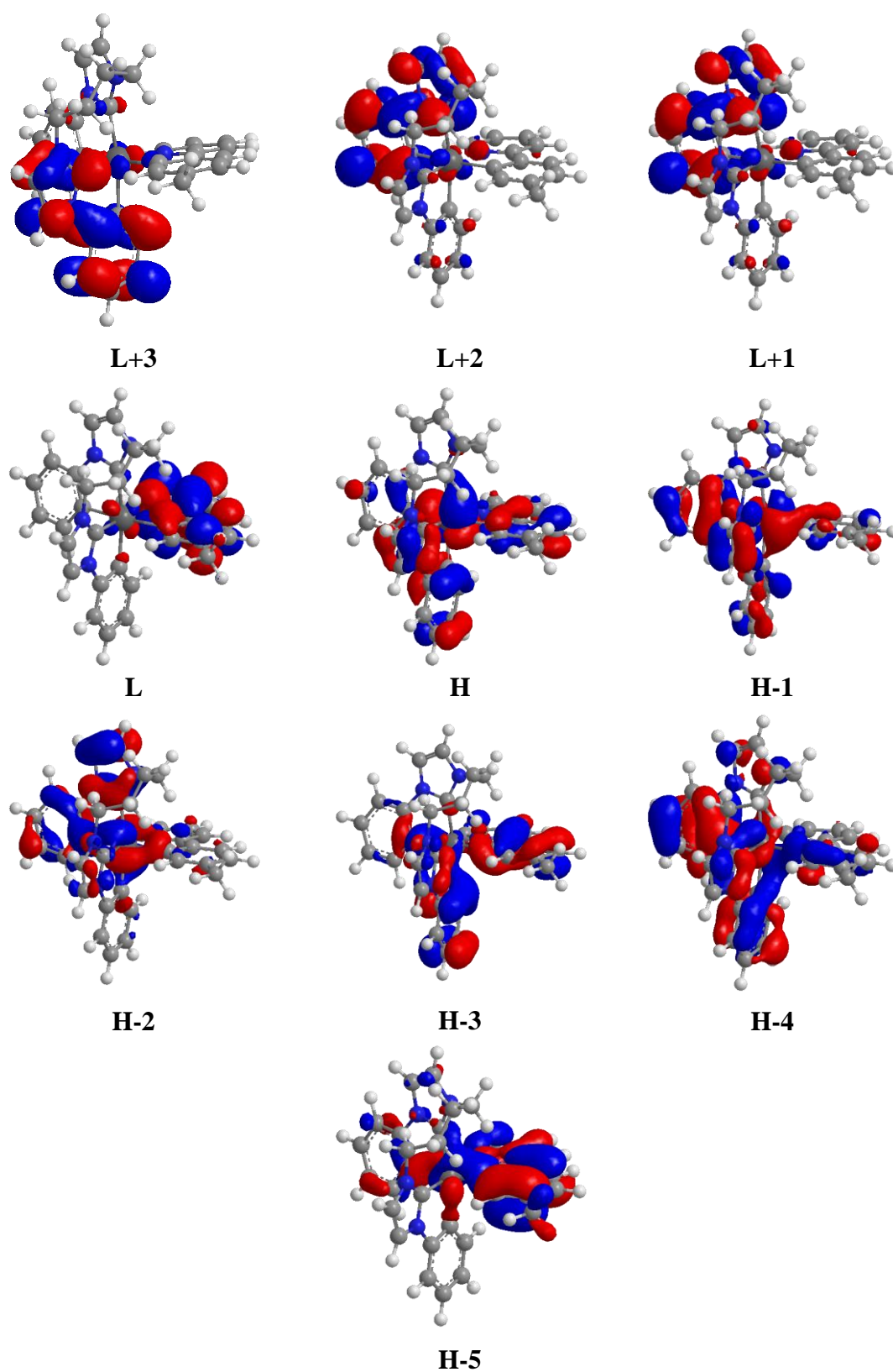


Figura AI.4. Orbitales moleculares frontera del complejo **15** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AI.12. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 16.

OM	eV	Simetría	Iridio	Ligando tetradentado	C ₆ H ₄ -Mepy
L+10	1.2	A	8	34	58
L+9	1.13	A	14	61	25
L+8	1.0	A	9	90	1
L+7	0.68	A	5	10	85
L+6	0.63	A	5	88	7
L+5	0.4	A	6	89	5
L+4	0.24	A	96	3	1
L+3	-0.01	A	6	92	2
L+2	-0.16	A	6	89	5
L+1	-0.54	A	3	5	92
LUMO	-1.06	A	3	2	96
HOMO	-4.84	A	44	38	18
H-1	-5.04	A	40	46	14
H-2	-5.36	A	37	53	10
H-3	-5.47	A	4	54	42
H-4	-5.78	A	16	69	15
H-5	-5.91	A	7	22	71
H-6	-6.11	A	14	78	8
H-7	-6.2	A	3	72	25
H-8	-6.39	A	8	73	19
H-9	-6.61	A	12	79	9
H-10	-6.89	A	19	69	12

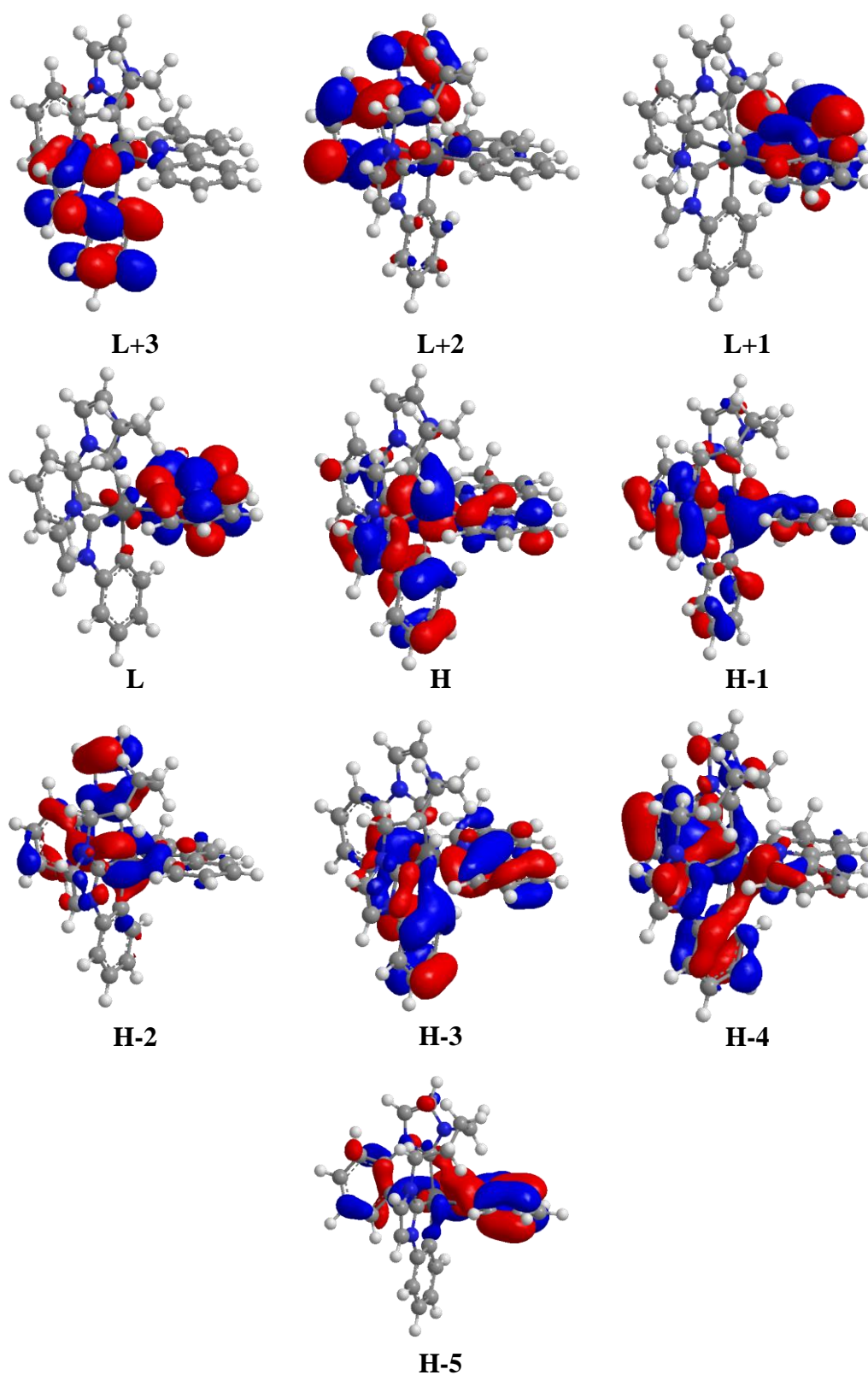


Figura AI.5. Orbitales moleculares frontera del complejo **16** (isovalor 0.03 ua).

Voltamogramas cíclicos de los complejos 13-16

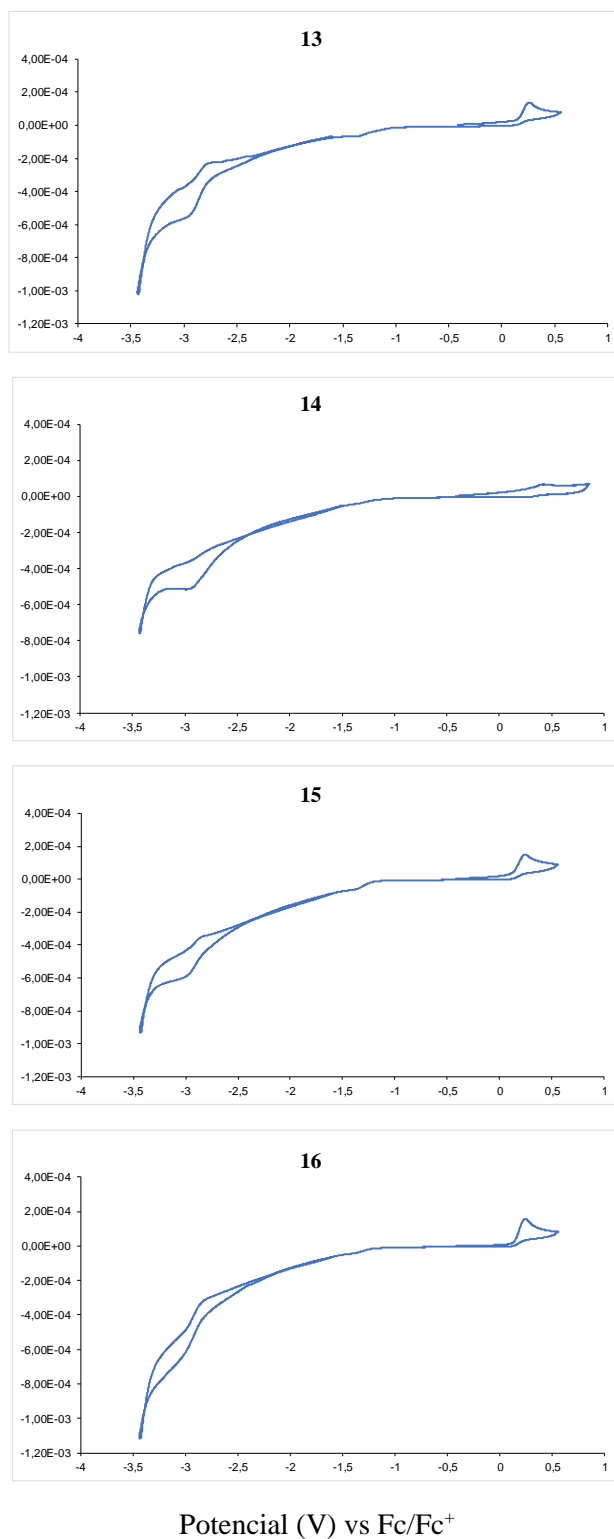


Figura AI.6. Voltamogramas cíclicos de los complejos **13-16** en disoluciones de acetonitrilo (10^{-3} M), con Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

Espectros de emisión y excitación normalizados de los complejos 13-16

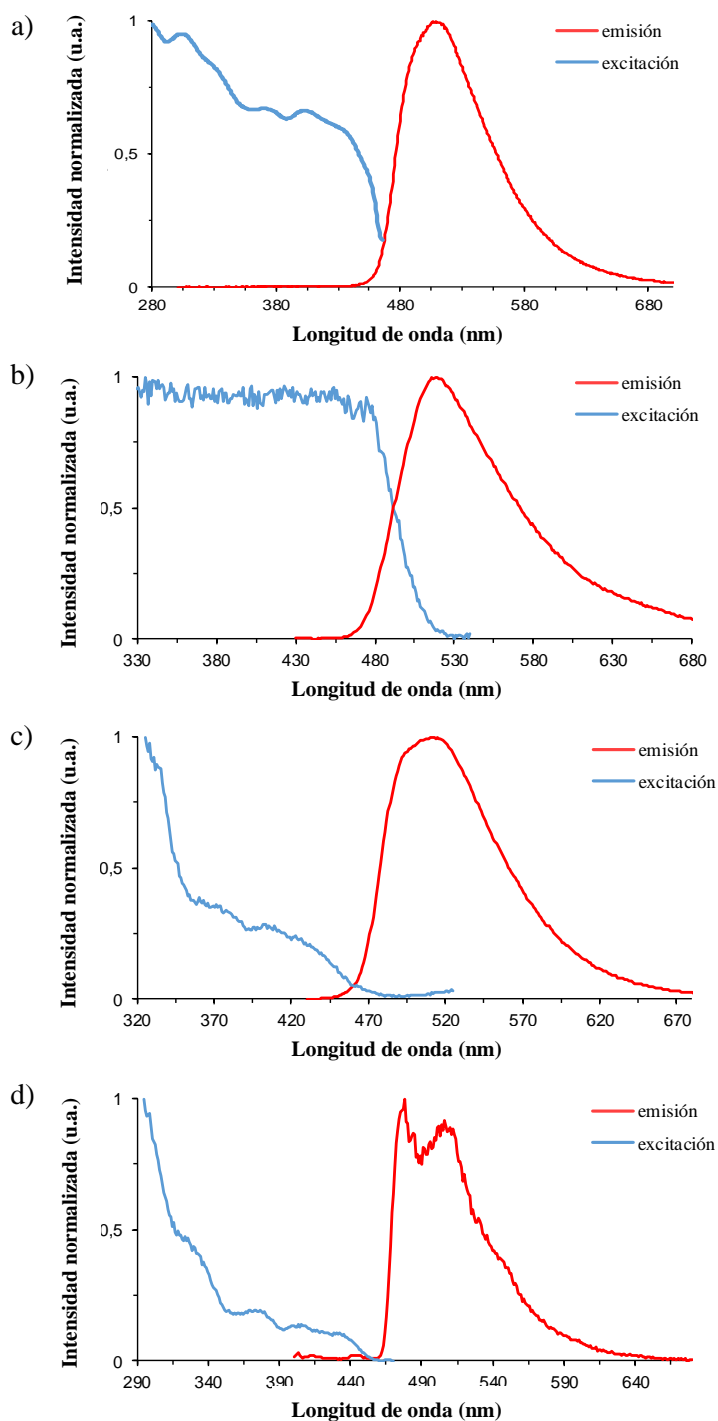


Figura AI.7. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **13**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 6.5×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 6.5×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

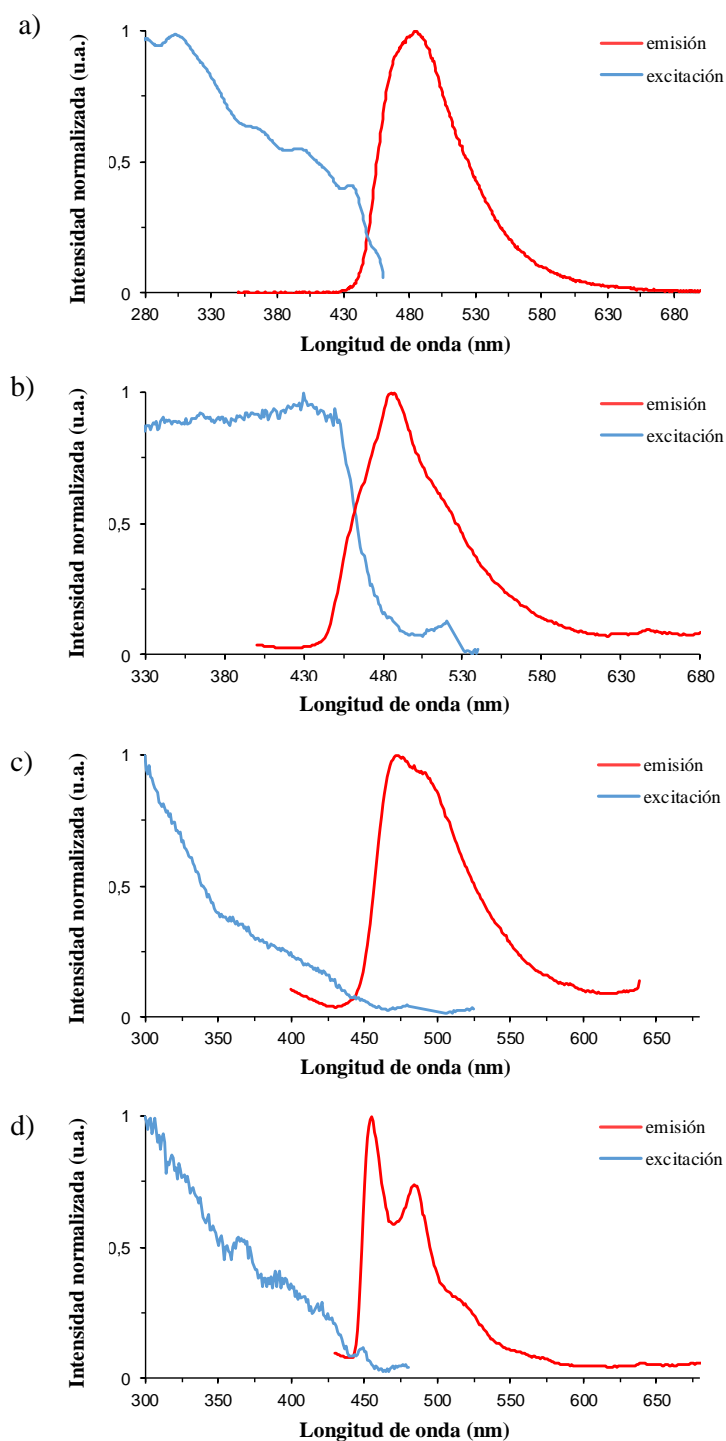


Figura AI.8. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **14**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 9.5×10^{-6} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 9.5×10^{-6} M en MeTHF a 77 K.

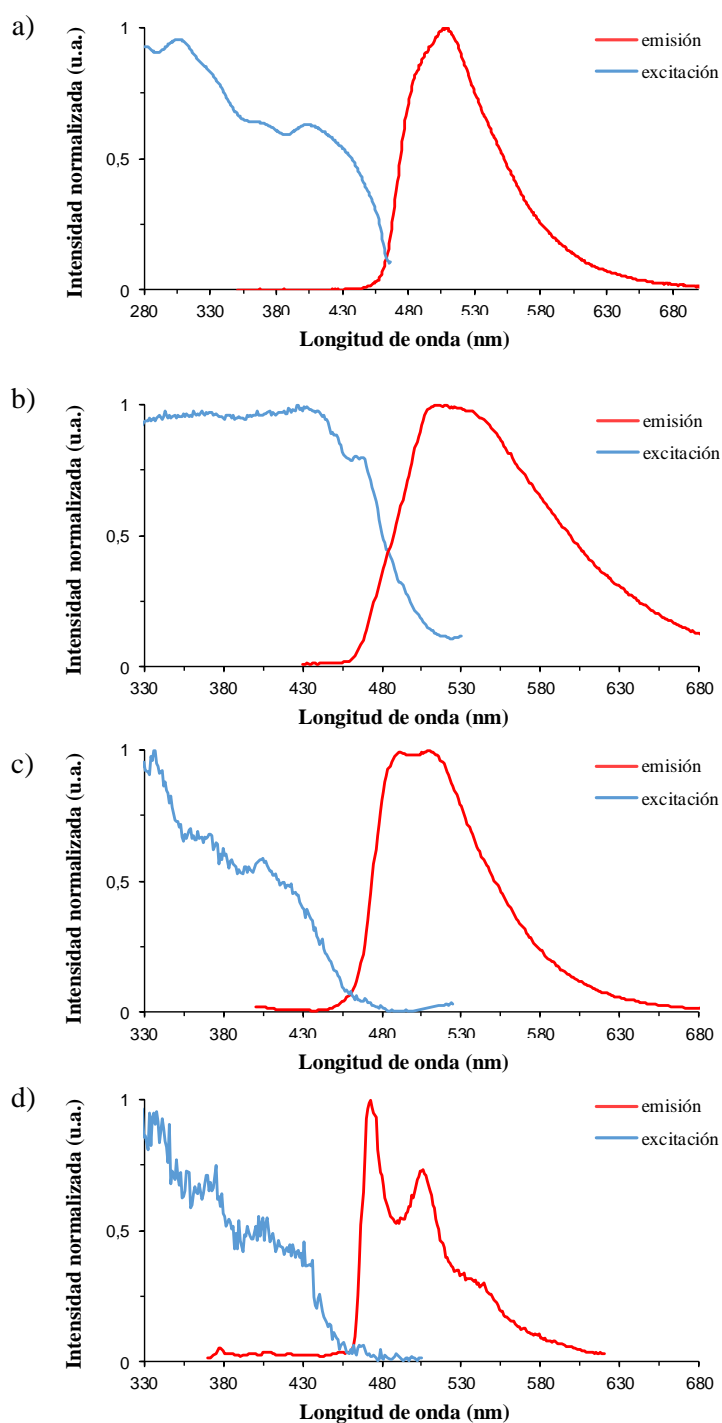


Figura AI.9. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **15**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 1.0×10^{-4} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 1.0×10^{-4} M en MeTHF a 77 K.

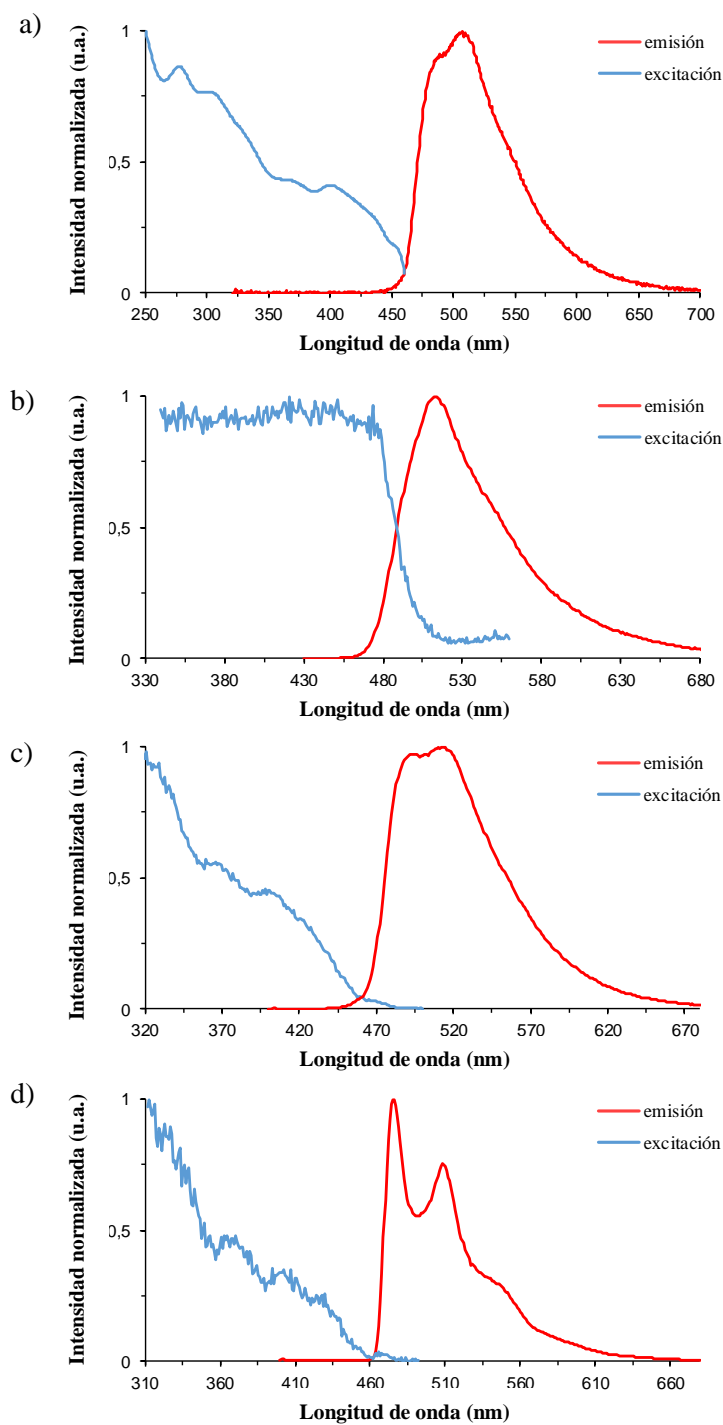


Figura AI.10. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **16**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 1.0×10^{-4} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 1.0×10^{-4} M en MeTHF a 77 K.

Orbitales naturales de transición para T_1

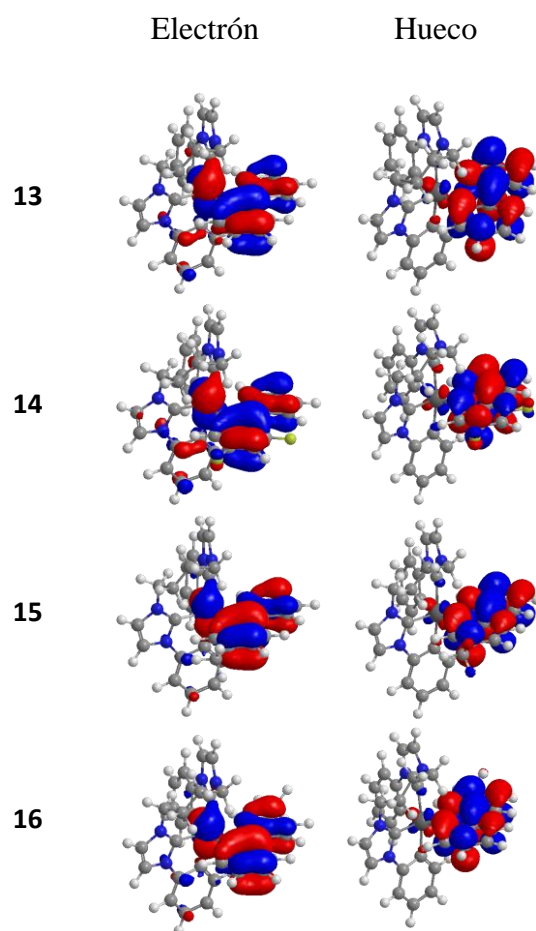


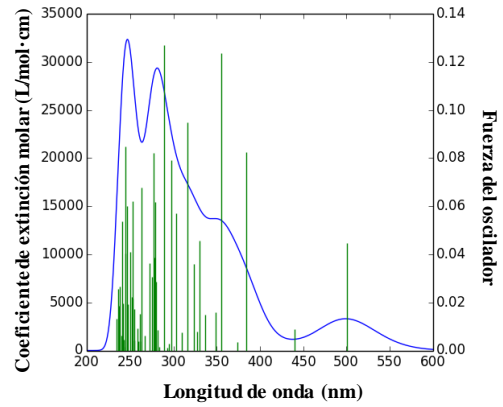
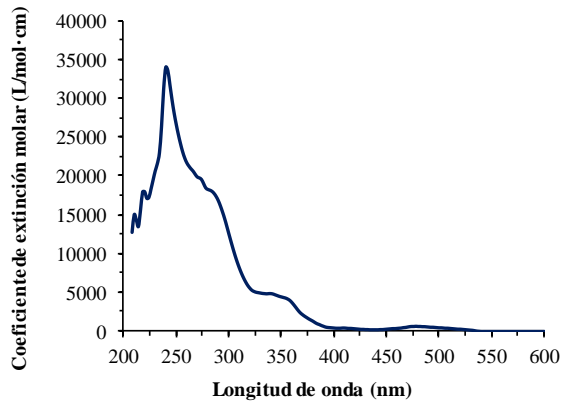
Figura AI.17. Orbitales Naturales de Transición (NTOs) (isovalor = 0.03 ua) de los complejos 13-16, donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo.

Anexo II:

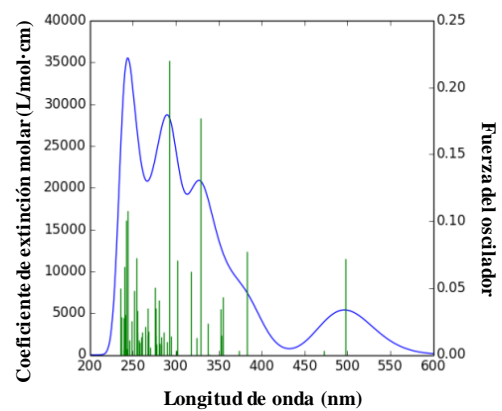
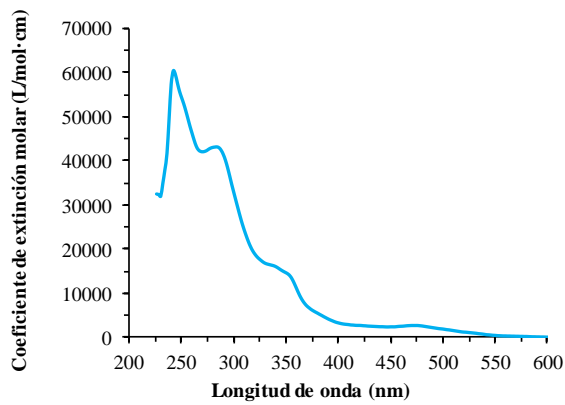
Datos fotofísicos de los complejos 22-24 y 26a

Espectros de absorción UV/vis de los complejos 22-24 y 26a (observados y calculados)

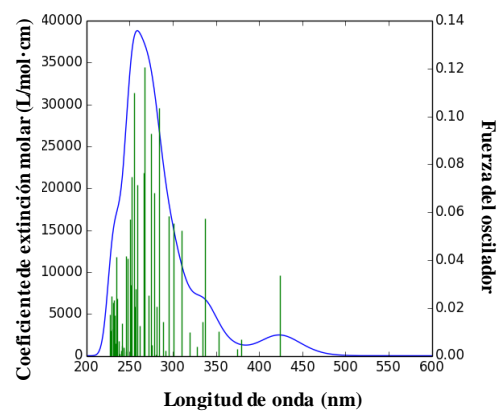
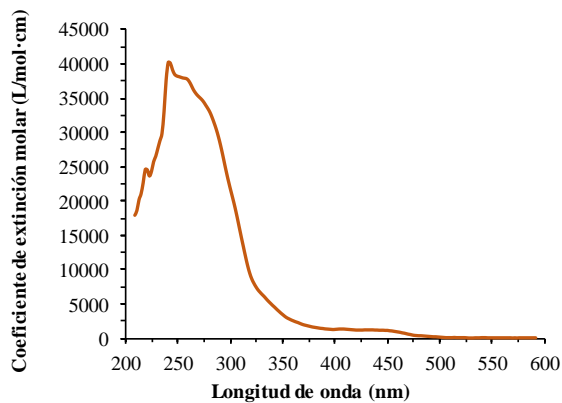
a) 22a



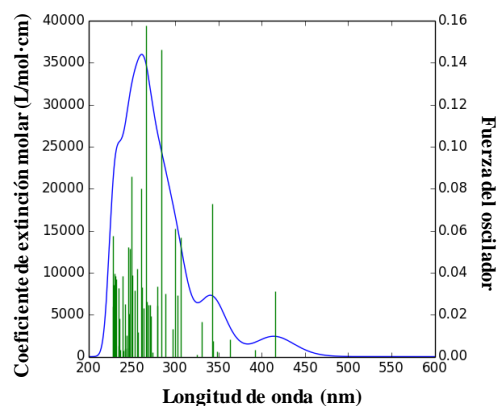
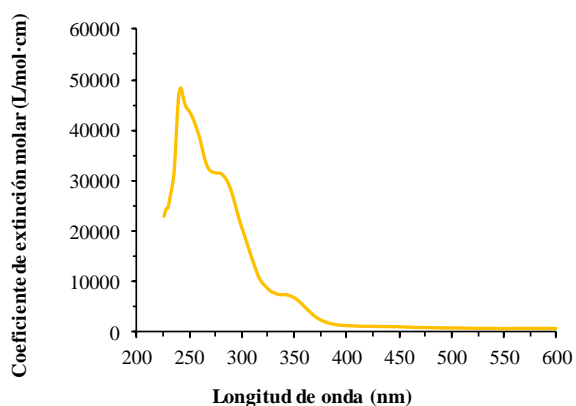
b) 22b



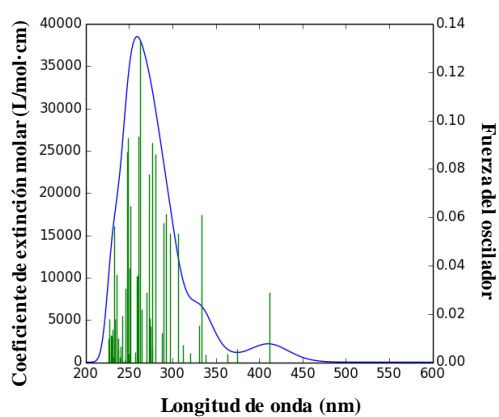
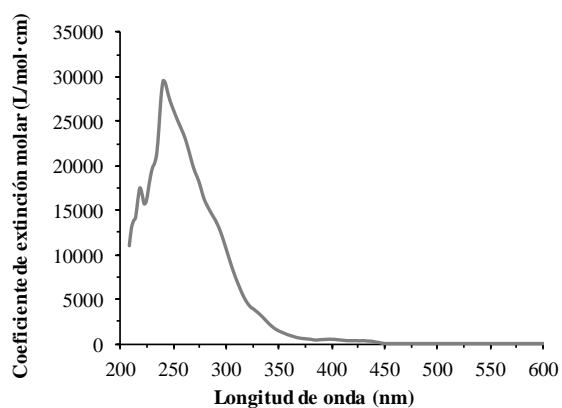
c) 23a



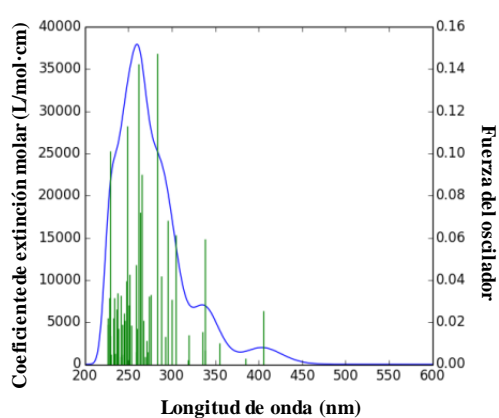
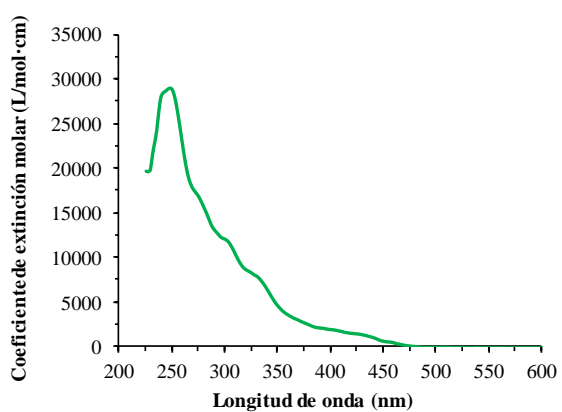
d) 23b



e) 24a



f) 24b



g) 26a

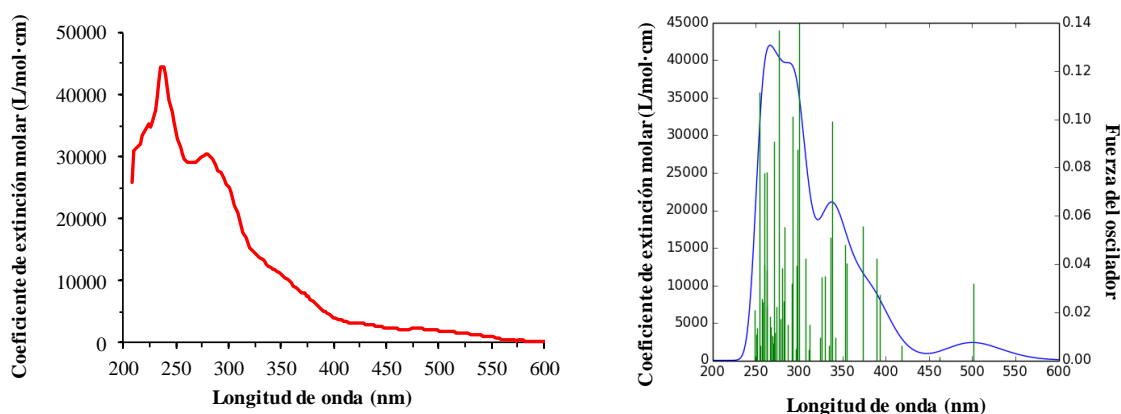


Figura AII.1. Espectros de absorción UV/vis observados en MeTHF a 298 K (4.0×10^{-5} M para los complejos **22a** (a), **22b** (b), **23a** (c), **23b** (d), **24a** (e), y **24b** (f) y 1.25×10^{-5} M para el complejo **26a** (g) y calculados (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en THF.

Composición de las principales transiciones para los espectros de UV/vis calculados para los complejos 22-24 y 26a

En las Tablas AII.1, AII.3, AII.5, AII.7, AII.9, AII.11 y AII.13 se muestran las principales transiciones para los espectros de UV calculados, las fuerzas del oscilador y las contribuciones de los orbitales moleculares a las transiciones. Para facilitar la comprensión de las transiciones electrónicas, se han llevado a cabo análisis de diferencia de densidad de carga para cada uno de los grupos en los que se dividen las moléculas con el programa GaussSum que se muestran en las Tablas AII.2, AII.4, AII.6, AII.8, AII.10, AII.12 y AII.14.

Tabla AII.1. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **22a** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	570	0.0	Triplete-A	H-3->LUMO (20), HOMO->LUMO (65)	H-2->LUMO (3), H-1->LUMO (6)
2	501	0.0446	Singlete-A	HOMO->LUMO (98)	
8	384	0.0826	Singlete-A	H-2->LUMO (95)	
14	355	0.1235	Singlete-A	H-3->LUMO (94)	
20	330	0.0458	Singlete-A	H-4->LUMO (88)	
24	324	0.036	Singlete-A	H-5->LUMO (79), H-1->L+2 (10)	H-6->LUMO (2), H-1->L+1 (2)
28	316	0.0947	Singlete-A	H-5->LUMO (11), H-1->L+2 (75)	H-4->LUMO (2), H-1->L+1 (8)
34	303	0.0571	Singlete-A	H-2->L+1 (78), H-1->L+3 (12)	
43	289	0.1268	Singlete-A	H-2->L+2 (78)	H-11->LUMO (2), H-6->LUMO (3), H-3->L+2 (4), H-1->L+3 (2)
90	245	0.0848	Singlete-A	H-11->LUMO (12), H-3->L+4 (54)	H-6->L+2 (8), H-2->L+6 (5)

Tabla AII.2. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **22a** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -iso)	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	570	37-->3 (-34)	30-->96 (66)	25-->1 (-24)	8-->0 (-8)
2	501	46-->3 (-43)	23-->96 (73)	26-->1 (-25)	4-->0 (-4)
8	384	46-->3 (-43)	15-->96 (81)	22-->1 (-21)	17-->0 (-17)
14	355	2-->3 (1)	62-->96 (34)	21-->1 (-20)	15-->0 (-15)
20	330	11-->3 (-8)	38-->95 (57)	38-->1 (-37)	12-->1 (-11)
24	324	26-->3 (-23)	17-->92 (75)	28-->1 (-27)	29-->4 (-25)
28	316	38-->3 (-35)	10-->78 (68)	27-->1 (-26)	26-->18 (-8)
34	303	46-->4 (-42)	14-->15 (1)	22-->12 (-10)	18-->70 (52)
43	289	42-->3 (-39)	19-->80 (61)	22-->3 (-19)	17-->14 (-3)
90	245	7-->8 (1)	59-->84 (25)	21-->6 (-15)	13-->2 (-11)

Tabla AII.3. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **22b** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	562	0.0	Triplete-A	H-3->LUMO (14), H-2->LUMO (10), H-1->LUMO (18), HOMO->LUMO (52)	
3	497	0.0717	Singlete-A	HOMO->LUMO (96)	H-1->LUMO (2)
9	383	0.0773	Singlete-A	H-2->LUMO (92)	H-4->LUMO (2)
14	355	0.0432	Singlete-A	H-3->LUMO (36), H-1->L+1 (19), H-1->L+2 (21), HOMO->L+1 (13)	HOMO->L+2 (9)
16	354	0.0146	Singlete-A	H-3->LUMO (14), H-1->L+1 (28), H-1->L+2 (27), HOMO->L+1 (13), HOMO->L+2 (16)	
17	352	0.0341	Singlete-A	H-3->LUMO (46), HOMO->L+1 (24), HOMO->L+2 (24)	H-1->L+2 (4)
21	337	0.0234	Singlete-A	H-1->L+1 (16), H-1->L+2 (18), HOMO->L+3 (52)	HOMO->L+4 (2), HOMO->L+6 (2)
25	329	0.1774	Singlete-A	H-5->LUMO (28), H-4->LUMO (47)	H-2->LUMO (3), H-1->L+1 (8), H-1->L+2 (6)
27	324	0.0127	Singlete-A	H-5->LUMO (54), H-4->LUMO (39)	
94	242	0.1004	Singlete-A	H-12->LUMO (10), H-5->L+3 (20), H-4->L+3 (19)	H-6->L+1 (8), H-6->L+2 (4), H-3->L+3 (2), H-3->L+4 (6), H-2->L+5 (3), H-2->L+6 (7), HOMO->L+8 (3)

Tabla AII.4. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **22b** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -iso)	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	562	36-->4 (-32)	25-->95 (70)	26-->1 (-25)	13-->1 (-12)
3	497	42-->4 (-38)	23-->95 (72)	29-->1 (-28)	6-->1 (-5)
9	383	39-->4 (-35)	27-->95 (68)	16-->1 (-15)	18-->1 (-17)
14	355	28-->3 (-25)	27-->66 (39)	25-->1 (-24)	20-->30 (10)
16	354	37-->3 (-34)	20-->55 (35)	27-->1 (-26)	16-->41 (25)
17	352	22-->3 (-19)	34-->70 (36)	26-->1 (-25)	18-->26 (8)
21	337	43-->8 (-35)	19-->28 (9)	28-->45 (17)	10-->20 (10)
25	329	25-->3 (-22)	21-->88 (67)	40-->1 (-39)	14-->8 (-6)
27	324	23-->4 (-19)	23-->95 (72)	34-->1 (-33)	19-->1 (-18)
94	242	18-->11 (-7)	36-->34 (-2)	31-->46 (15)	14-->9 (-5)

Tabla AII.5. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **23a** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	470	0.0	Triplete-A	HOMO->LUMO (81)	H-3->LUMO (9), H-1->LUMO (3)
2	425	0.0335	Singlete-A	HOMO->LUMO (97)	
12	353	0.0103	Singlete-A	HOMO->L+2 (96)	
13	338	0.0575	Singlete-A	H-2->LUMO (85)	H-3->LUMO (6), H-1->L+1 (3)
14	334	0.0142	Singlete-A	H-1->L+1 (89)	H-2->LUMO (4)
24	310	0.0525	Singlete-A	H-3->LUMO (86)	H-2->LUMO (7)
27	301	0.0553	Singlete-A	H-2->L+1 (73), H-1->L+3 (14)	H-5->L+1 (2), H-3->L+1 (5)
29	295	0.0584	Singlete-A	H-2->L+1 (12), H-1->L+3 (70)	H-4->LUMO (2), H-2->L+2 (5)
34	289	0.0141	Singlete-A	H-5->LUMO (18), H-4->LUMO (64)	H-2->L+1 (2), H-2->L+2 (4), HOMO->L+6 (5)
50	269	0.1206	Singlete-A	H-7->LUMO (51), H-3->L+2 (28)	H-6->LUMO (6), H-5->LUMO (4), H-5->L+1 (2)

Tabla AII.6. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **23a** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -py)	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	470	43->4 (-39)	23->95 (72)	28->0 (-28)	5->1 (-4)
2	425	47->4 (-43)	22->95 (73)	27->0 (-27)	4->1 (-3)
12	353	47->3 (-44)	22->93 (71)	27->2 (-25)	4->3 (-1)
13	338	39->4 (-35)	10->91 (81)	26->0 (-26)	24->5 (-19)
14	334	42->3 (-39)	6->7 (1)	25->1 (-24)	27->89 (62)
24	310	15->4 (-11)	42->95 (53)	38->0 (-38)	5->1 (-4)
27	301	40->4 (-36)	10->3 (-7)	26->13 (-13)	24->80 (56)
29	295	41->11(-30)	8->8 (0)	25->66 (41)	26->14 (-12)
34	289	16->4 (-12)	42->91 (49)	24->1 (-23)	18->3 (-15)
50	269	9->4 (-5)	24->92 (68)	25->1 (-24)	41->4 (-37)

Tabla AII.7. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **23b** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	457	0.0	Triplete-A	H-3->LUMO (11), H-1->LUMO (13), HOMO->LUMO (65)	H-4->LUMO (3)
3	416	0.0313	Singlete-A	HOMO->LUMO (97)	
14	343	0.0728	Singlete-A	H-2->LUMO (9)	H-3->LUMO (3)
18	330	0.0165	Singlete-A	H-1->L+1 (11), H-1->L+2 (86)	
24	307	0.0567	Singlete-A	H-3->LUMO (77)	H-2->LUMO (4), H-2->L+1 (9), H-2->L+2 (4)
26	303	0.0292	Singlete-A	H-2->L+1 (71)	H-5->L+1 (2), H-3->LUMO (9), H-3->L+1 (2), H-1->L+3 (9)
28	300	0.0608	Singlete-A	H-2->L+1 (10), H-2->L+2 (18), H-1->L+3 (60)	
33	289	0.0302	Singlete-A	H-5->LUMO (48), H-4->LUMO (34)	H-2->L+2 (6)
36	284	0.1461	Singlete-A	H-5->LUMO (22), H-4->LUMO (45), H-3->L+2 (10), H-2->L+2 (10)	H-4->L+2 (2)
74	247	0.0204	Singlete-A	H-8->LUMO (27), H-2->L+4 (31), H-2->L+5 (11)	H-5->L+1 (3), H-3->L+3 (3), H-1->L+6 (5)
76	246	0.0521	Singlete-A	H-8->LUMO (57)	H-9->LUMO (9), H-3->L+3 (4), H-2->L+4 (7), H-2->L+5 (4)

Tabla AII.8. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **23b** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -py)	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	457	40-->4 (-36)	20-->95 (75)	34-->0 (-34)	7-->1 (-6)
3	416	45-->4 (-41)	16-->95 (79)	34-->0 (-34)	5-->1 (-4)
14	343	39-->4 (-35)	11-->95 (84)	20-->0 (-20)	31-->1 (-30)
18	330	45-->3 (-42)	12-->77 (65)	23-->1 (-22)	20-->19 (-1)
24	307	18-->4 (-14)	33-->87 (54)	41-->0 (-41)	7-->9 (2)
26	303	37-->4 (-33)	14-->18 (4)	22-->9 (-13)	27-->70 (43)
28	300	43-->10(-33)	11-->19 (8)	22-->59 (37)	24-->12 (-12)
33	289	20-->4 (-16)	35-->94 (59)	19-->0 (-19)	26-->2 (-24)
36	284	16-->4 (-12)	42-->93 (51)	24-->1 (-23)	18-->3 (-15)
74	247	36-->39 (3)	13-->41 (28)	27-->16 (-11)	24-->4 (-20)
76	246	30-->12(-18)	18-->78 (60)	39-->9 (-30)	14-->1 (-13)

Tabla AII.9. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **24a** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	450	0.0	Triplete-A	H-3->LUMO (13), HOMO->LUMO (74)	H-1->LUMO (5)
3	412	0.0289	Singlete-A	HOMO->LUMO (96)	
13	334	0.0611	Singlete-A	H-2->LUMO (78), HOMO->L+2 (11)	H-3->LUMO (4)
14	330	0.0151	Singlete-A	H-1->L+1 (92)	
24	307	0.0534	Singlete-A	H-3->LUMO (80)	H-4->LUMO (4), H-2->LUMO (6), H-1->L+2 (4)
27	298	0.0532	Singlete-A	H-2->L+1 (76), H-1->L+3 (12)	H-5->L+1 (2), H-3->L+1 (4)
29	293	0.0615	Singlete-A	H-2->L+1 (11), H-1->L+3 (73)	
32	290	0.0576	Singlete-A	H-4->LUMO (71)	H-3->L+2 (5), H-2->L+2 (7), HOMO->L+5 (6)
37	281	0.0862	Singlete-A	H-5->LUMO (21), H-2->L+2 (60)	H-4->LUMO (4), HOMO->L+5 (4)
39	276	0.0908	Singlete-A	HOMO->L+5 (58)	H-7->L+1 (5), H-6-> LUMO (6), H-5->L+1 (2), H-4->LUMO (5), H-3-> L+2 (2), H-2->L+2 (2), H -2->L+3 (3), HOMO->L+3 (2), HOMO->L+6 (2)
52	263	0.1331	Singlete-A	H-3->L+2 (65)	H-7->LUMO (4), H-6- >LUMO (4), H-4-> LUMO (2), H-4->L+1 (5), H-4- >L+2 (2), H-1->L+5 (3), HOMO-> L+6 (4)

Tabla AII.10. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **24a** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C ₂ N-(C ₆ F ₂ H ₂ -py)	κ^2 -C ₂ C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	450	41-->4 (-37)	21-->94 (73)	32-->0 (-32)	6-->1 (-5)
3	412	46-->4 (-42)	17-->94 (77)	33-->0 (-33)	4-->1 (-3)
13	334	38-->4 (-34)	11-->94 (83)	29-->0 (-29)	22-->1 (-21)
14	330	42-->3 (-39)	6-->2 (-4)	22-->1 (-21)	30-->94 (64)
24	307	15-->4 (-11)	48-->94 (46)	30-->0 (-30)	7-->1 (-6)
27	298	38-->4 (-34)	9-->2 (-7)	28-->11 (-17)	25-->83 (58)
29	293	41-->11(-30)	7-->1 (-6)	23-->74 (51)	29-->13 (-16)
32	290	15-->4 (-11)	47-->92 (45)	32-->3 (-29)	5-->1 (-4)
37	281	35-->3 (-32)	12-->92 (80)	26-->3 (-23)	27-->1 (-26)
39	276	37-->6 (-31)	20-->54 (34)	34-->31 (-3)	10-->8 (-2)
52	263	13-->3 (-10)	47-->85 (38)	31-->5 (-26)	8-->7 (-1)

Tabla AII.11. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **24b** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	439	0.0	Triplete-A	H-3->LUMO (16), H-1->LUMO (16), HOMO->LUMO (57)	H-4->LUMO (3)
4	406	0.0255	Singlete-A	HOMO->LUMO (97)	
14	336	0.0154	Singlete-A	HOMO->L+2 (93)	H-2->LUMO (3)
18	320	0.0141	Singlete-A	H-1->L+2 (94)	
24	304	0.0615	Singlete-A	H-3->LUMO (81)	H-5->LUMO (2), H-2->LUMO (3), H-2->L+1 (3), H-2->L+2 (3)
27	300	0.0307	Singlete-A	H-2->L+1 (78)	H-5->L+1 (3), H-3->LUMO (5), H-3->L+1 (2), H-1->L+3 (7)
29	295	0.0681	Singlete-A	H-1->L+3 (75)	H-2->L+1 (6), H-2->L+2 (4), H-2->L+3 (2), HOMO->L+5 (3)
32	292	0.0132	Singlete-A	H-5->LUMO (19), H-4->LUMO (16), H-2->L+2 (54)	H-3->L+2 (5)
33	288	0.0419	Singlete-A	H-5->LUMO (26), H-4->LUMO (59)	H-6->LUMO (3), H-2->L+2 (3), HOMO->L+5 (3)
36	284	0.1473	Singlete-A	H-5->LUMO (41), H-2->L+2 (32)	H-4->LUMO (8), H-3->LUMO (4), H-3->L+2 (4), H-1->L+3 (2)

Tabla AII.12. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **24b** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,N-(C ₆ F ₂ H ₂ -py)	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
1	439	37-->4 (-33)	19-->95 (76)	36-->0 (-36)	8-->1 (-7)
4	406	43-->4 (-39)	12-->95 (83)	39-->0 (-39)	6-->1 (-5)
14	336	43-->3 (-40)	11-->95 (84)	38-->1 (-37)	7-->1 (-6)
18	320	44-->3 (-41)	11-->95 (84)	22-->1 (-21)	23-->1 (-22)
24	304	15-->4 (-11)	43-->92 (49)	35-->0 (-35)	7-->4 (-3)
27	300	36-->4 (-32)	13-->6 (-7)	22-->7 (-15)	29-->83 (54)
29	295	43-->11(-32)	11-->7 (-4)	22-->74 (52)	23-->8 (-15)
32	292	30-->3 (-27)	21-->95 (74)	22-->1 (-21)	27-->1 (-26)
33	288	16-->4 (-12)	42-->94 (52)	28-->1 (-27)	14-->1 (-13)
36	284	29-->4 (-25)	20-->92 (72)	20-->3 (-17)	31-->1 (-30)

Tabla AII.13. Principales transiciones del espectro UV/vis calculado para el complejo **26a** en THF.

No.	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias (%)	Contribuciones minoritarias (%)
1	558.0	0.0	Triplete-A	H-2->LUMO (33), HOMO->LUMO (51)	H-5->LUMO (5), H-1->LUMO (3)
3	501.5	0.0321	Singlete-A	HOMO->LUMO (98)	
12	389.2	0.0424	Singlete-A	H-2->LUMO (79)	H-5->LUMO (5), H-3->LUMO (3), H-1->L+1 (9)
14	373.8	0.0557	Singlete-A	H-3->LUMO (84)	H-5->LUMO (4), H-4->LUMO (4), H-2->LUMO (3)
22	353.2	0.0479	Singlete-A	H-4->LUMO (33), HOMO->L+2 (62)	
27	336.3	0.0511	Singlete-A	H-2->L+1 (86)	H-4->L+1 (3)
26	338.3	0.0993	Singlete-A	H-5->LUMO (83)	H-3->LUMO (7), H-2->LUMO (3)
48	300.4	0.1396	Singlete-A	H-5->L+1 (25), H-2->L+2 (53)	H-8->LUMO (4), H-6->L+1 (3), H-4->L+2 (2), H-3->L+1 (2)
50	298.0	0.0874	Singlete-A	H-8->LUMO (10), H-5->L+1 (51), H-2->L+2 (22)	H-3->L+1 (7)
55	292.7	0.1011	Singlete-A	H-6->L+1 (24), H-2->L+3 (31)	H-5->L+1 (4), H-4->L+1 (4), H-4-> L+3 (2), H-1->L+5 (10), H-3-> L+2 (9), H-3->L+3 (3), H-1->L+4 (5)
63	283.3	0.0553	Singlete-A	H-9->LUMO (22), H-6->L+1 (21), H-3->L+2 (24), H-3->L+3 (11)	H-4->L+2 (4), H-2->L+3 (8)
70	277.0	0.1369	Singlete-A	H-6->L+1 (18), H-3->L+3 (55)	H-5->L+3 (5), H-2->L+3 (5)
77	271.4	0.0909	Singlete-A	H-7->L+1 (11), HOMO->L+7 (66)	H-9->LUMO (2), H-4->L+2 (3), H-1->L+7 (2), HOMO->L+6 (4)
91	262.4	0.0781	Singlete-A	H-1->L+7 (16), HOMO->L+8 (12), HOMO->L+9 (33)	H-10->LUMO (7), H-6->L+2 (3), H-5->L+3 (7), H-1->L+9 (4)
92	260.2	0.0777	Singlete-A	H-10->LUMO (46), HOMO->L+9 (14)	H-12->LUMO (2), H- 11->LUMO (2), H-5- >L+2 (4), H-1->L+7 (6), H-1->L+8 (5), HOMO->L+8 (8)
97	254.7	0.1113	Singlete-A	H-11->LUMO (27), H-1->L+8 (47)	H-1->L+7 (2), HOMO->L+9 (6)

Tabla AII.14. Composición (%) de las transiciones seleccionadas del espectro UV/vis calculado para el complejo **26a** en THF.

No.	λ (nm)	Iridio	κ^2 -C,C-(C ₆ H ₄ -ImMe)	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -Mepy)	κ^2 -C,N-(C ₆ H ₄ -iso)
1	558.0	37-->3 (-34)	24-->0 (-24)	9-->1 (-8)	31-->96 (65)
3	501.5	44-->3 (-41)	32-->0 (-32)	7-->1 (-6)	17-->96 (79)
12	389.2	29-->3 (-26)	14-->0 (-14)	11-->10 (-1)	46-->87 (41)
14	373.8	10-->3 (-7)	12-->0 (-12)	55-->1 (-54)	23-->96 (73)
22	353.2	38-->2 (-36)	34-->1 (-33)	8-->14 (6)	20-->84 (64)
26	338.3	16-->3 (-13)	6-->0 (-6)	32-->1 (-31)	47-->96 (49)
27	336.3	30-->4 (-26)	14-->1 (-13)	7-->95 (88)	49-->1 (-48)
48	300.4	24-->2 (-22)	13-->1 (-12)	18-->44 (26)	46-->52 (6)
50	298.0	18-->3 (-15)	11-->1 (-10)	29-->66 (37)	43-->30 (-13)
55	292.7	24-->3 (-21)	17-->9 (-8)	29-->65 (36)	30-->23 (-7)
63	283.3	12-->3 (-9)	11-->1 (-10)	37-->44 (7)	41-->52 (11)
70	277.0	12-->3 (-9)	11-->1 (-10)	53-->79 (26)	24-->17 (-7)
77	271.4	37-->9 (-28)	36-->12 (-24)	7-->30 (23)	21-->49 (28)
91	262.4	36-->5 (-31)	29-->30 (1)	16-->35 (19)	18-->30 (12)
92	260.2	23-->4 (-19)	36-->13 (-23)	22-->14 (-8)	19-->69 (50)
97	254.7	36-->6 (-30)	28-->19 (-9)	18-->22 (4)	18-->53 (35)

Orbitales moleculares frontera de los complejos 22-24 y 26a

En las Tablas AII.15-21 y en las Figuras AII.2-8 se muestran los orbitales moleculares frontera, las energías y los análisis de población (%).

Tabla AII.15. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 22a.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -iso)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.24	A	15	82	3	0
L+9	1.19	A	71	16	11	3
L+8	0.97	A	21	1	76	1
L+7	0.5	A	11	65	23	1
L+6	0.31	A	8	27	63	1
L+5	0.12	A	85	7	7	2
L+4	-0.11	A	9	87	3	0
L+3	-0.25	A	11	5	82	1
L+2	-0.7	A	3	81	1	15
L+1	-0.78	A	3	16	1	80
LUMO	-1.74	A	3	96	1	0
HOMO	-4.9	A	46	23	26	4
H-1	-5.23	A	41	8	26	26
H-2	-5.61	A	46	15	22	17
H-3	-5.75	A	2	63	20	15
H-4	-6.07	A	11	39	39	12
H-5	-6.2	A	24	18	28	30
H-6	-6.33	A	10	22	57	11
H-7	-6.61	A	5	13	16	65
H-8	-6.76	A	2	93	3	1
H-9	-7.02	A	18	29	31	22
H-10	-7.24	A	17	10	48	24

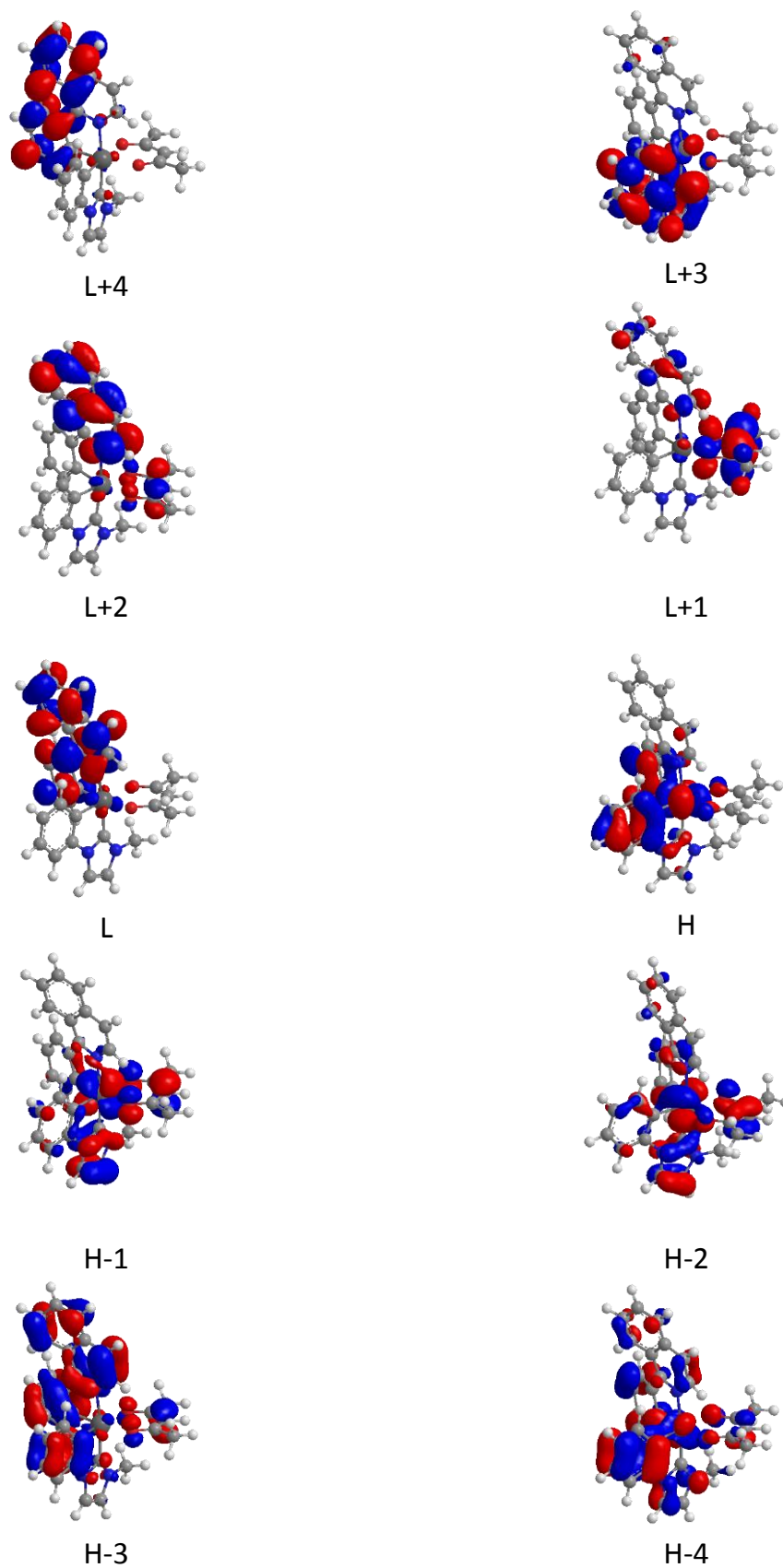


Figura AII.2. Orbitales moleculares frontera del complejo 22a (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.16. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 22b.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -iso)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.2	A	4	83	14	0
L+9	1.03	A	66	10	20	4
L+8	0.92	A	22	10	67	1
L+7	0.48	A	10	58	31	1
L+6	0.24	A	10	23	64	2
L+5	0.13	A	92	4	2	2
L+4	-0.11	A	7	86	6	0
L+3	-0.32	A	11	12	74	3
L+2	-0.76	A	3	38	2	57
L+1	-0.82	A	2	58	1	39
LUMO	-1.77	A	4	95	1	1
HOMO	-4.92	A	42	23	29	6
H-1	-5.09	A	44	12	26	17
H-2	-5.64	A	39	27	15	18
H-3	-5.79	A	1	46	22	31
H-4	-6.09	A	15	22	59	4
H-5	-6.2	A	30	24	16	30
H-6	-6.49	A	4	41	51	4
H-7	-6.7	A	4	33	12	50
H-8	-6.8	A	7	64	13	15
H-9	-6.89	A	21	43	21	15
H-10	-7.12	A	14	16	52	17

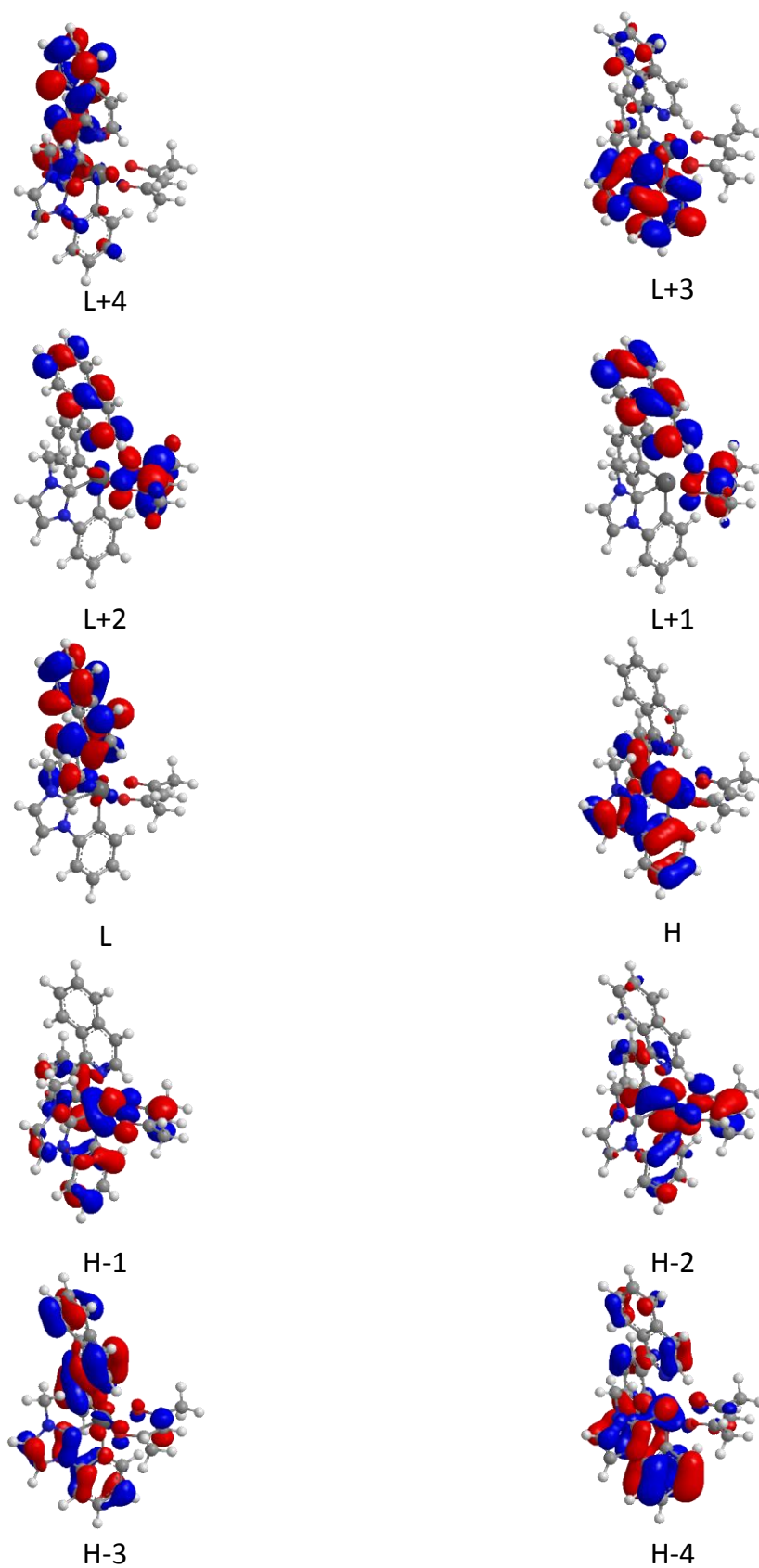


Figura AII.3. Orbitales moleculares frontera del complejo **22b** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.17. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 23a.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -py)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.34	A	74	11	9	6
L+9	1.17	A	73	5	19	2
L+8	1.06	A	10	85	4	0
L+7	0.97	A	27	4	69	1
L+6	0.56	A	9	75	15	1
L+5	0.34	A	9	18	72	2
L+4	0.1	A	91	1	7	2
L+3	-0.24	A	13	1	85	1
L+2	-0.69	A	3	93	2	3
L+1	-0.77	A	3	3	1	93
LUMO	-1.23	A	4	95	0	1
HOMO	-4.89	A	47	22	27	4
H-1	-5.25	A	42	6	25	27
H-2	-5.63	A	41	8	26	25
H-3	-5.86	A	13	44	39	4
H-4	-6.14	A	8	53	23	16
H-5	-6.2	A	25	19	25	30
H-6	-6.35	A	7	29	57	6
H-7	-6.59	A	6	13	14	67
H-8	-7.06	A	21	26	31	22
H-9	-7.23	A	16	10	48	25
H-10	-7.43	A	29	30	32	10

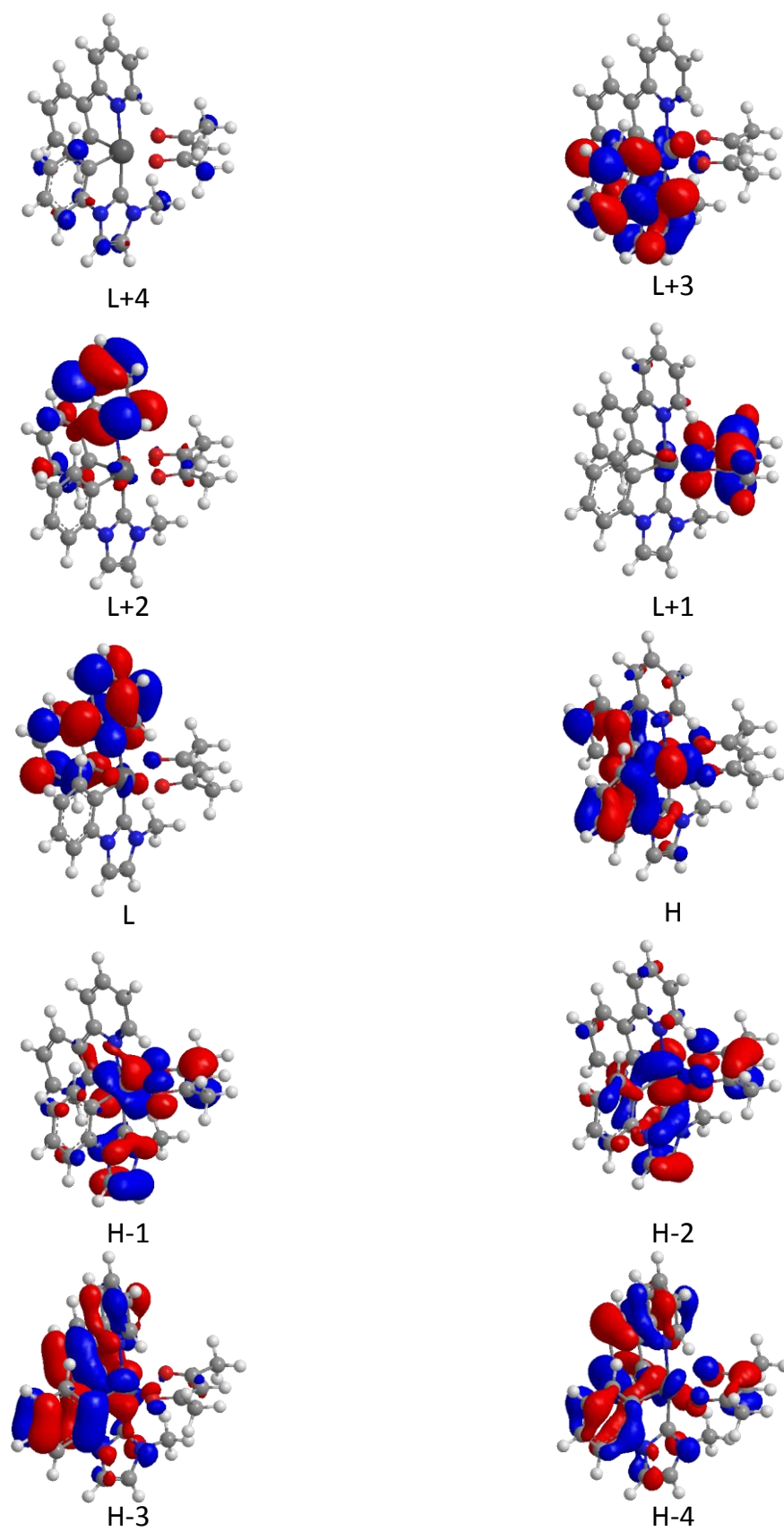


Figura AII.4. Orbitales moleculares frontera del complejo 23a (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.18. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 23b.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -py)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.3	A	91	3	3	4
L+9	1.22	A	66	16	16	3
L+8	1.05	A	26	63	9	2
L+7	0.95	A	19	21	59	1
L+6	0.54	A	6	70	22	1
L+5	0.35	A	12	20	67	1
L+4	0.09	A	91	1	7	2
L+3	-0.23	A	13	1	85	1
L+2	-0.72	A	3	86	1	9
L+1	-0.74	A	3	10	0	87
LUMO	-1.24	A	4	95	0	1
HOMO	-4.94	A	45	16	34	5
H-1	-5.16	A	45	12	23	20
H-2	-5.56	A	40	10	19	32
H-3	-5.89	A	13	38	46	2
H-4	-6.16	A	6	58	26	10
H-5	-6.19	A	27	21	15	37
H-6	-6.41	A	5	30	61	4
H-7	-6.67	A	6	21	9	64
H-8	-6.93	A	32	16	40	13
H-9	-7.15	A	12	29	52	7
H-10	-7.3	A	15	14	39	32

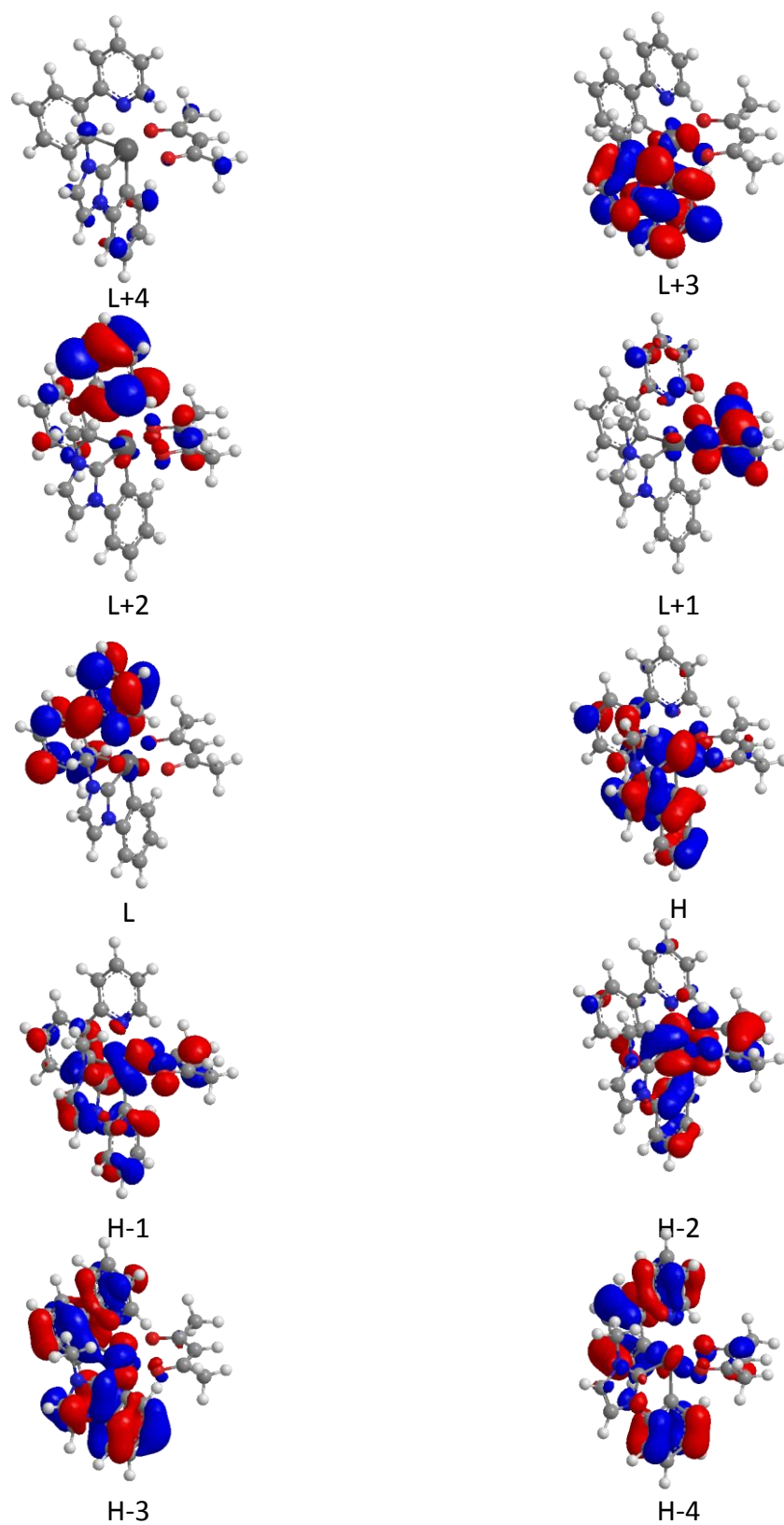


Figura AII.5. Orbitales moleculares frontera del complejo 23b (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.19. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 24a.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ F ₂ H ₂ -py)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.28	A	74	10	10	5
L+9	1.1	A	42	10	46	2
L+8	0.99	A	10	88	2	0
L+7	0.87	A	37	6	55	2
L+6	0.39	A	12	38	49	1
L+5	0.21	A	7	55	38	1
L+4	0.07	A	92	0	6	2
L+3	-0.3	A	13	1	85	1
L+2	-0.69	A	3	94	2	2
L+1	-0.83	A	3	2	1	94
LUMO	-1.3	A	4	94	0	1
HOMO	-5.05	A	46	17	33	4
H-1	-5.36	A	42	6	22	30
H-2	-5.72	A	39	7	29	25
H-3	-5.96	A	12	53	30	5
H-4	-6.18	A	10	53	33	3
H-5	-6.3	A	28	16	16	40
H-6	-6.42	A	5	24	66	5
H-7	-6.7	A	6	11	16	68
H-8	-7.18	A	23	29	29	19
H-9	-7.32	A	16	10	46	28
H-10	-7.57	A	26	31	27	16

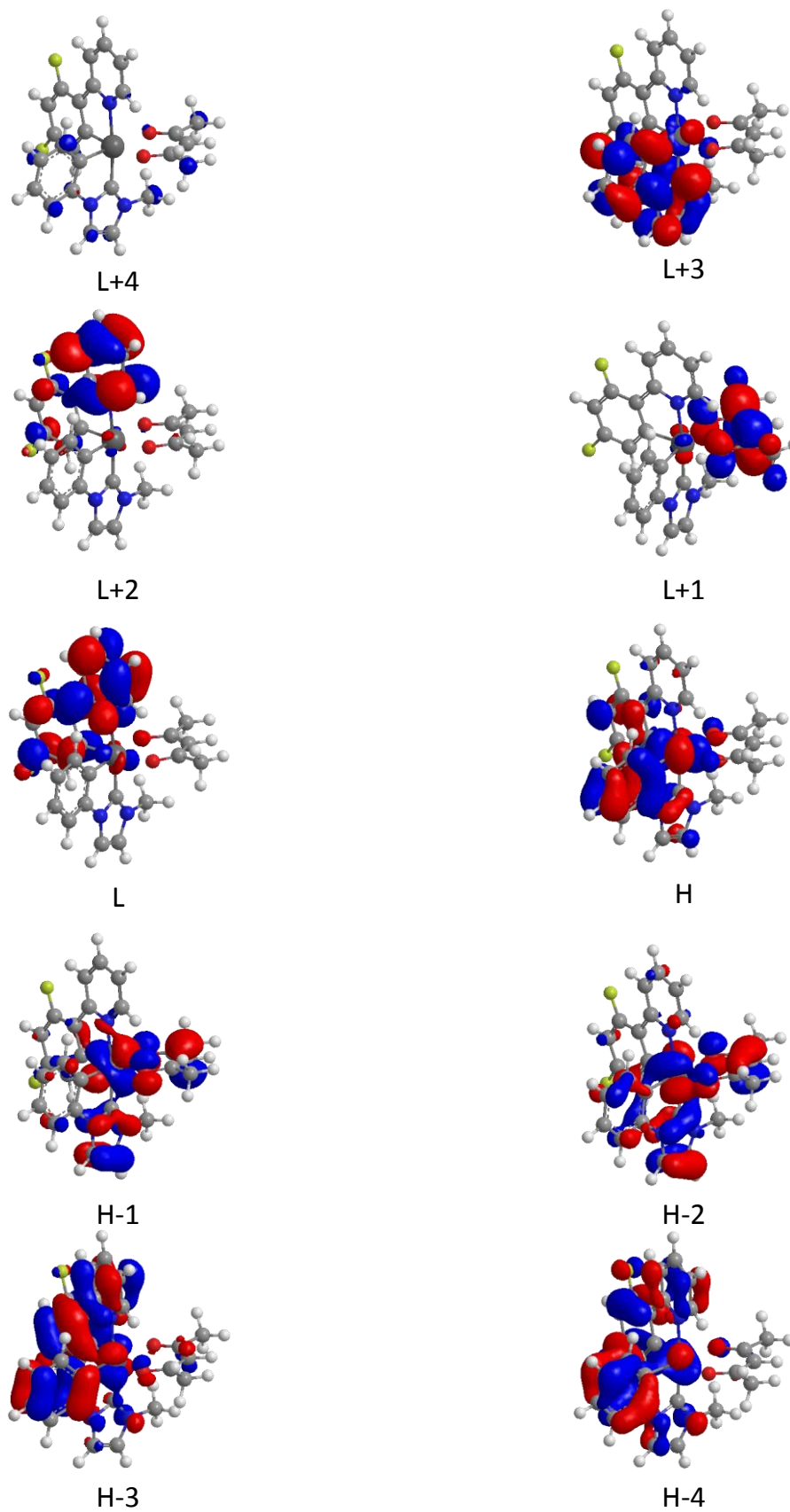


Figura AII.6. Orbitales moleculares frontera del complejo **24a** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.20. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo **24b**.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,N- (C ₆ F ₂ H ₂ -py)	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	acac
L+10	1.24	A	86	6	5	4
L+9	1.16	A	44	22	33	2
L+8	0.97	A	31	65	3	2
L+7	0.86	A	26	19	55	1
L+6	0.38	A	9	28	61	1
L+5	0.23	A	9	64	27	1
L+4	0.06	A	93	0	5	2
L+3	-0.29	A	12	1	86	1
L+2	-0.72	A	3	95	1	1
L+1	-0.8	A	3	1	0	95
LUMO	-1.3	A	4	95	0	1
HOMO	-5.07	A	43	12	39	6
H-1	-5.28	A	44	11	22	23
H-2	-5.66	A	38	10	21	32
H-3	-5.97	A	12	47	38	3
H-4	-6.18	A	9	57	32	2
H-5	-6.28	A	29	15	14	42
H-6	-6.49	A	3	28	65	3
H-7	-6.8	A	4	17	9	69
H-8	-7.03	A	32	17	38	13
H-9	-7.22	A	12	29	52	8
H-10	-7.38	A	15	18	36	31

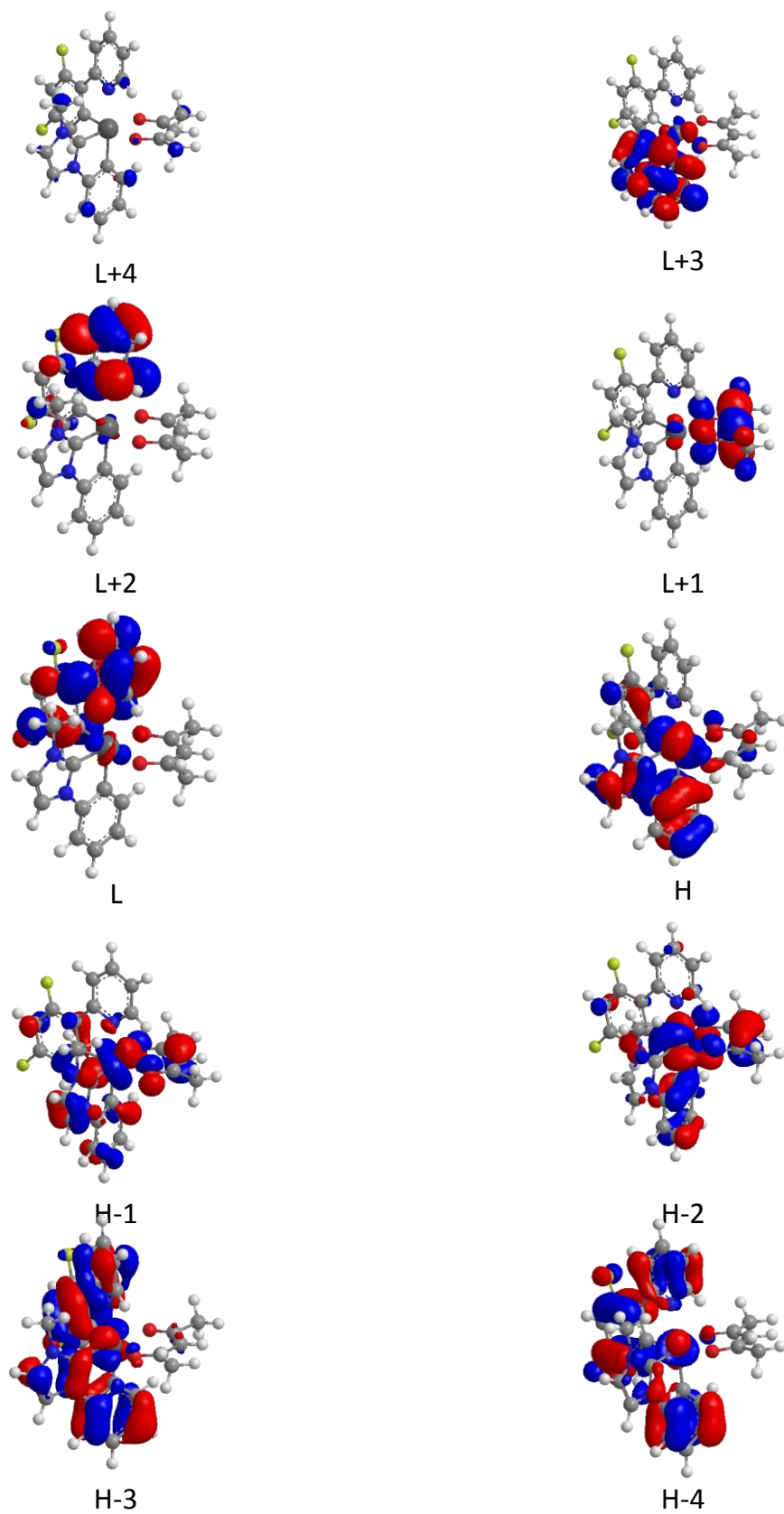


Figura AII.7. Orbitales moleculares frontera del complejo **24b** (isovalor 0.03 ua).

Tabla AII.21. Composición de los orbitales moleculares frontera del complejo 26a.

OM	eV	Simetría	Iridio	κ^2 -C,C- (C ₆ H ₄ -ImMe)	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -Mepy)	κ^2 -C,N- (C ₆ H ₄ -iso)
L+10	1.04	A	18	47	30	6
L+9	0.65	A	6	51	41	2
L+8	0.58	A	7	26	31	36
L+7	0.46	A	6	16	22	56
L+6	0.19	A	94	2	2	3
L+5	-0.05	A	6	60	1	34
L+4	-0.08	A	4	33	2	61
L+3	-0.57	A	3	1	75	21
L+2	-0.71	A	2	1	20	77
L+1	-1.16	A	4	1	95	1
LUMO	-1.69	A	3	0	1	96
HOMO	-4.84	A	44	32	7	17
H-1	-5.03	A	37	28	24	11
H-2	-5.5	A	30	14	6	50
H-3	-5.65	A	9	11	60	20
H-4	-5.78	A	27	37	11	25
H-5	-5.94	A	16	5	30	49
H-6	-6.07	A	18	13	51	18
H-7	-6.24	A	3	67	2	28
H-8	-6.38	A	7	35	47	11
H-9	-6.73	A	1	2	1	96
H-10	-7.1	A	11	43	29	16

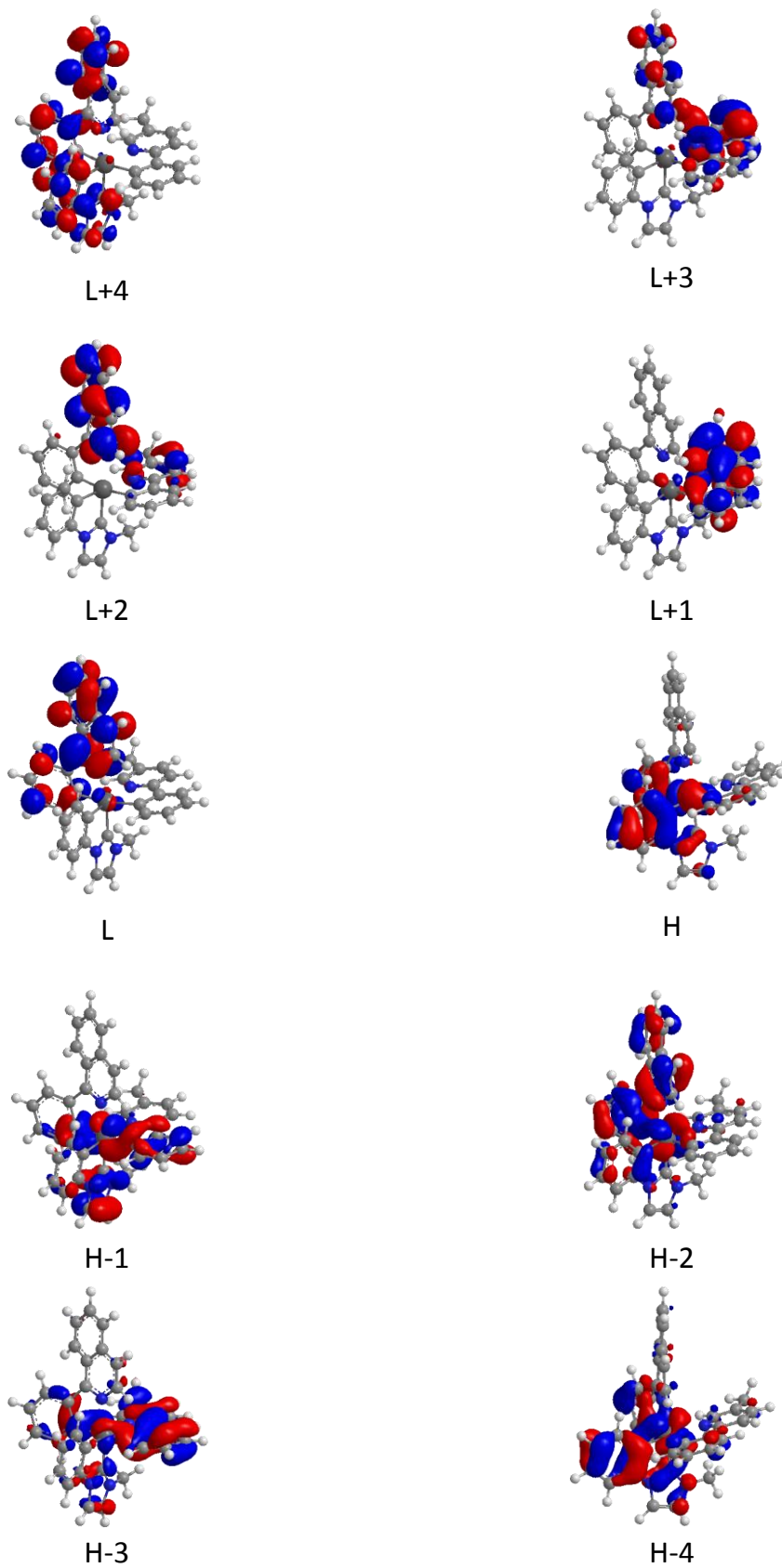


Figura AII.8. Orbitales moleculares frontera del complejo **26a** (isovalor 0.03 ua).

Voltamogramas cíclicos de los complejos 22a, 23a, 24a y 26a

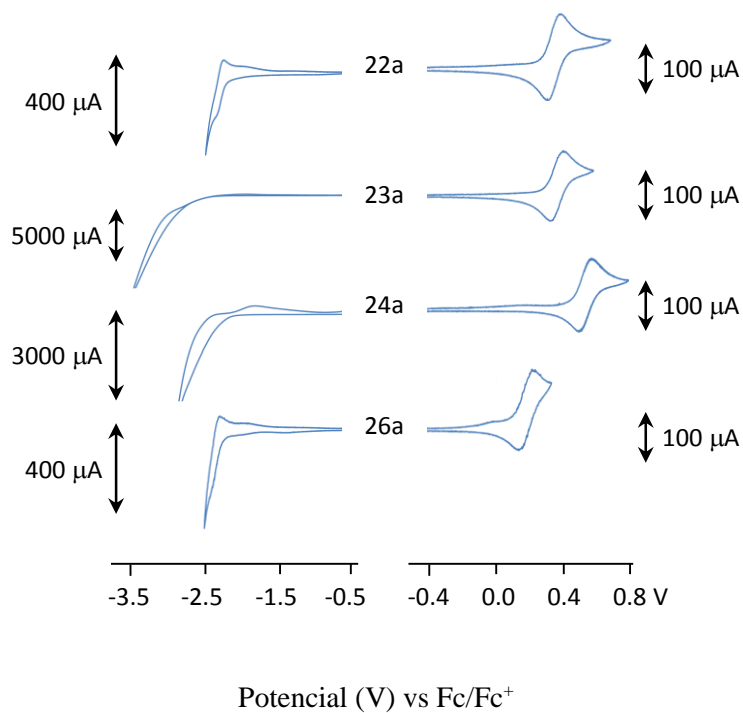


Figura AII.9. Voltamogramas cíclicos de los complejos **22a**, **23a**, **24a** y **26a** en disoluciones de acetonitrilo (10^{-3} M), con Bu_4NPF_6 como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

Espectros de emisión y excitación normalizados de los complejos 22-24 y 26a

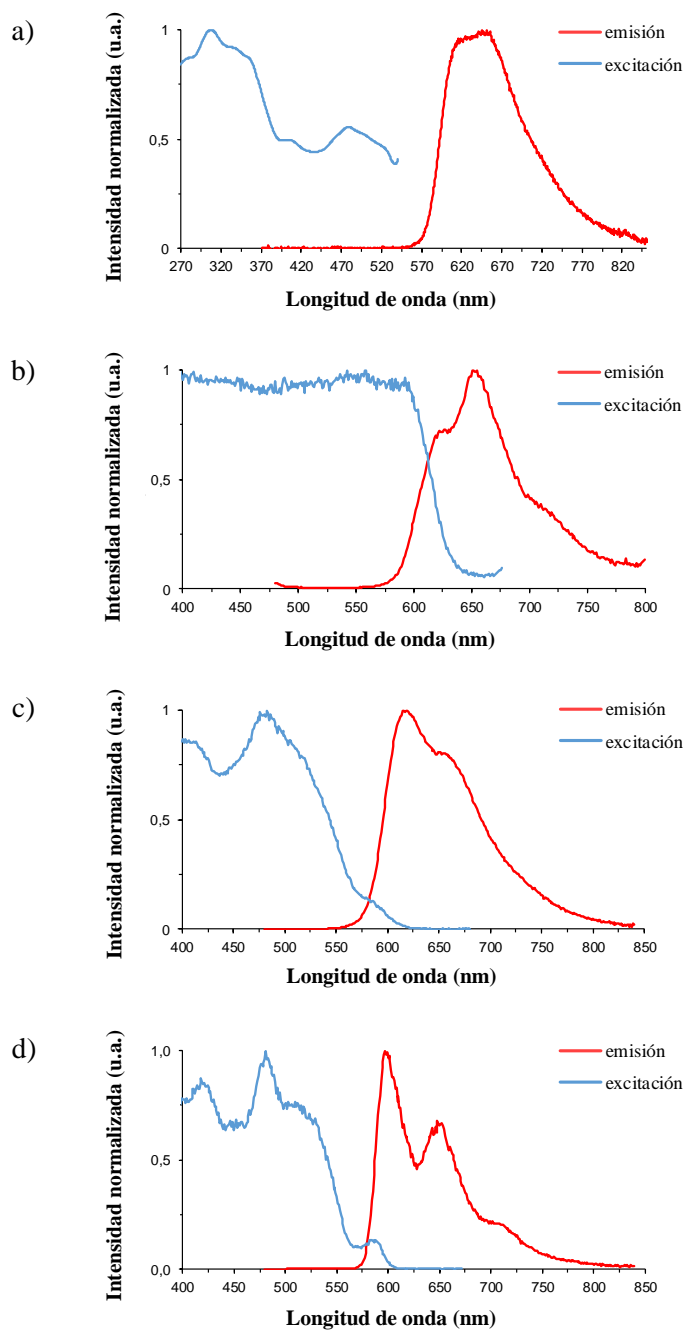


Figura AII.10. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **22a**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

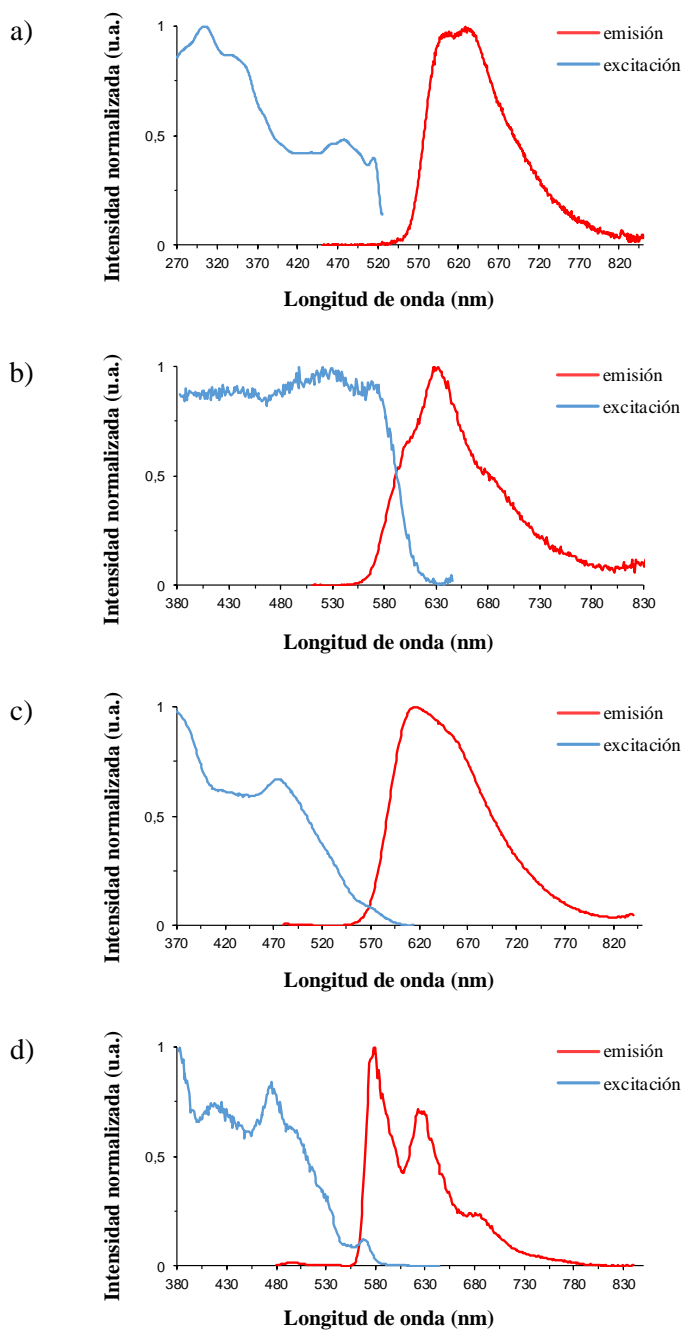


Figura AII.11. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **22b**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

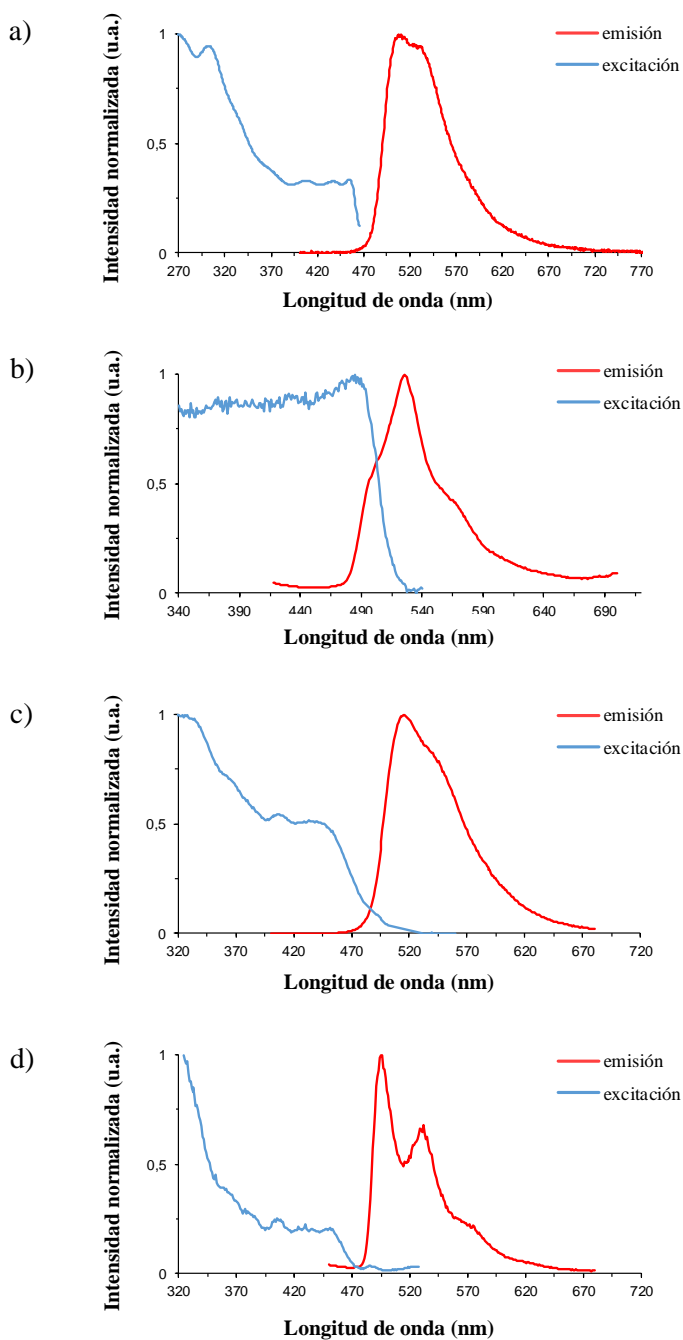


Figura AII.12. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **23a**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

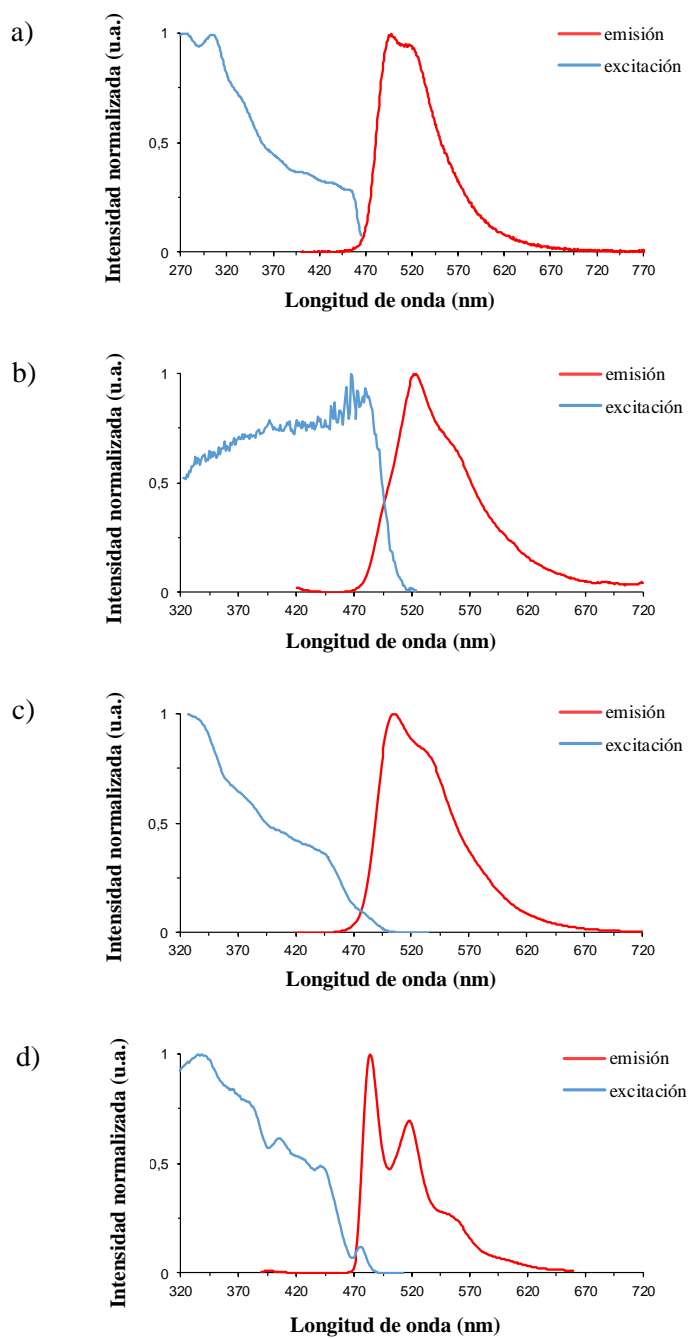


Figura AII.13. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **23b**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

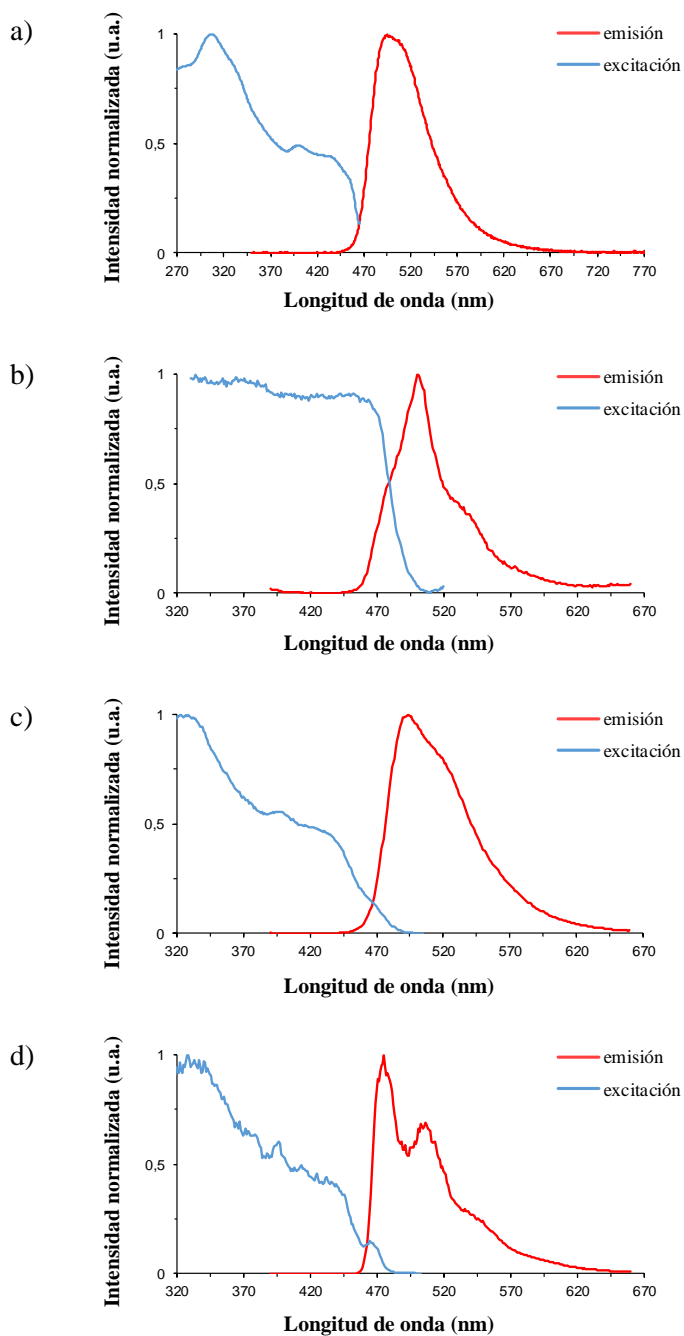


Figura AII.14. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **24a**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) sólido en polvo a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (d) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

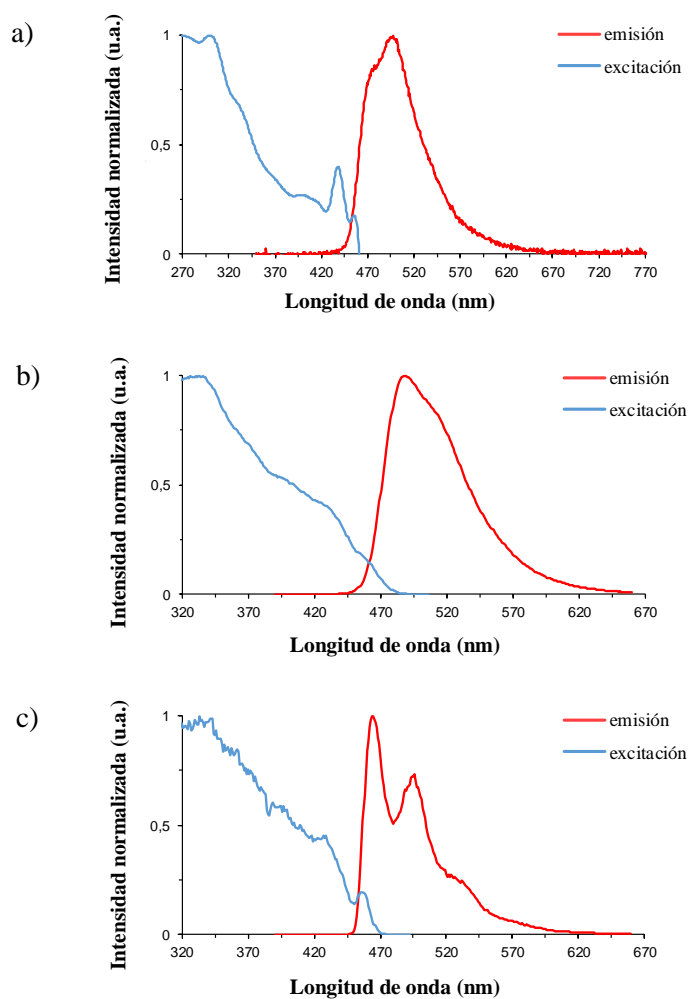


Figura AII.15. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **24b**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

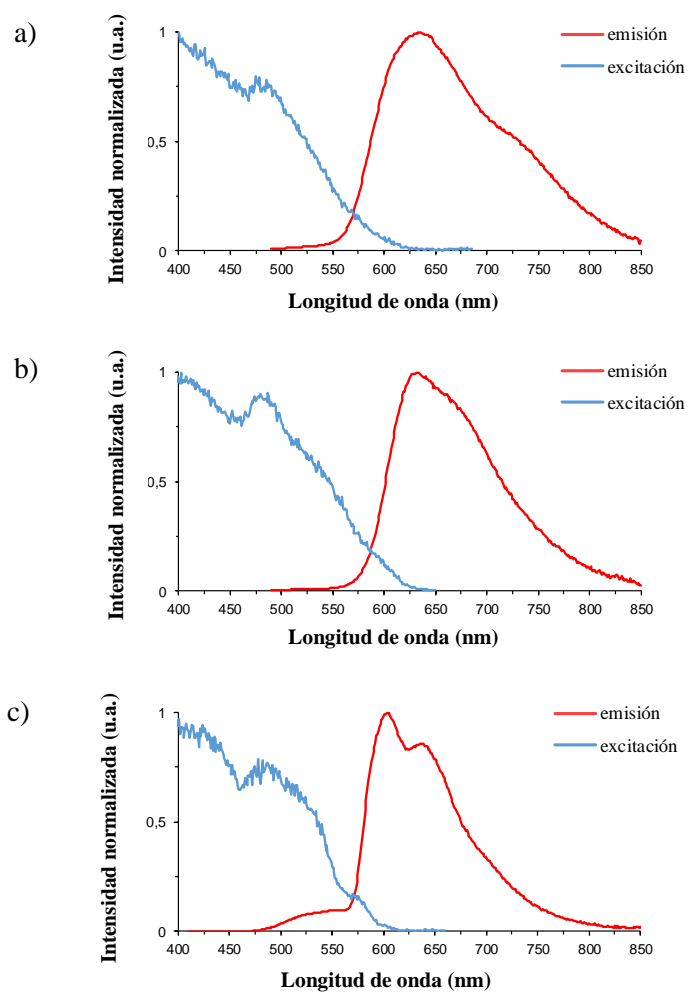


Figura AII.16. Espectros de emisión y excitación normalizados del complejo **26a**: (a) film de PMMA dopado con un 5% en peso de compuesto a 298 K, (b) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 298 K, (c) disolución 4×10^{-5} M en MeTHF a 77 K.

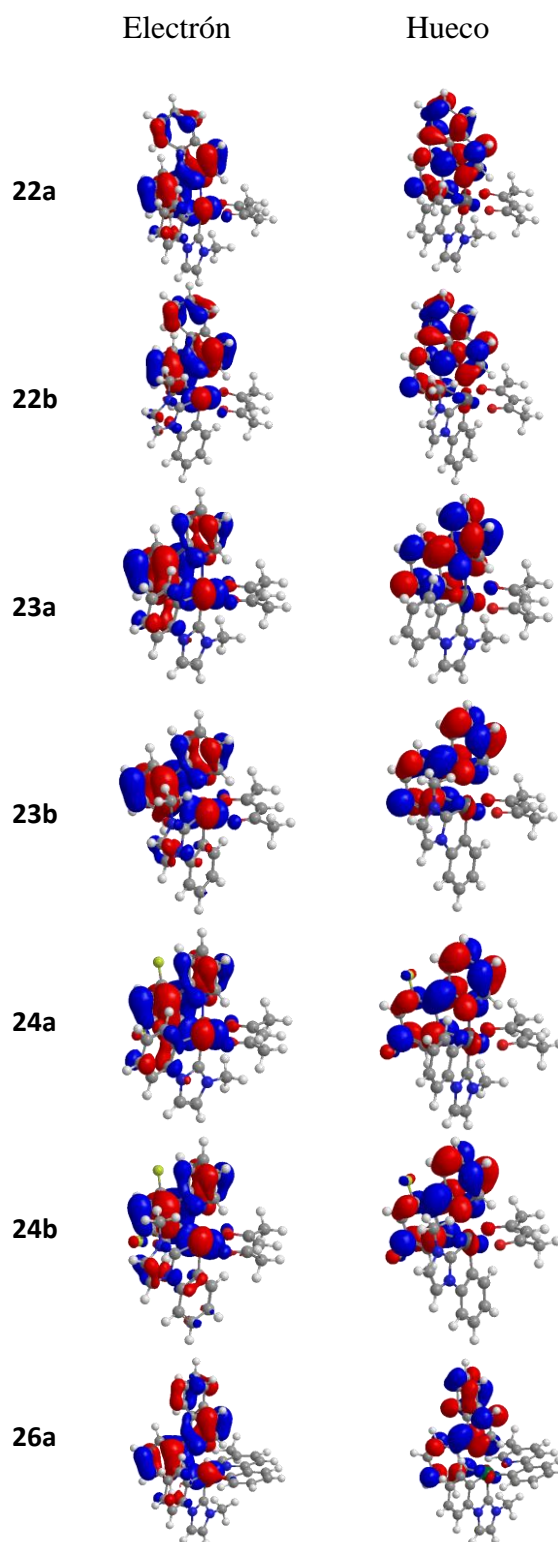
Orbitales naturales de transición para T_1 

Figura AII.17. Orbitales Naturales de Transición (NTOs) (isovalor = 0.03 ua) de los complejos 22-24 y 26a, donde se muestra la naturaleza del estado excitado triplete T_1 ópticamente activo.

Anexo III:

RMNs de los complejos 2-8 y 10-16

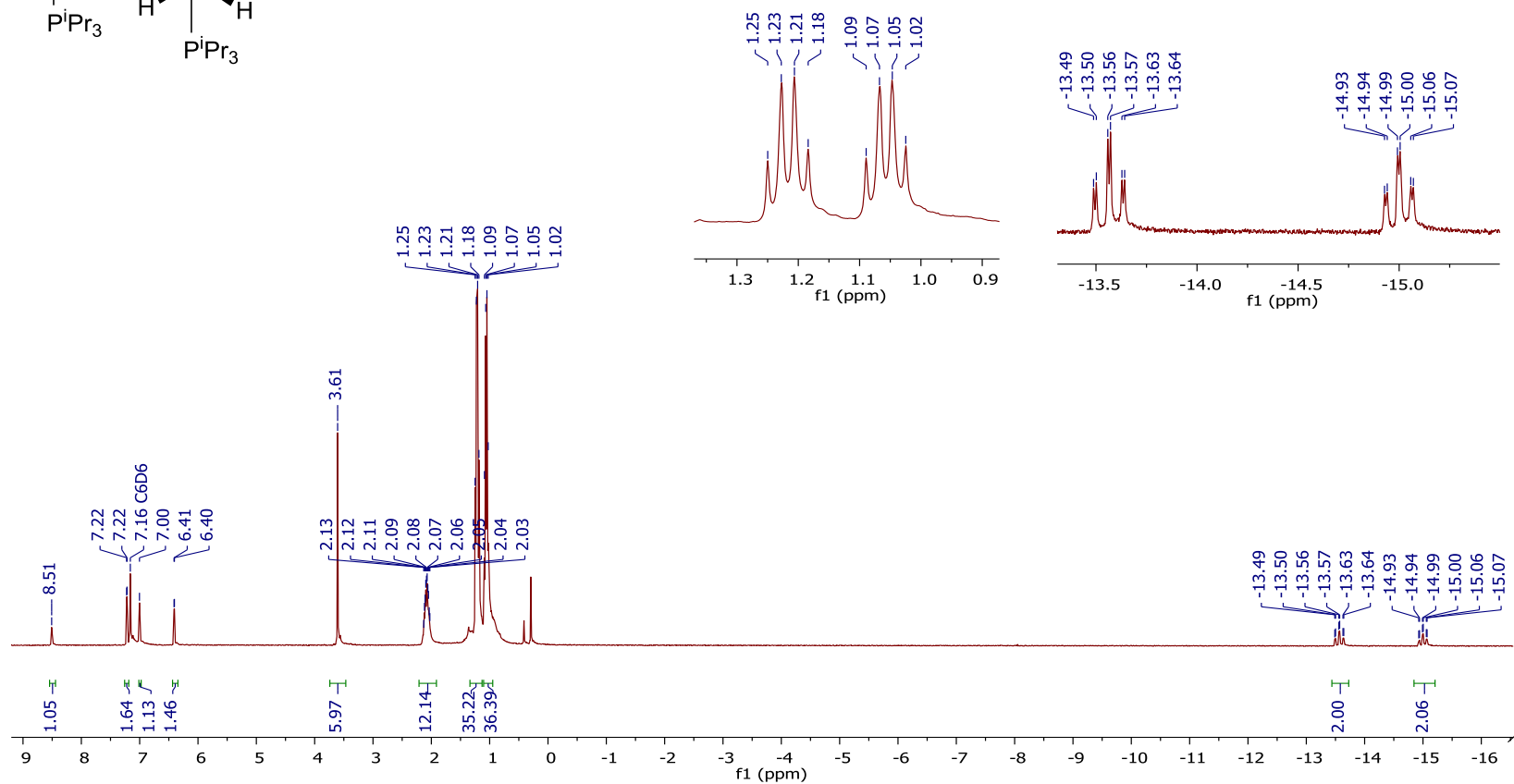
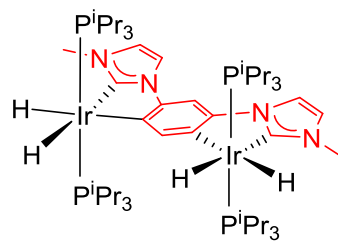


Figura AIII.1. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-(MeImC}_6\text{H}_2\text{ImMe)}]\}$ (**2**).

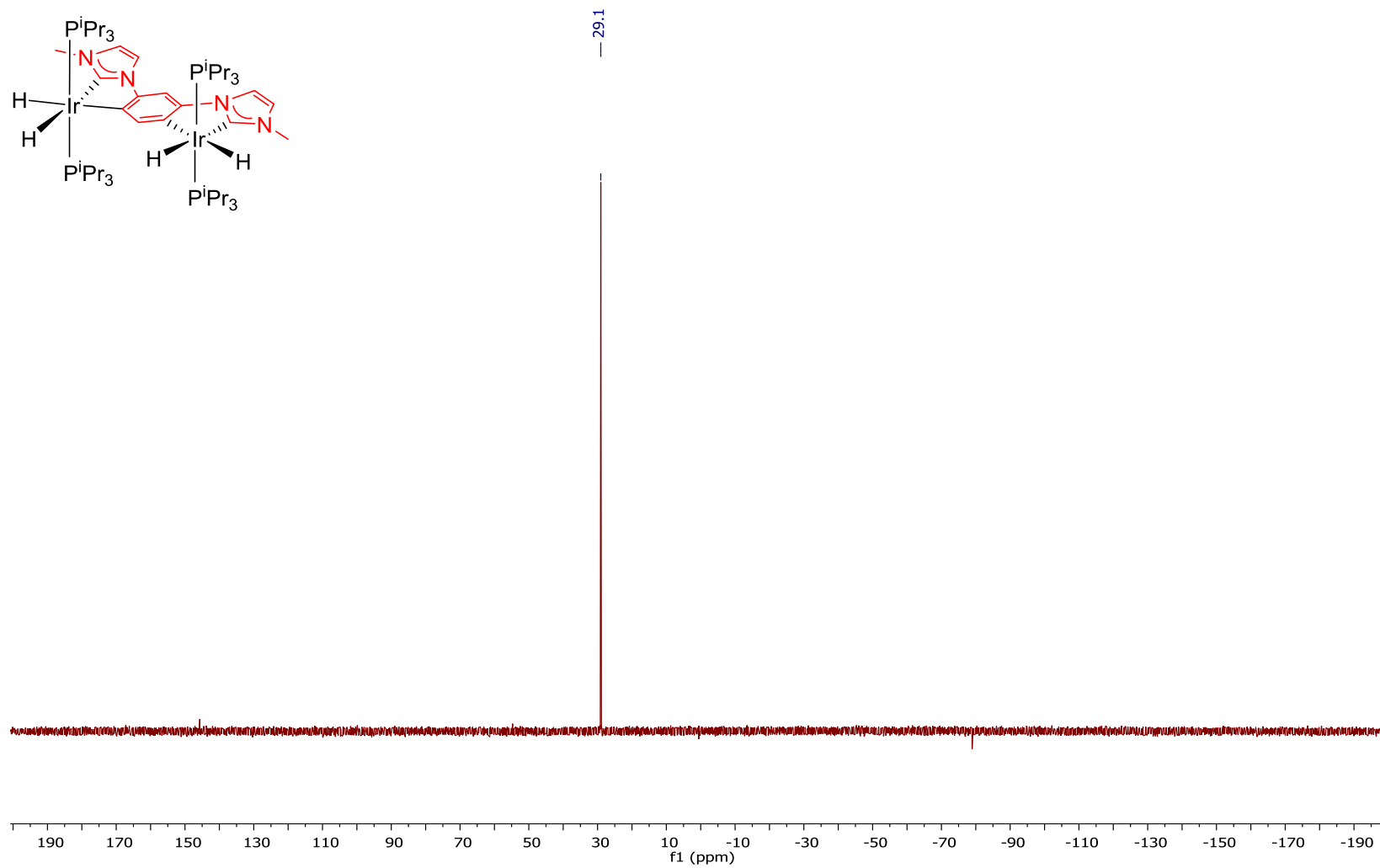


Figura AIII.2. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-(MeImC}_6\text{H}_2\text{ImMe)}]\}$ (2).

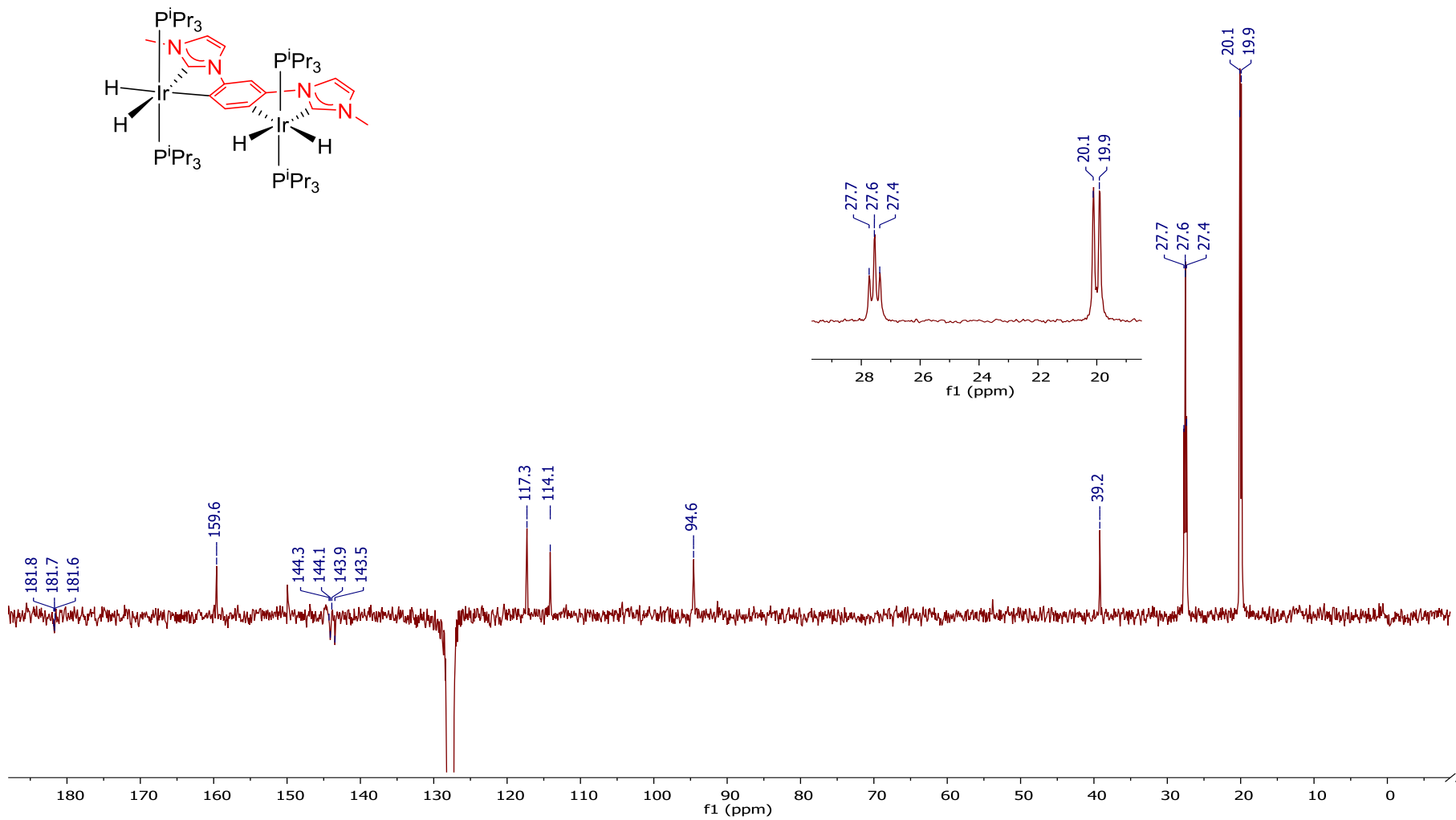


Figura AIII.3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-(MeImC}_6\text{H}_2\text{ImMe)}]\}$ (2).

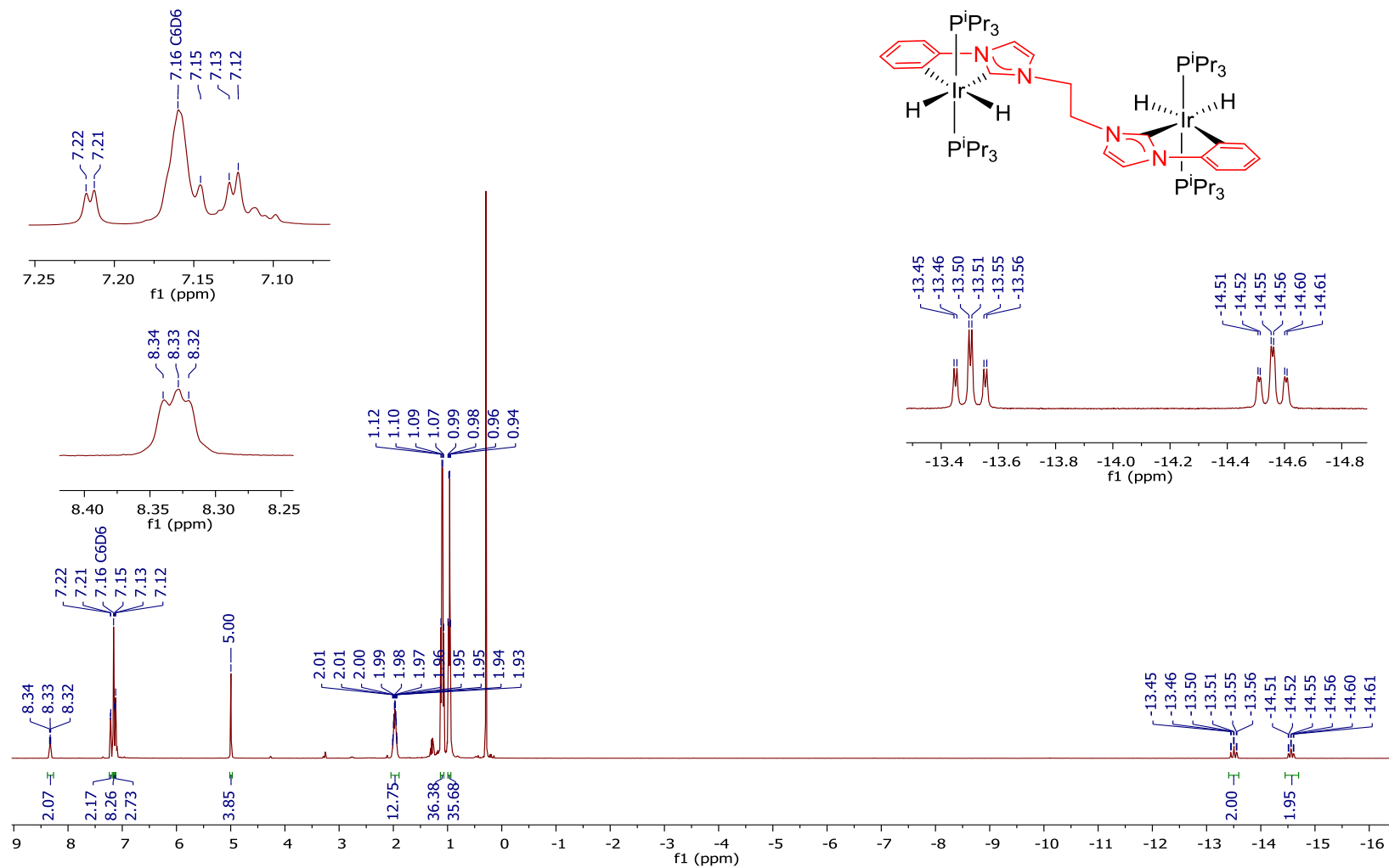


Figura AIII.4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (**3**).

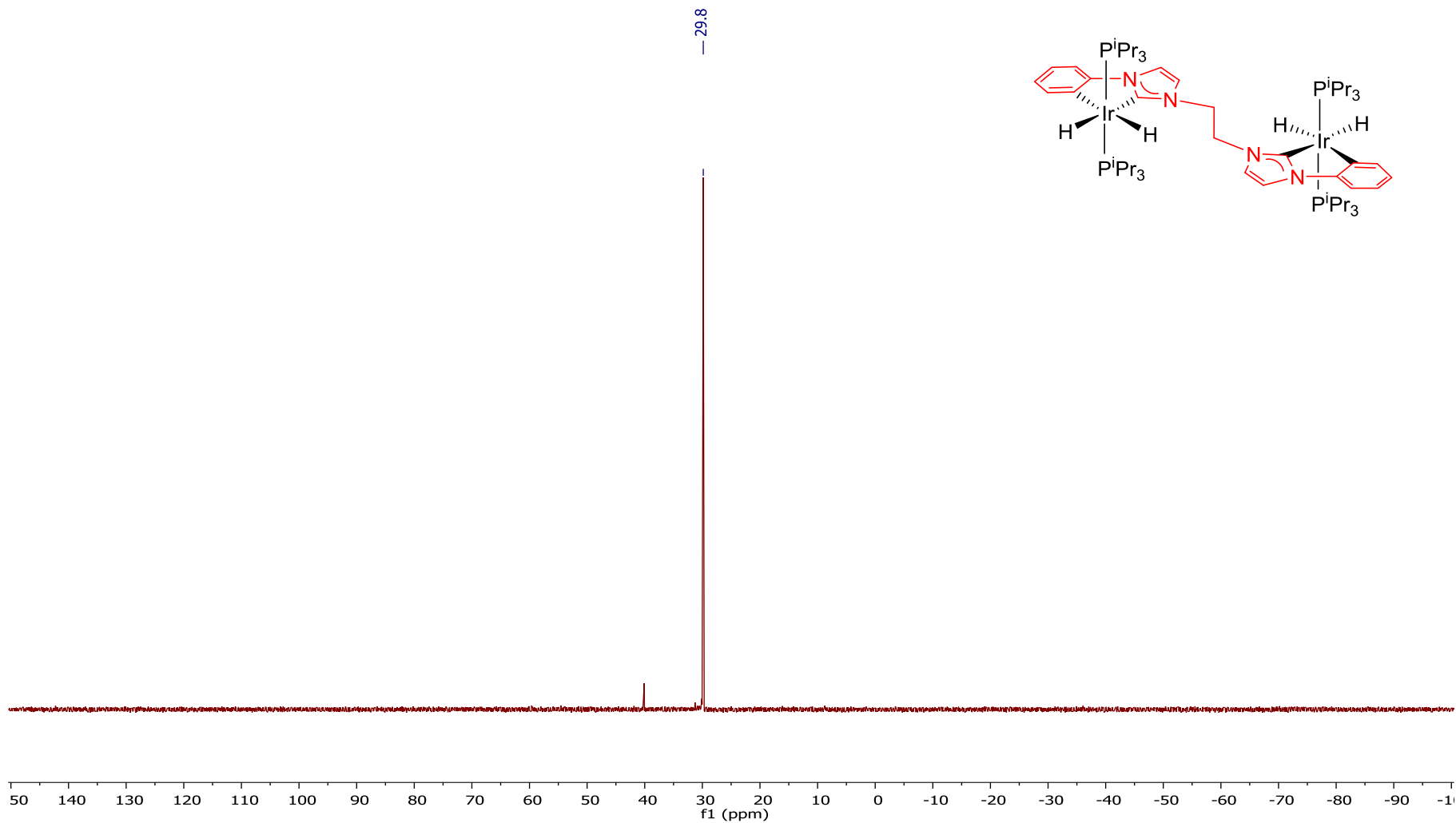


Figura AIII.5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2[\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{ImC}_6\text{H}_4]]\}$ (**3**).

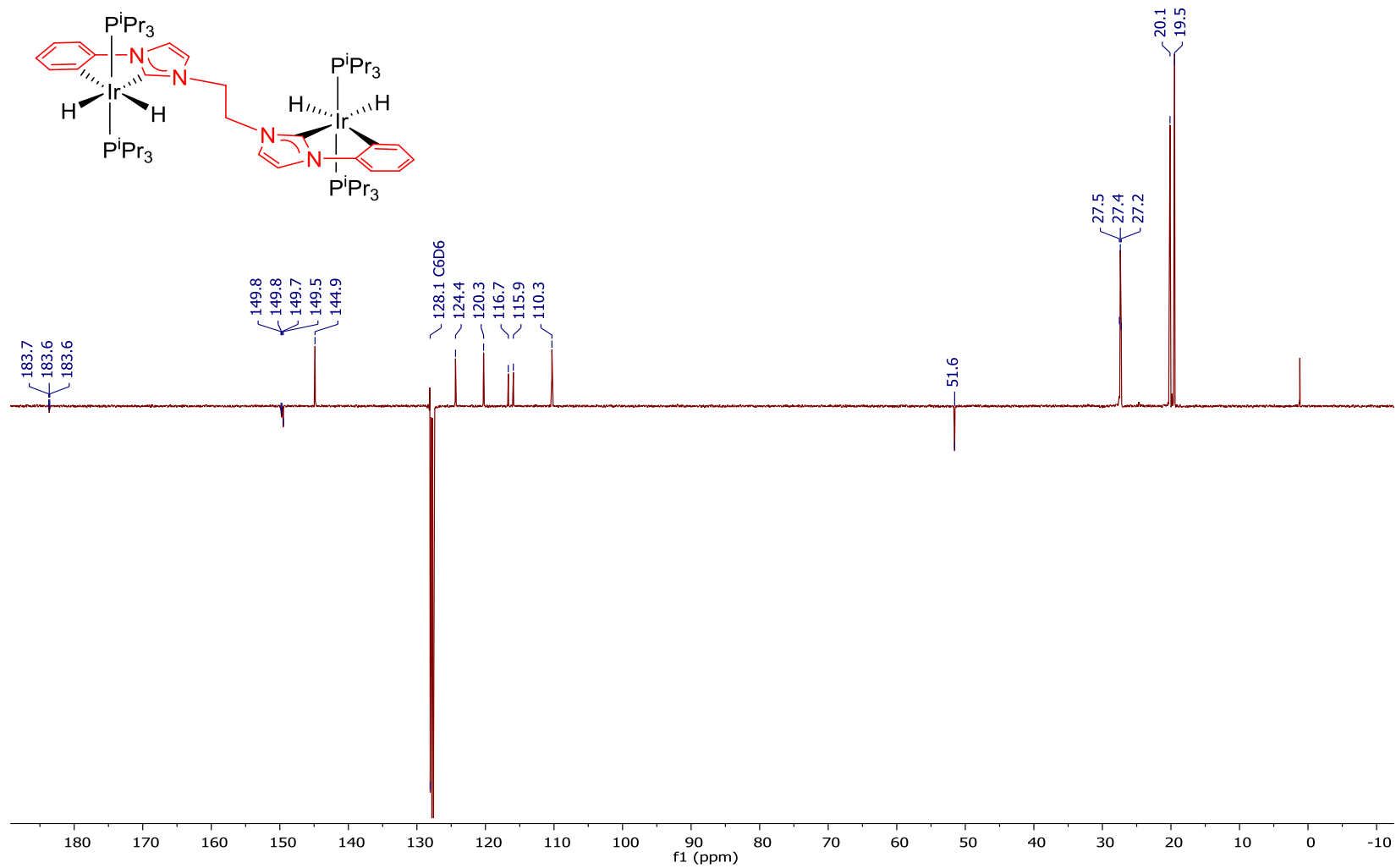


Figura AIII.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, C_6D_6) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (**3**).

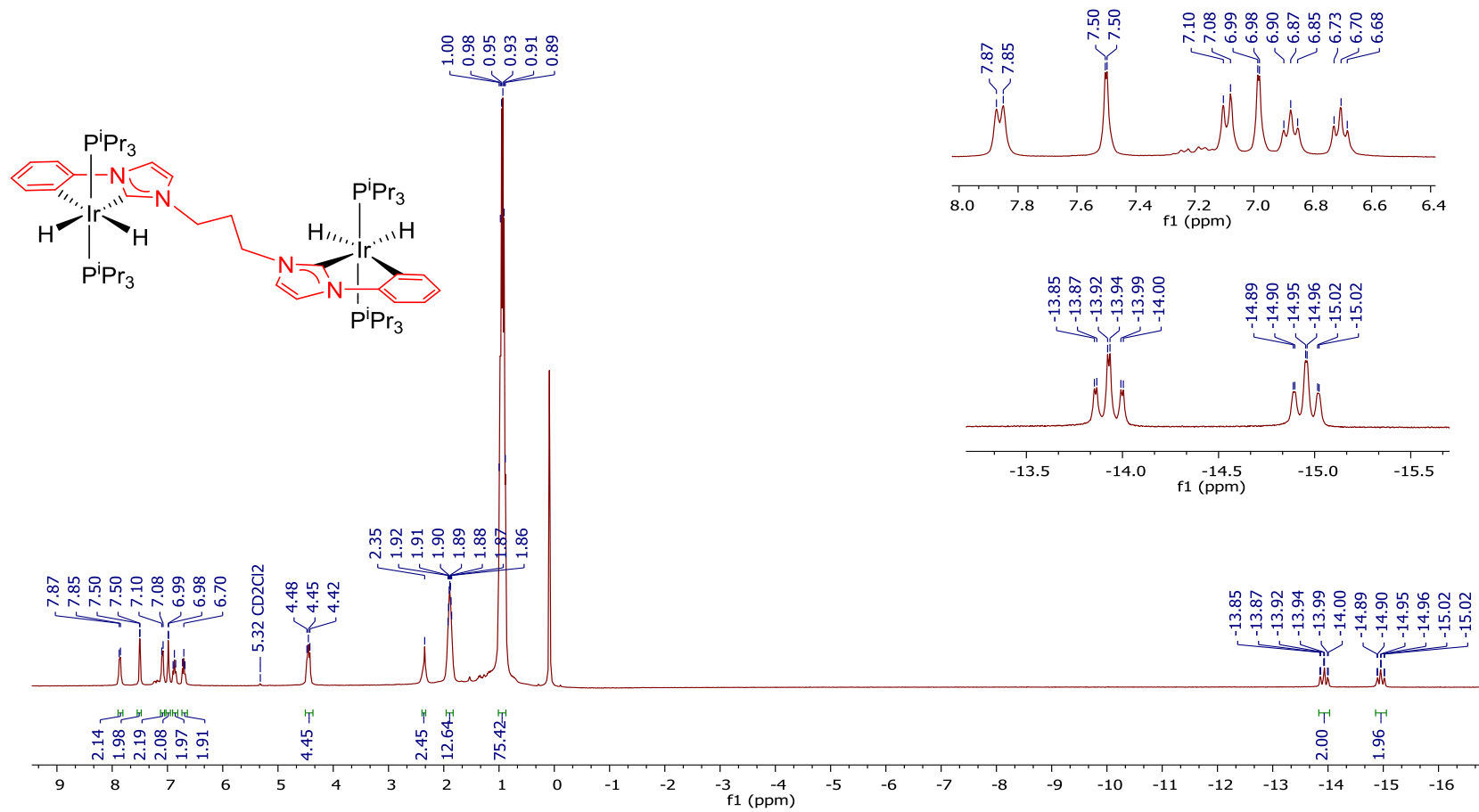


Figura AIII.7. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_3\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (**4**).

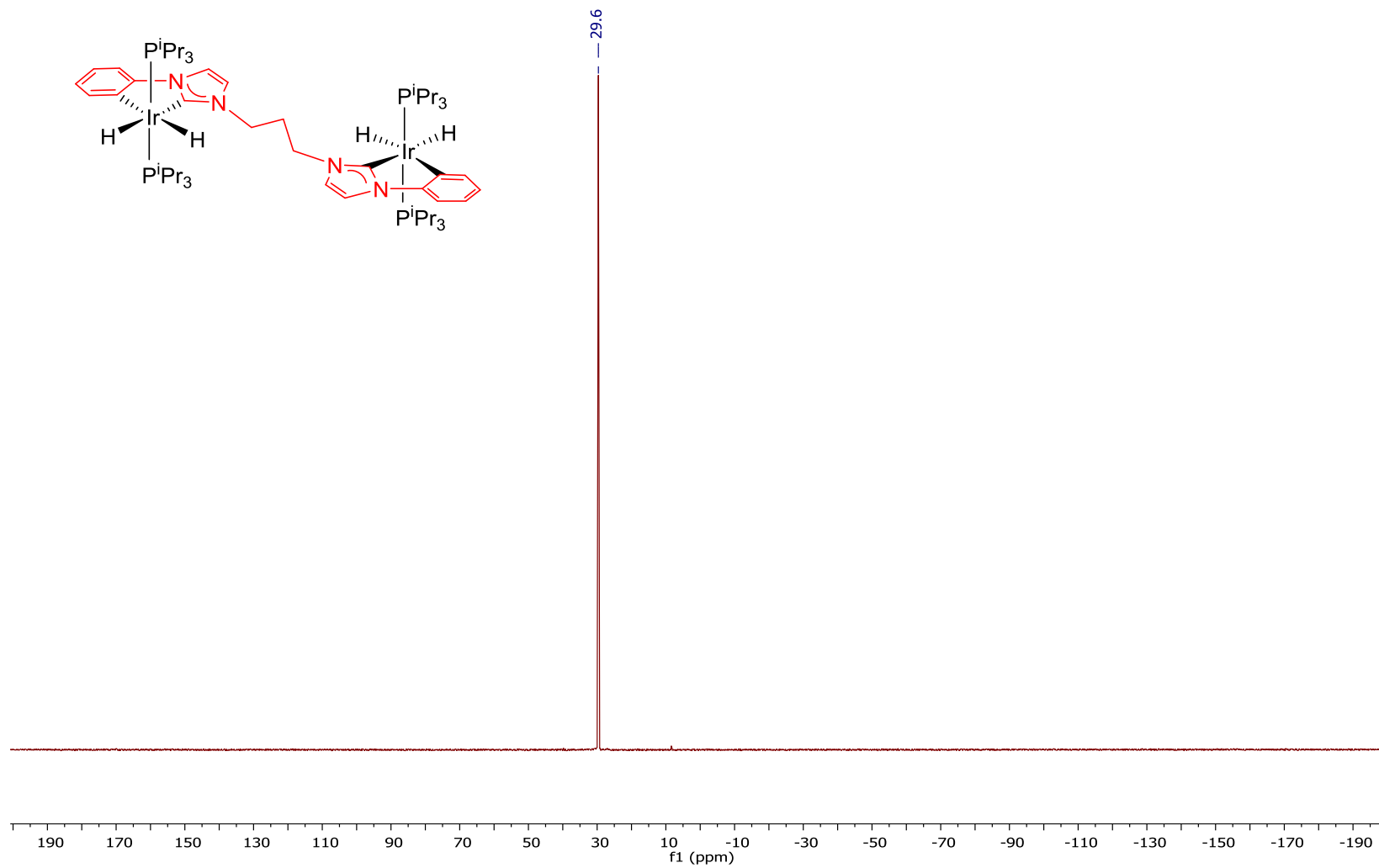


Figura AIII.8. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_3\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (4).

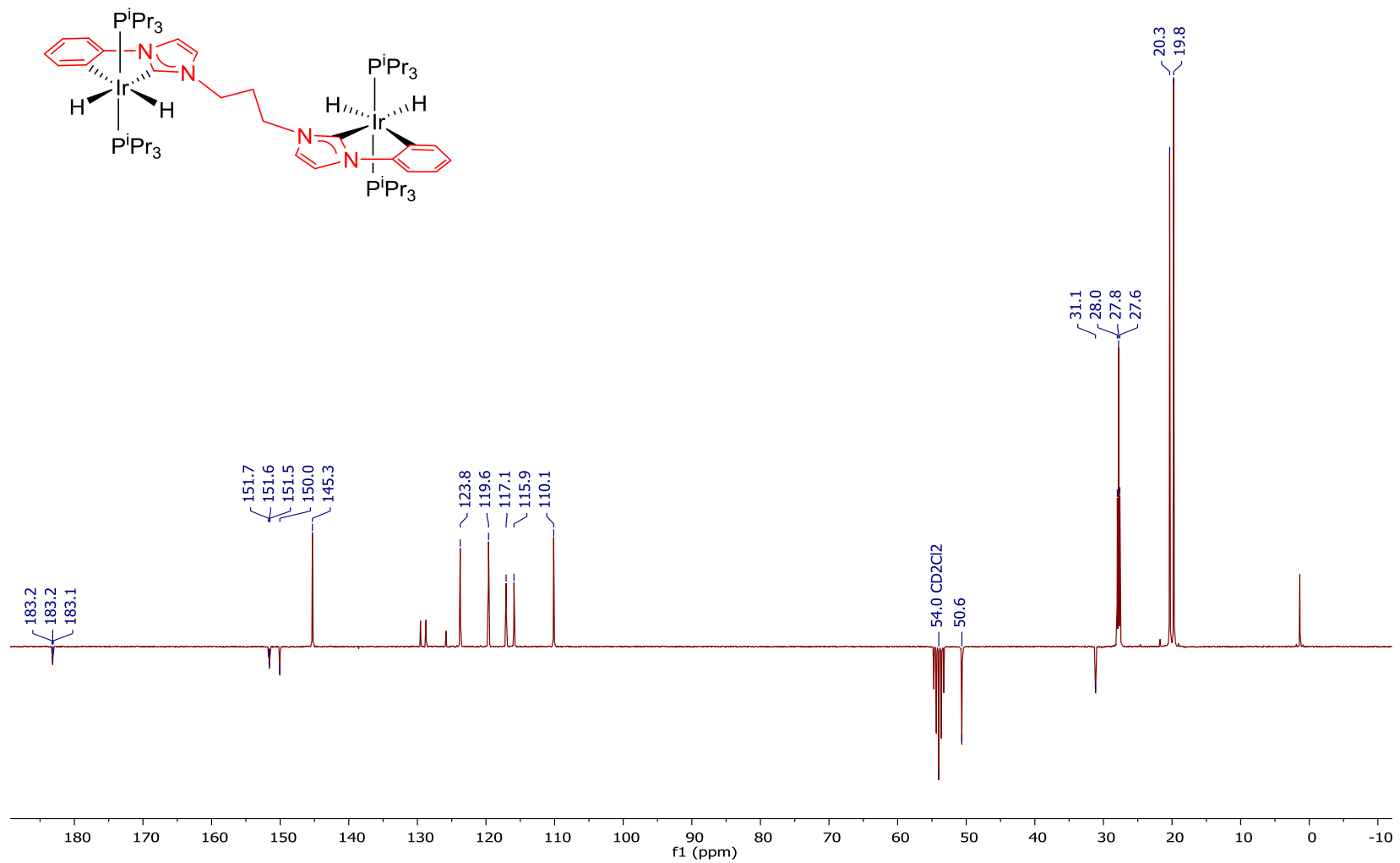


Figura AIII.9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_3\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (4).

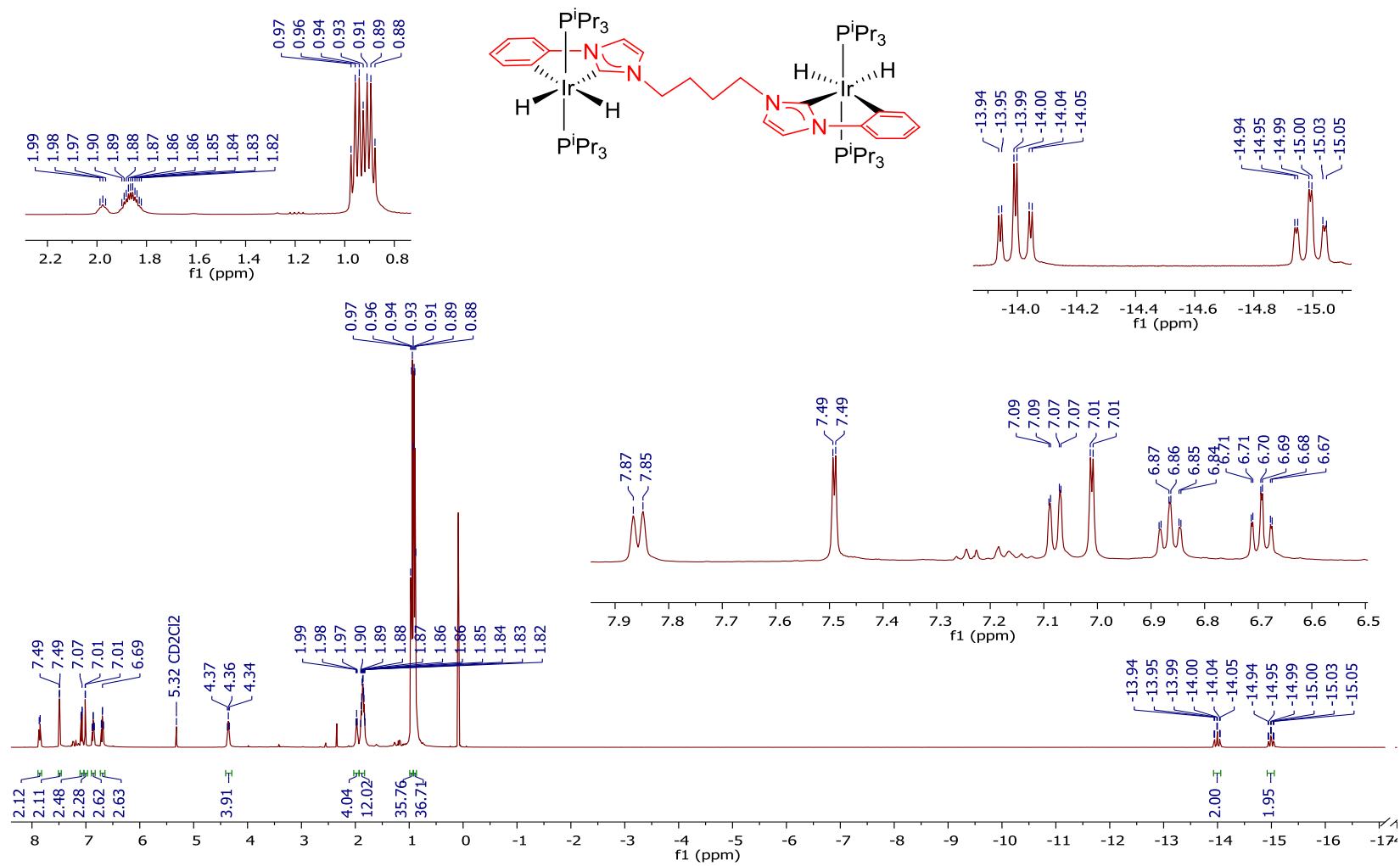


Figura AIII.10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2\}(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4])$ (**5**).

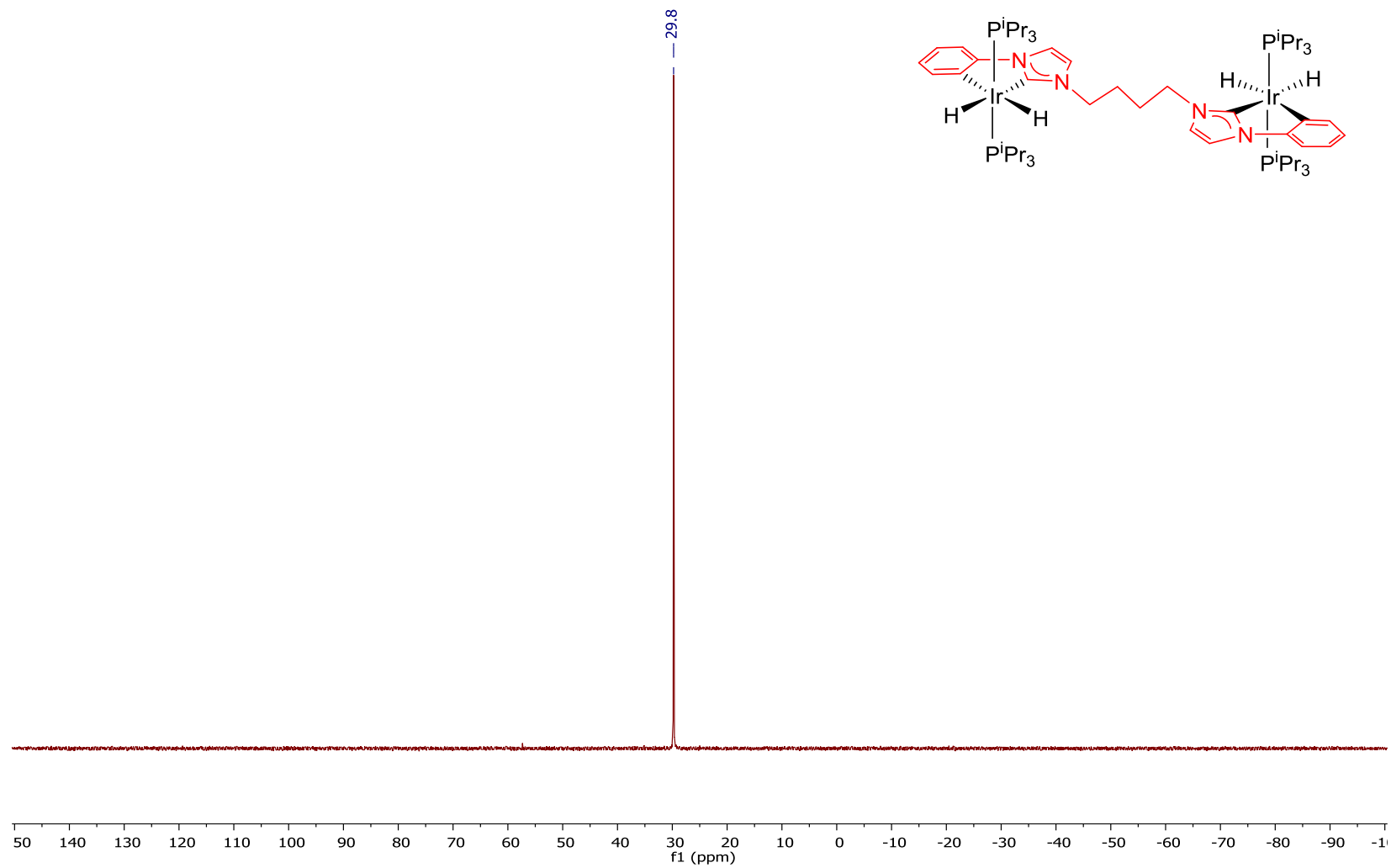


Figura AIII.11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (5).

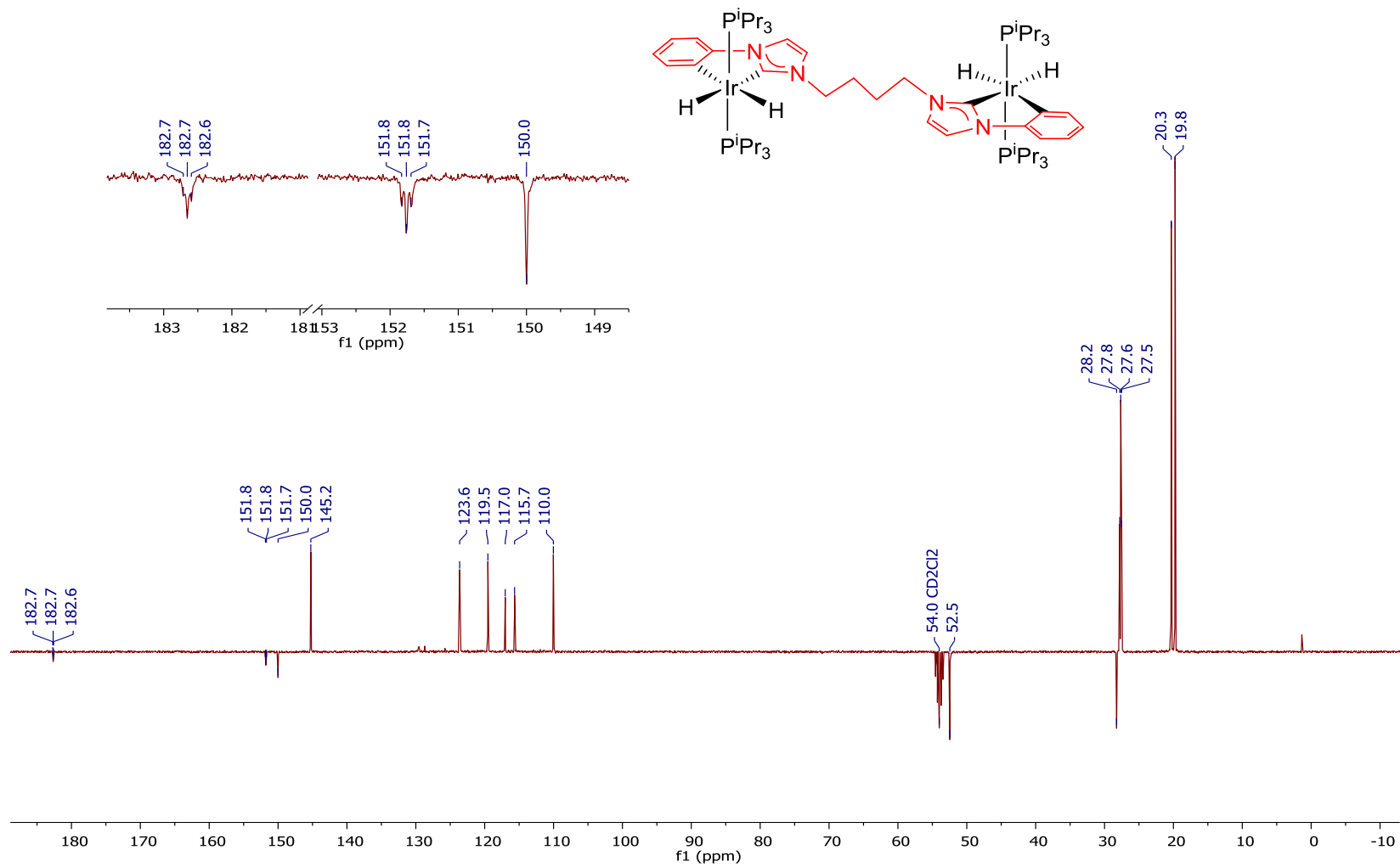


Figura AIII.12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2) de $\{[\text{IrH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2(\mu\text{-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4])\}$ (**5**).

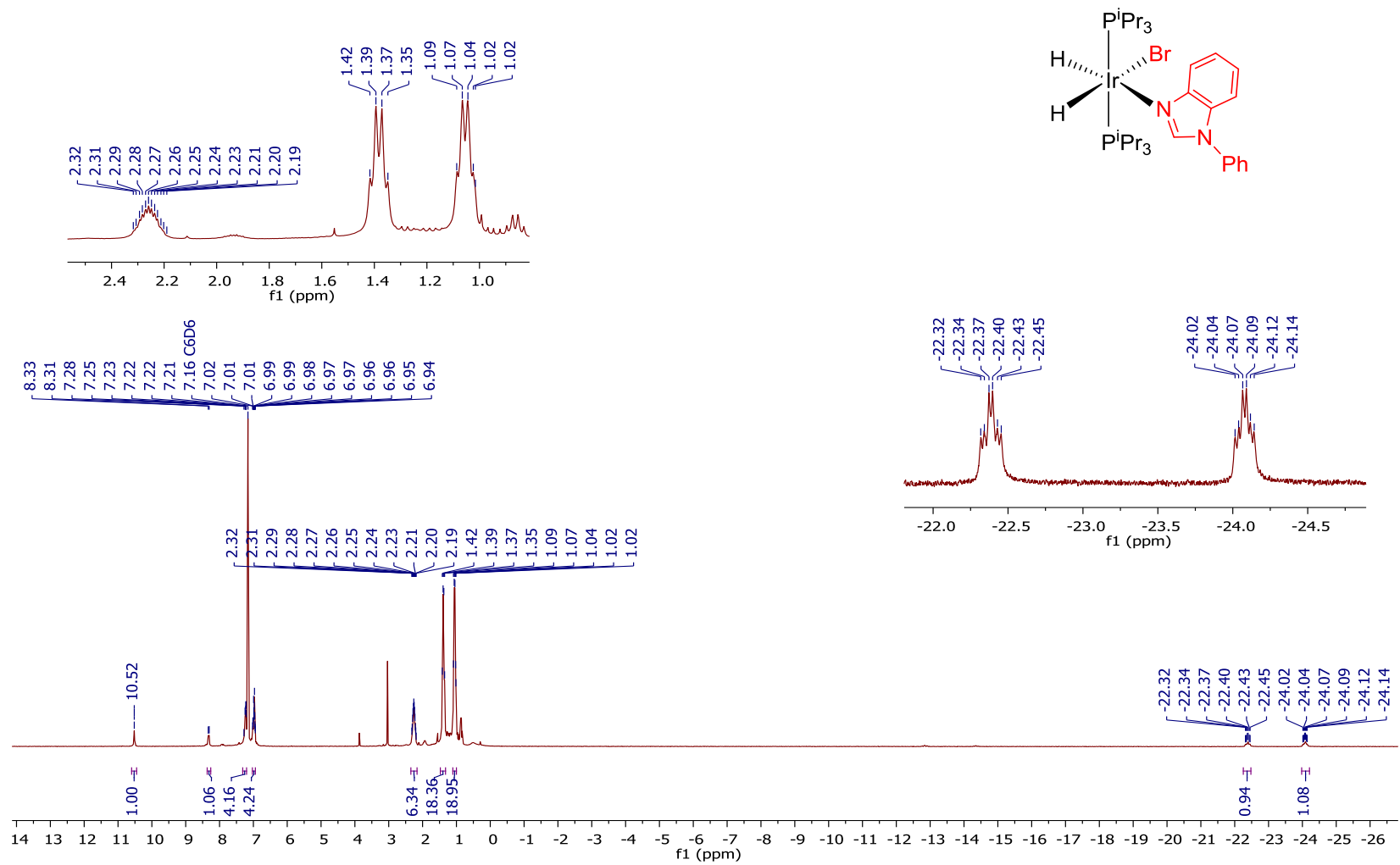


Figura AIII.13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\text{Br}\{\kappa\text{-}N\text{-(HBzImC}_6\text{H}_5)\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ (6).

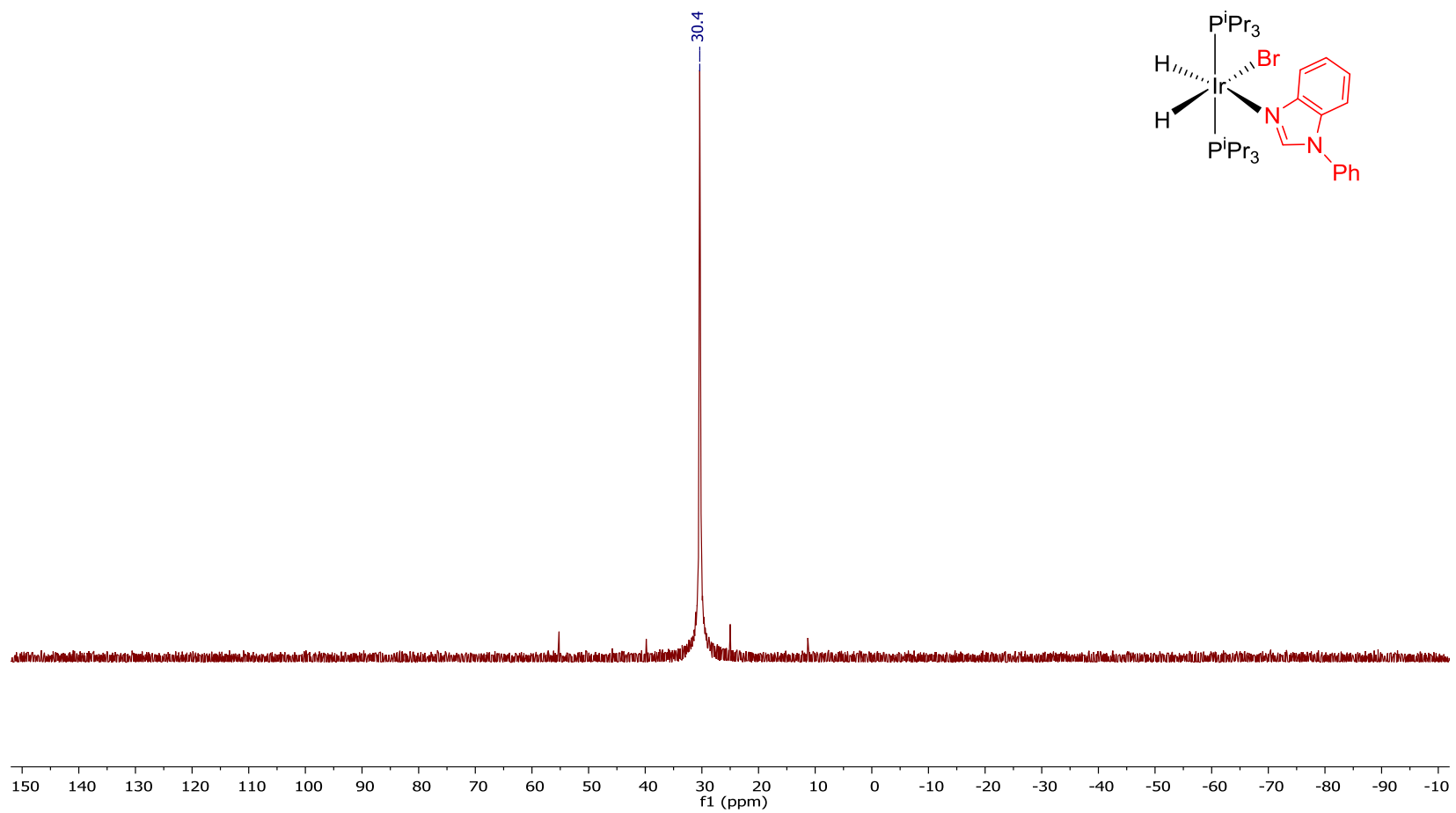


Figura AIII.14. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\text{Br}\{\kappa\text{-}N\text{-(HBzImC}_6\text{H}_5)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**6**).

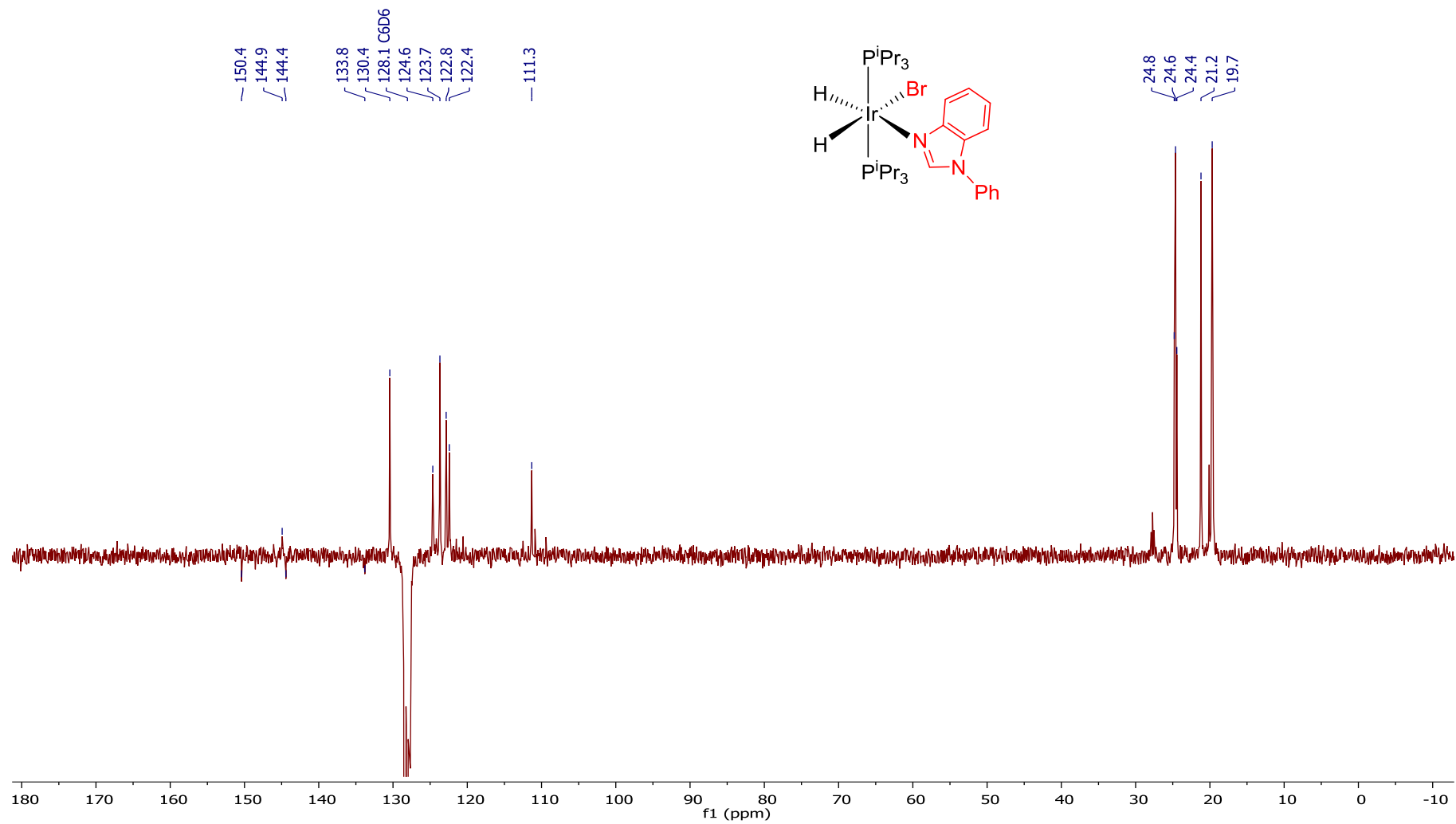


Figura AIII.15. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\text{Br}\{\kappa\text{-}N\text{-(HBzImC}_6\text{H}_5)\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**6**).

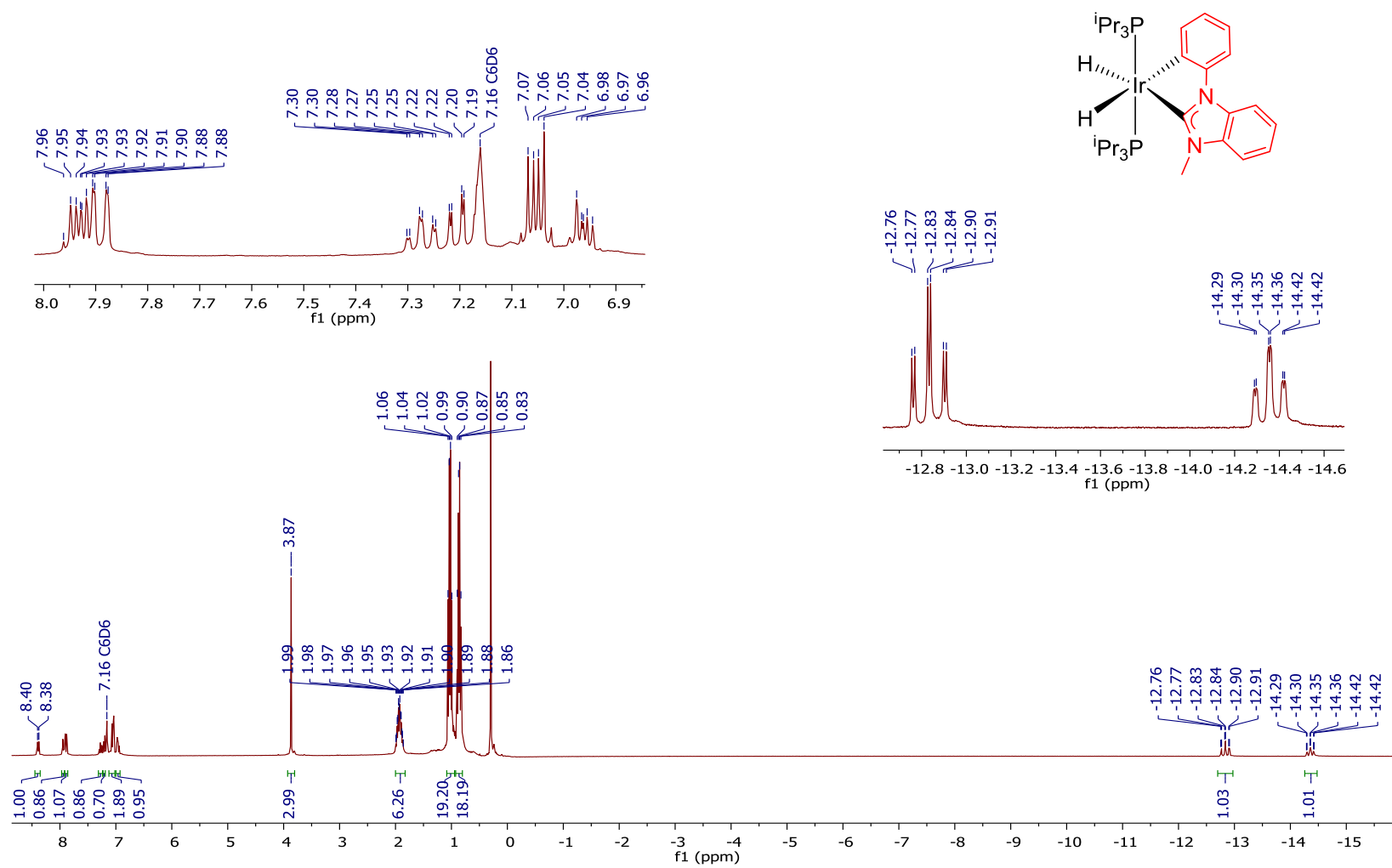


Figura AIII.16. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (7).

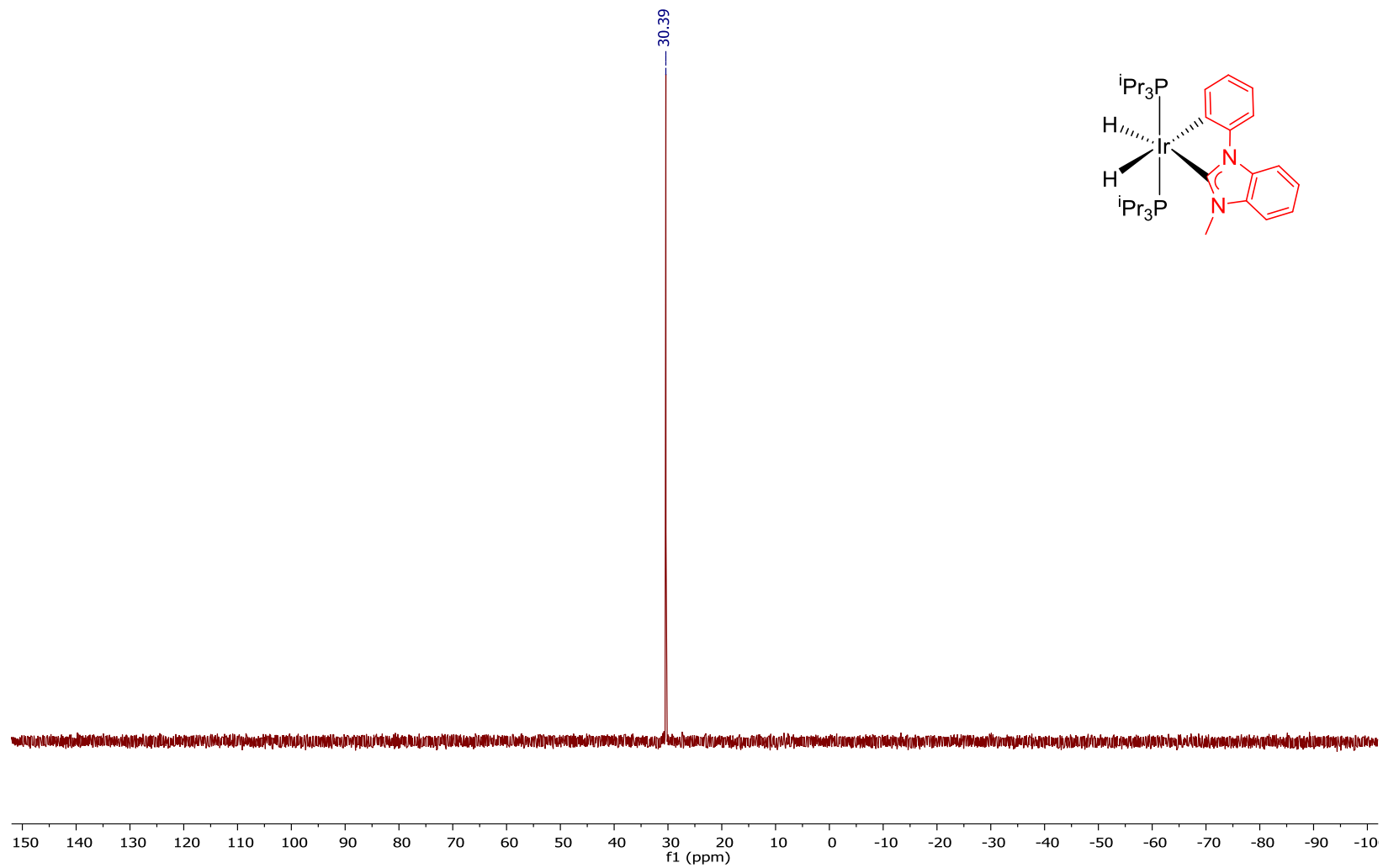


Figura AIII.17. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**).

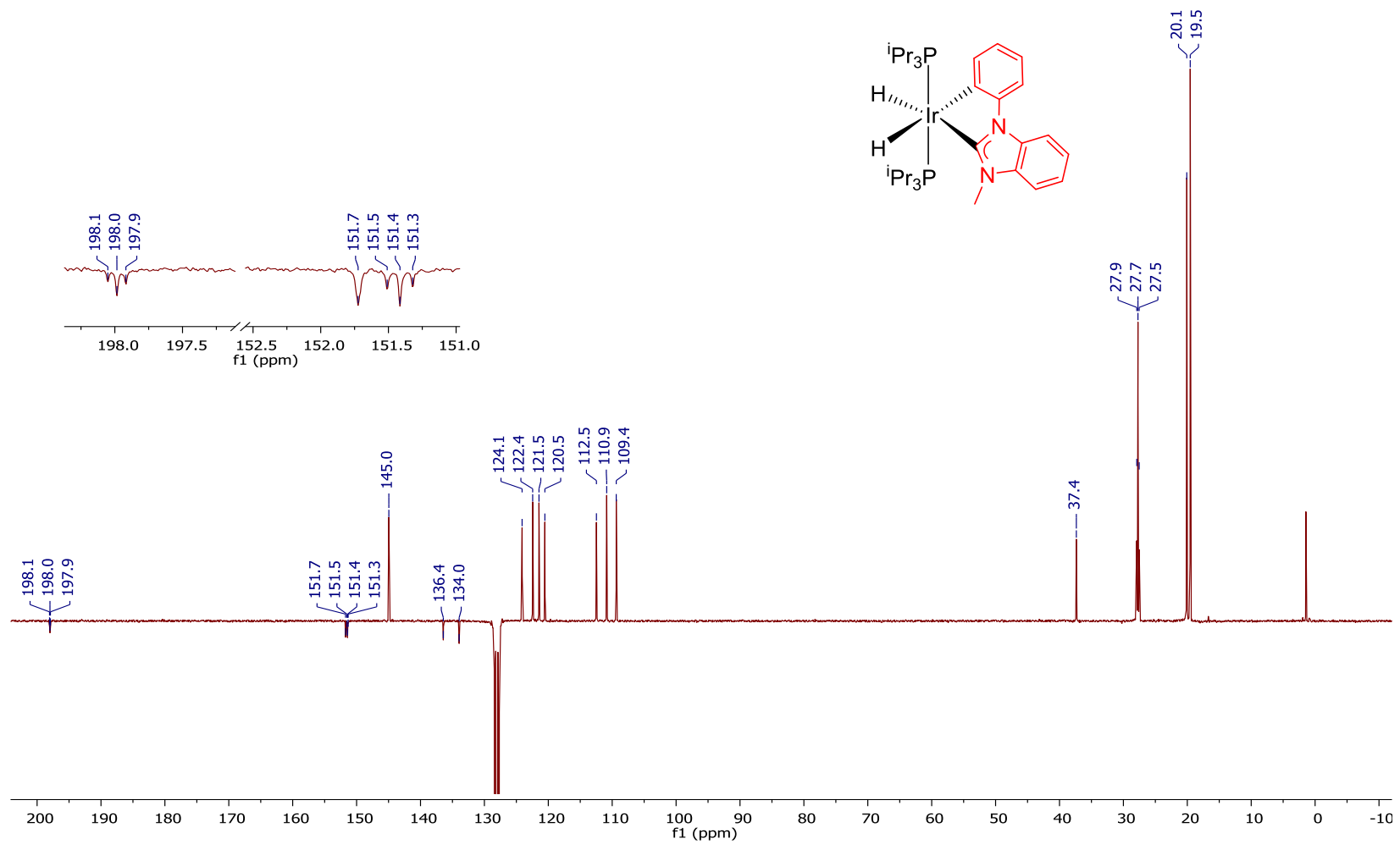


Figura AIII.18. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**).

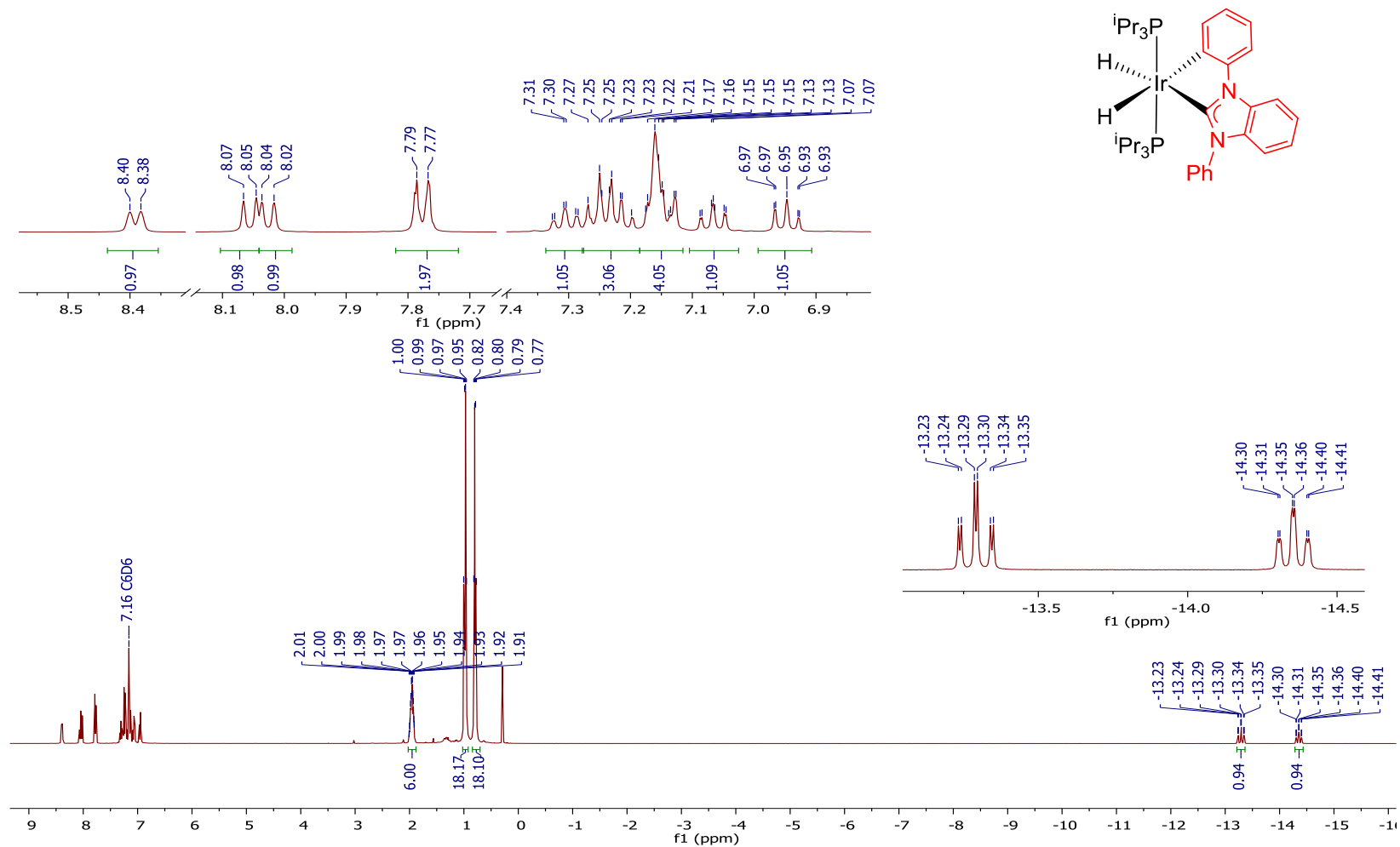


Figura AIII.19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**).

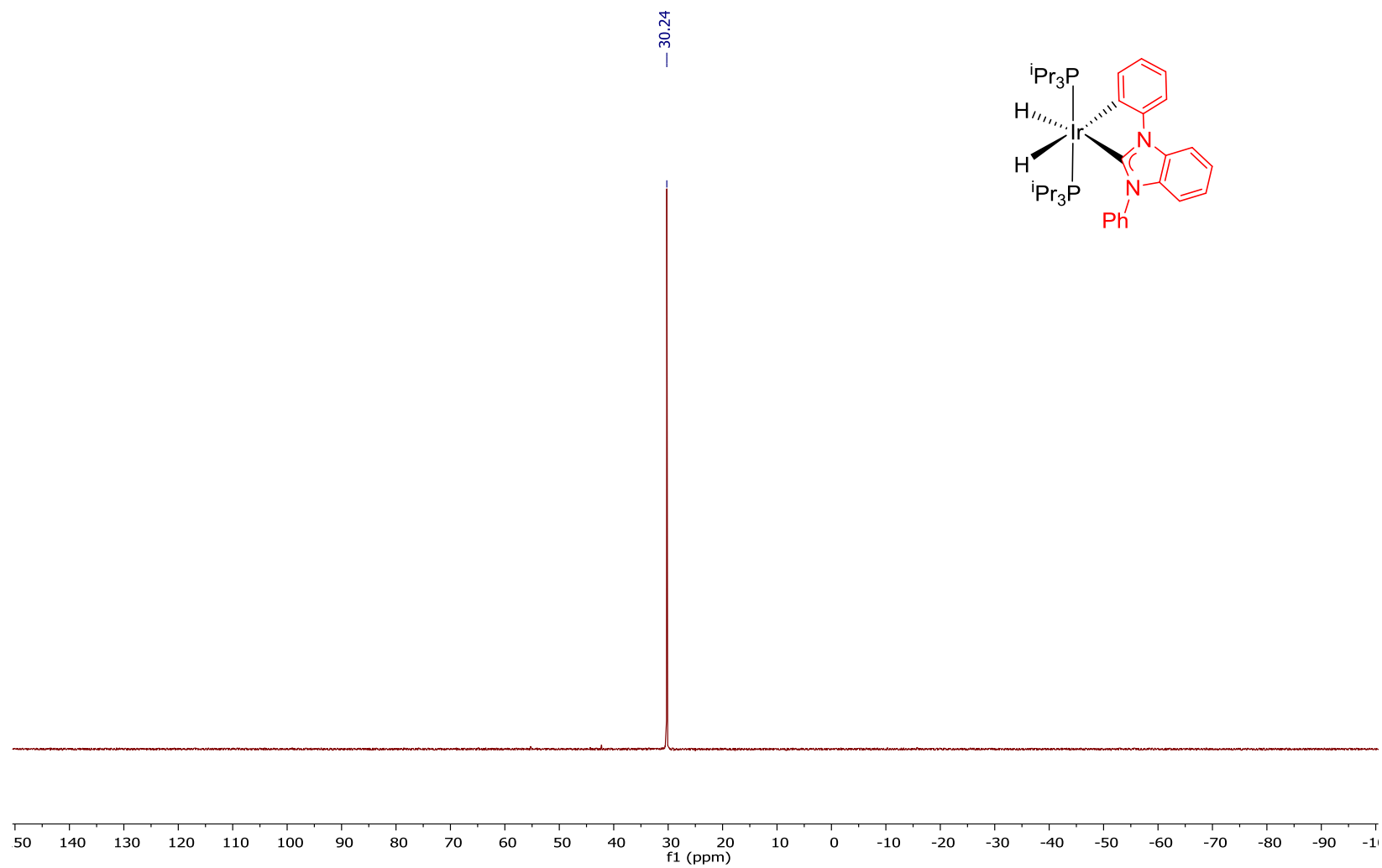


Figura AIII.20. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**).

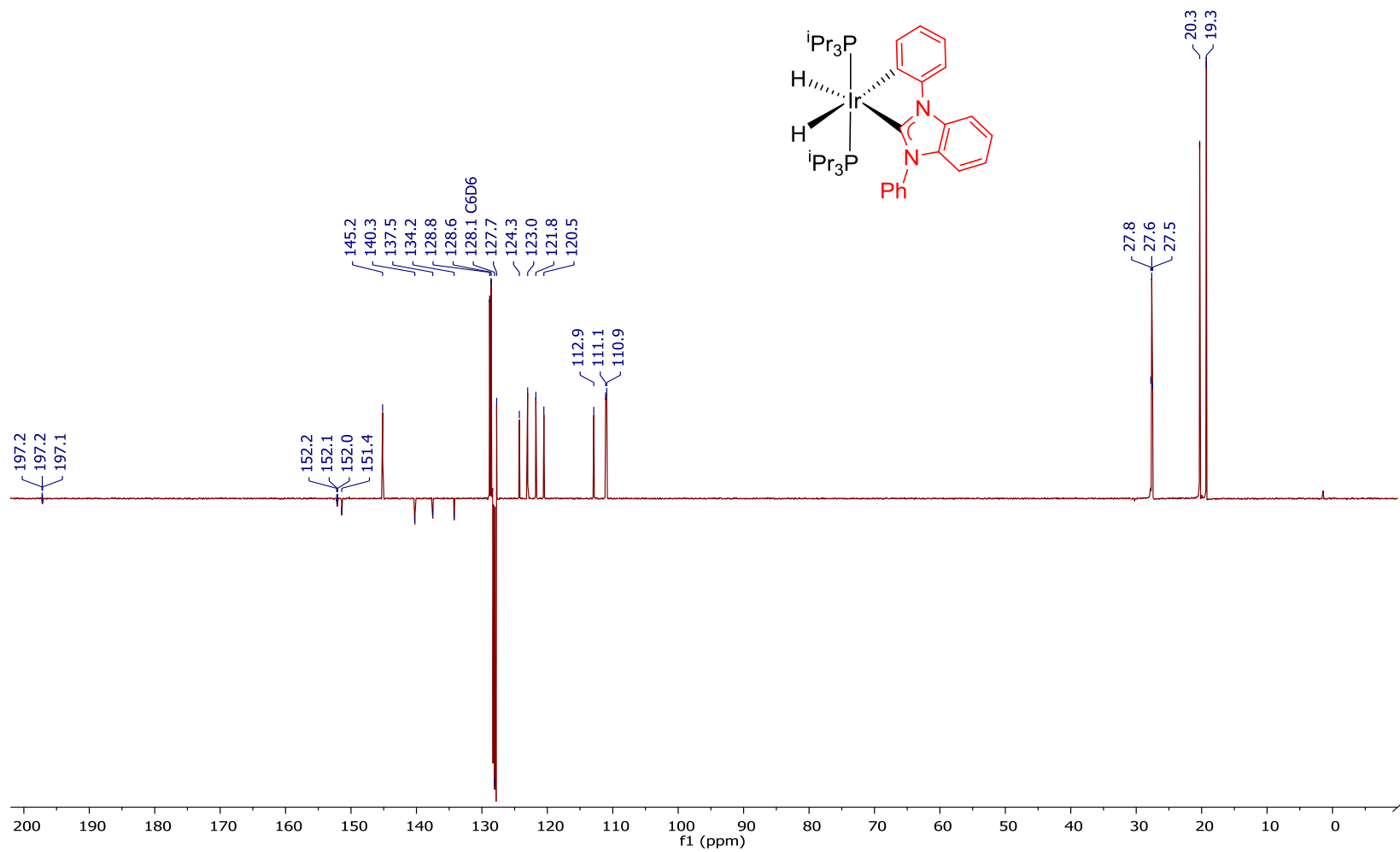


Figura AIII.21. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, C_6D_6) de $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBzImC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**).

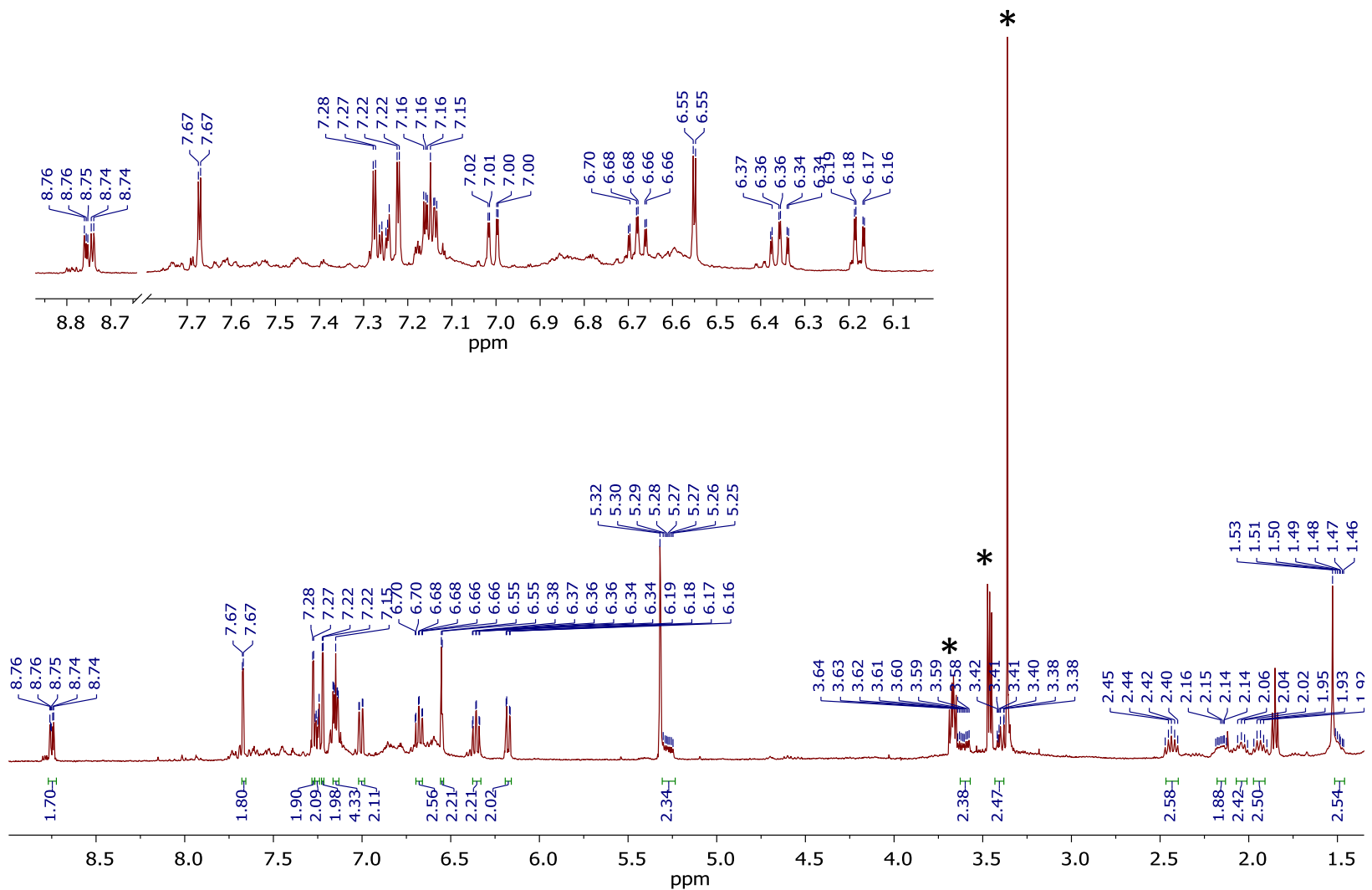


Figura AIII.22. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de [Ir(μ-I){κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}₂ (**10**). * = 2-metoxietanol

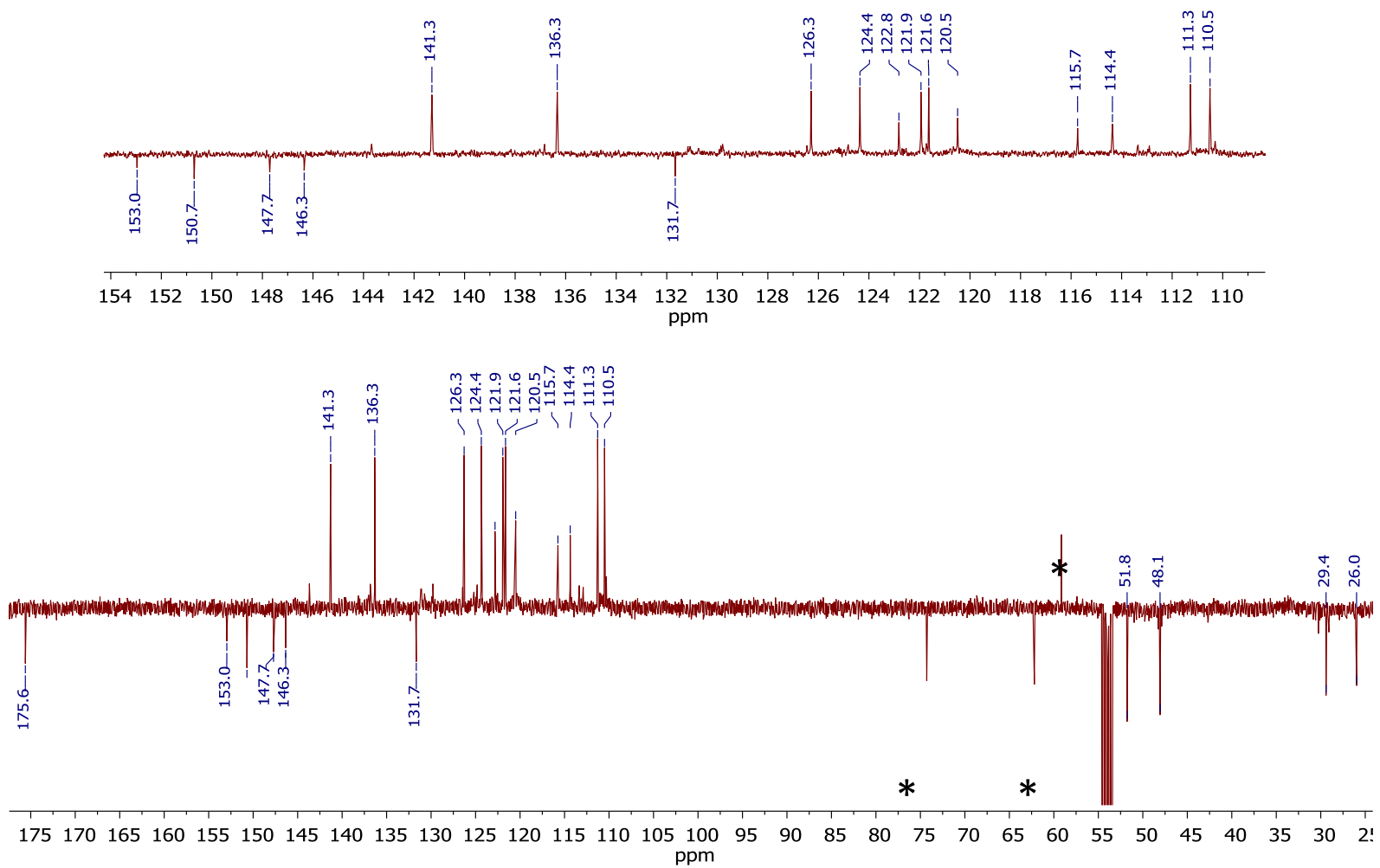


Figura AIII.23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $[\text{Ir}(\mu\text{-I})\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}]_2$ (**10**). * = 2- metoxietanol

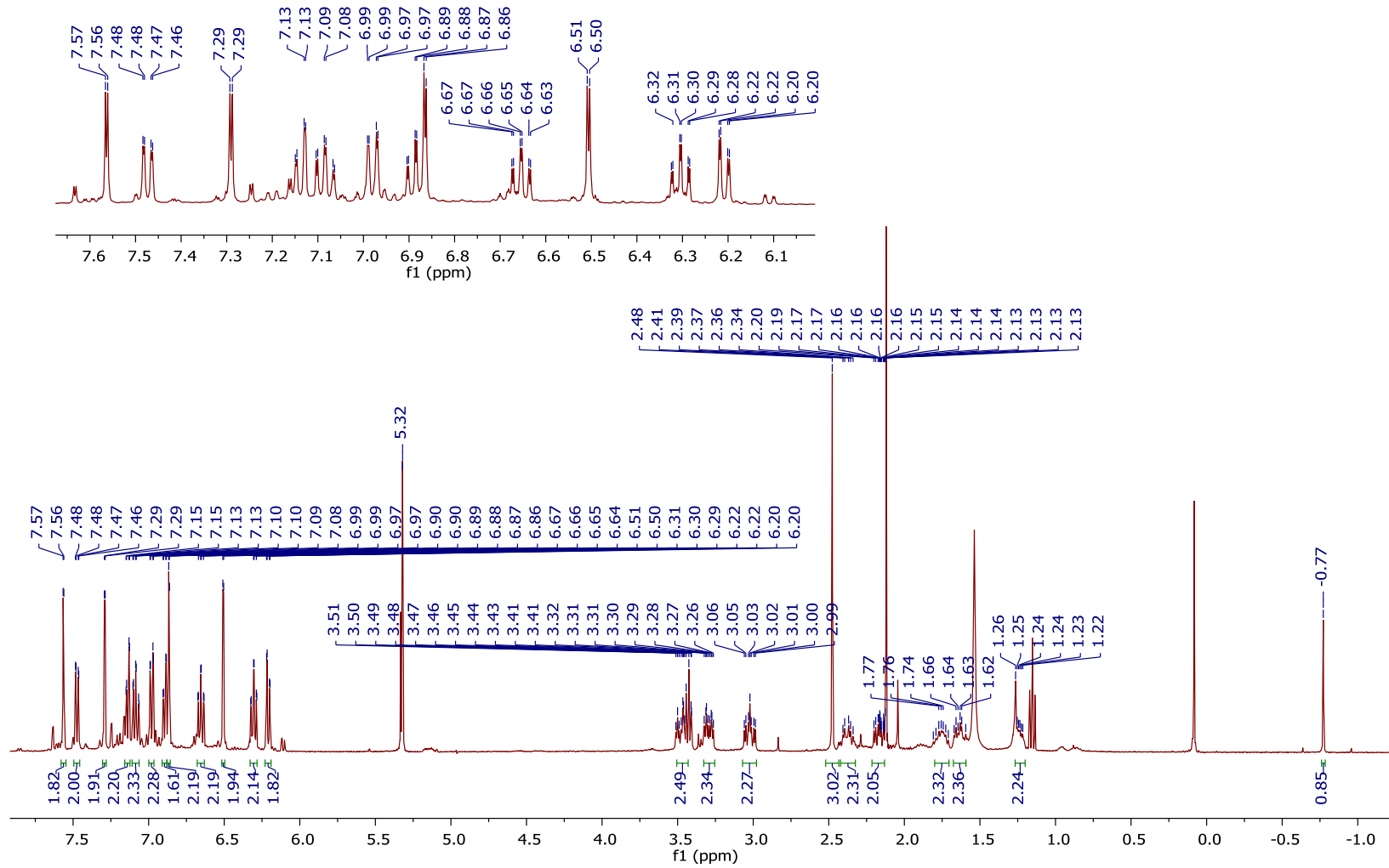


Figura AIII.24. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de [Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}₂(μ-OH)(μ-OMe)} (11).

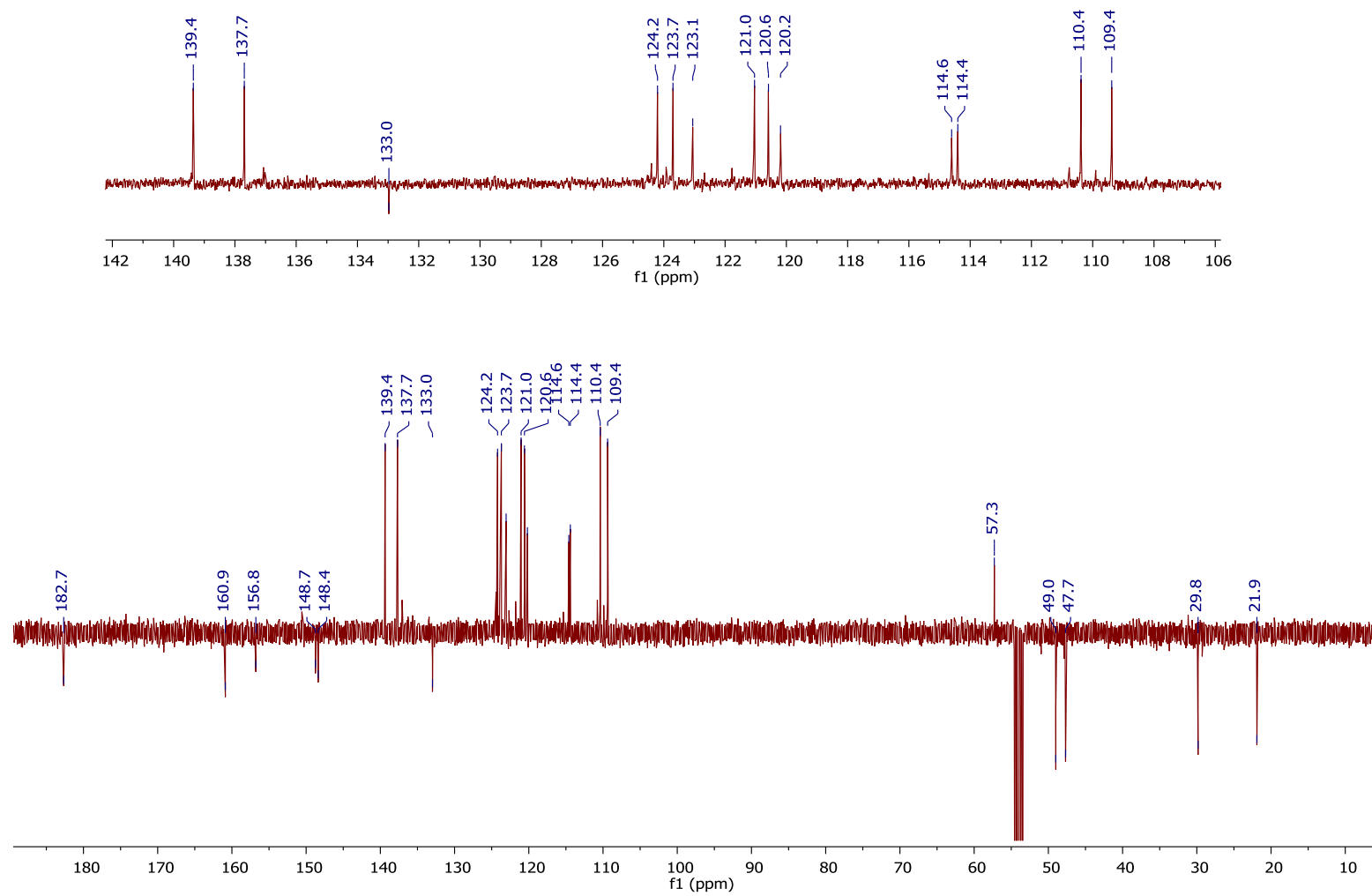


Figura AIII.25. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Im}(\text{CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OMe})]$ (**11**).

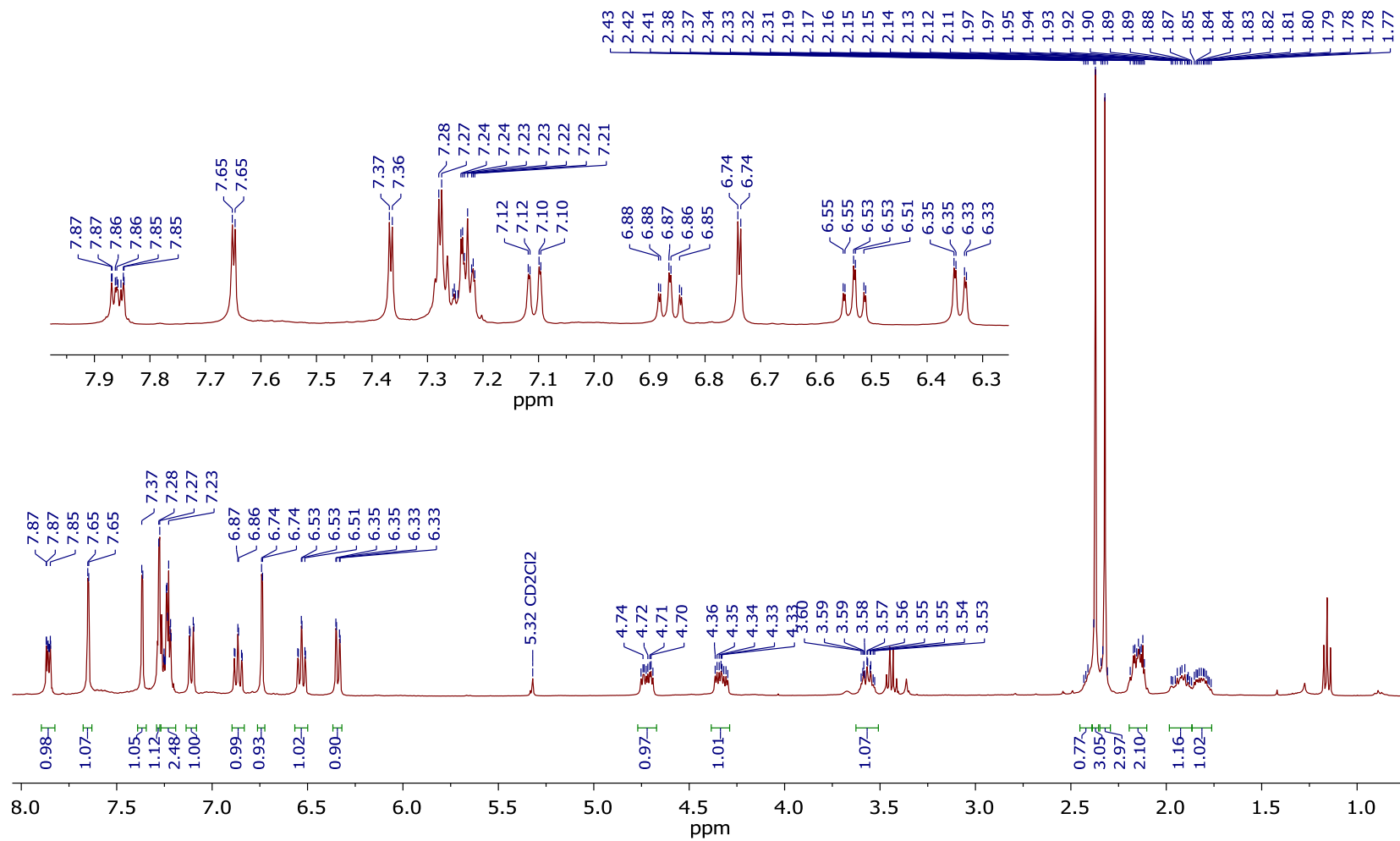


Figura AIII.26. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de [Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}(CH₃CN)₂][OTf] (12).

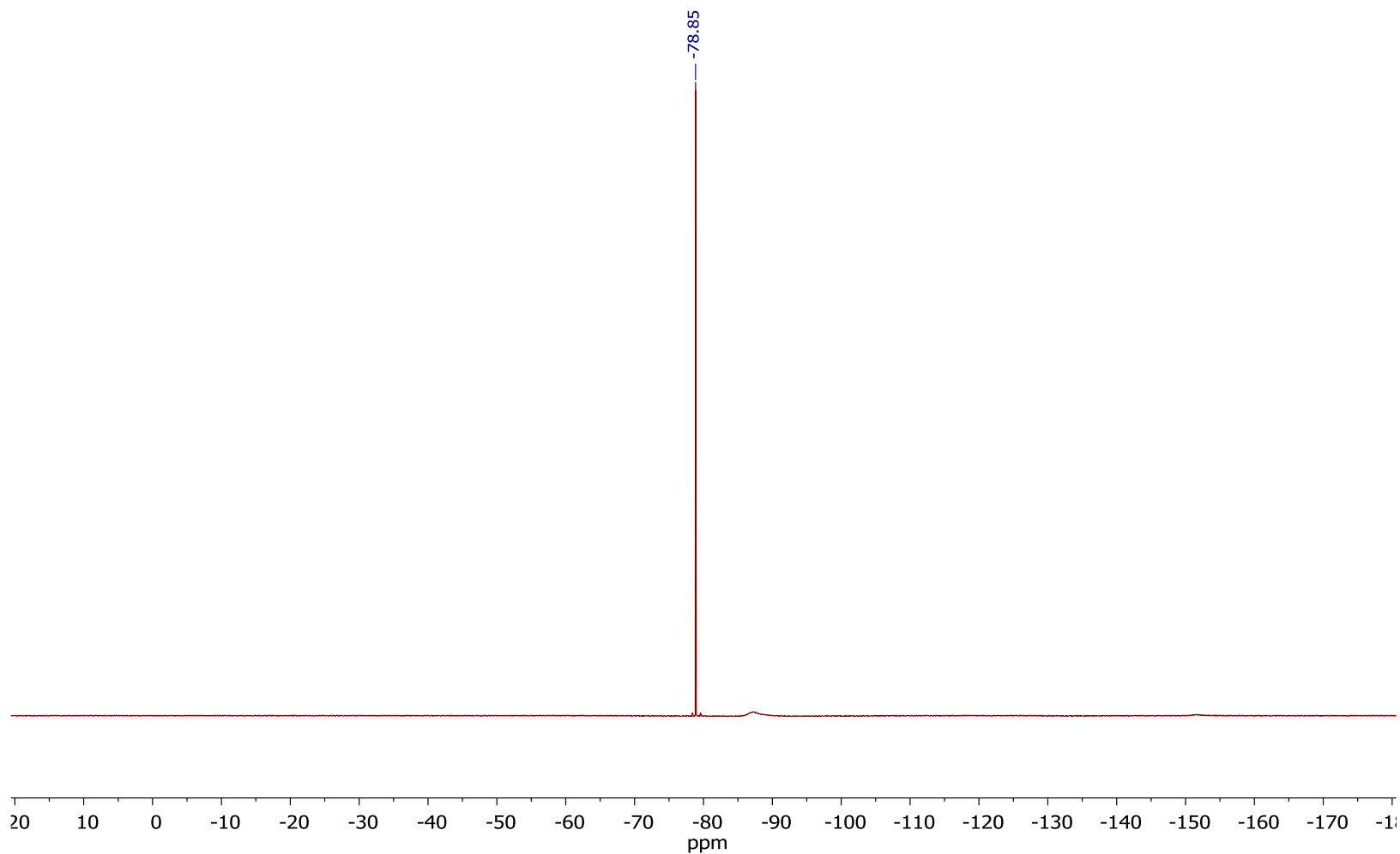


Figura AIII.27. Espectro de RMN de ^{19}F (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4\text{]}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}][\text{OTf}]$ (**12**).

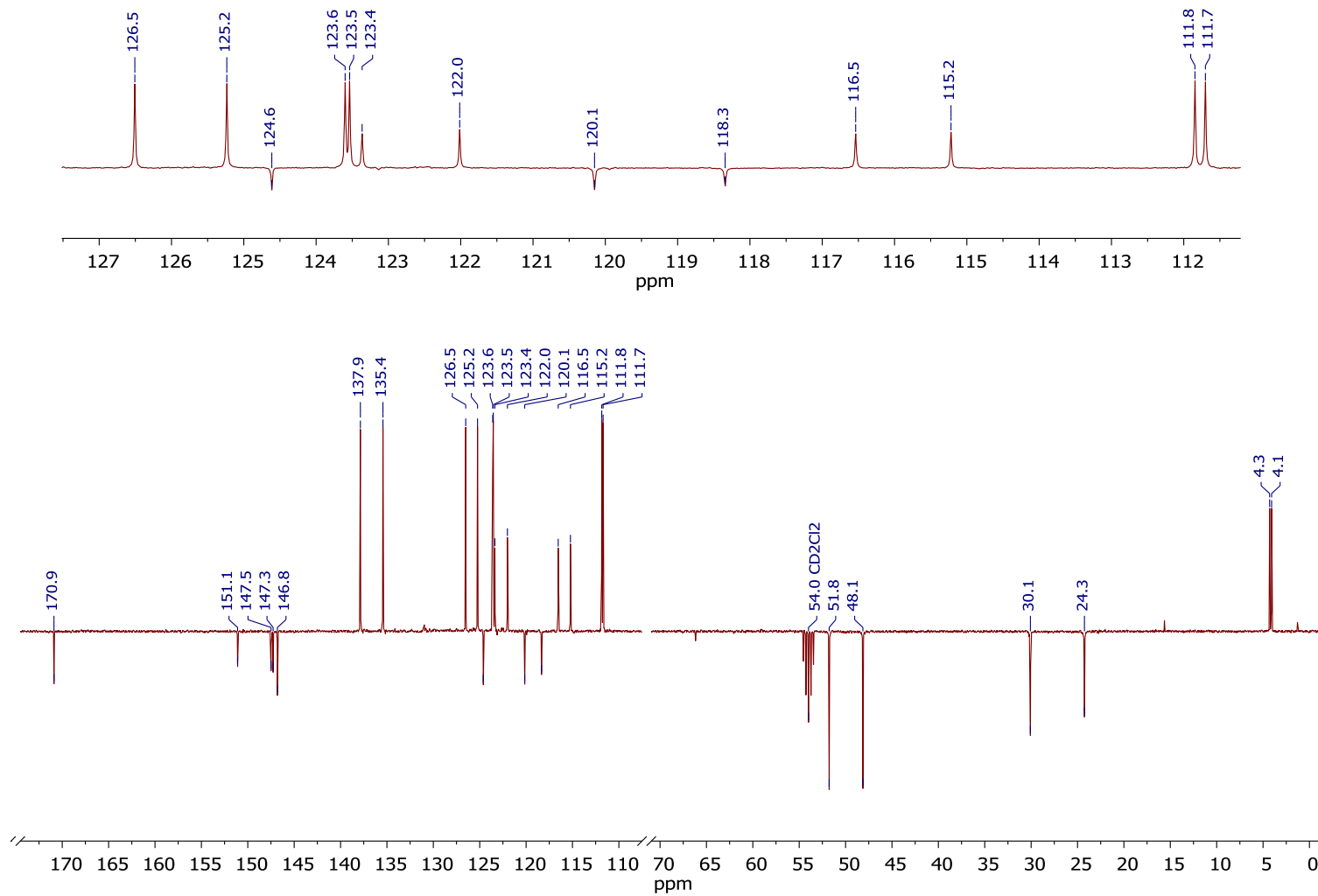


Figura AIII.28. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $[\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$ (**12**).

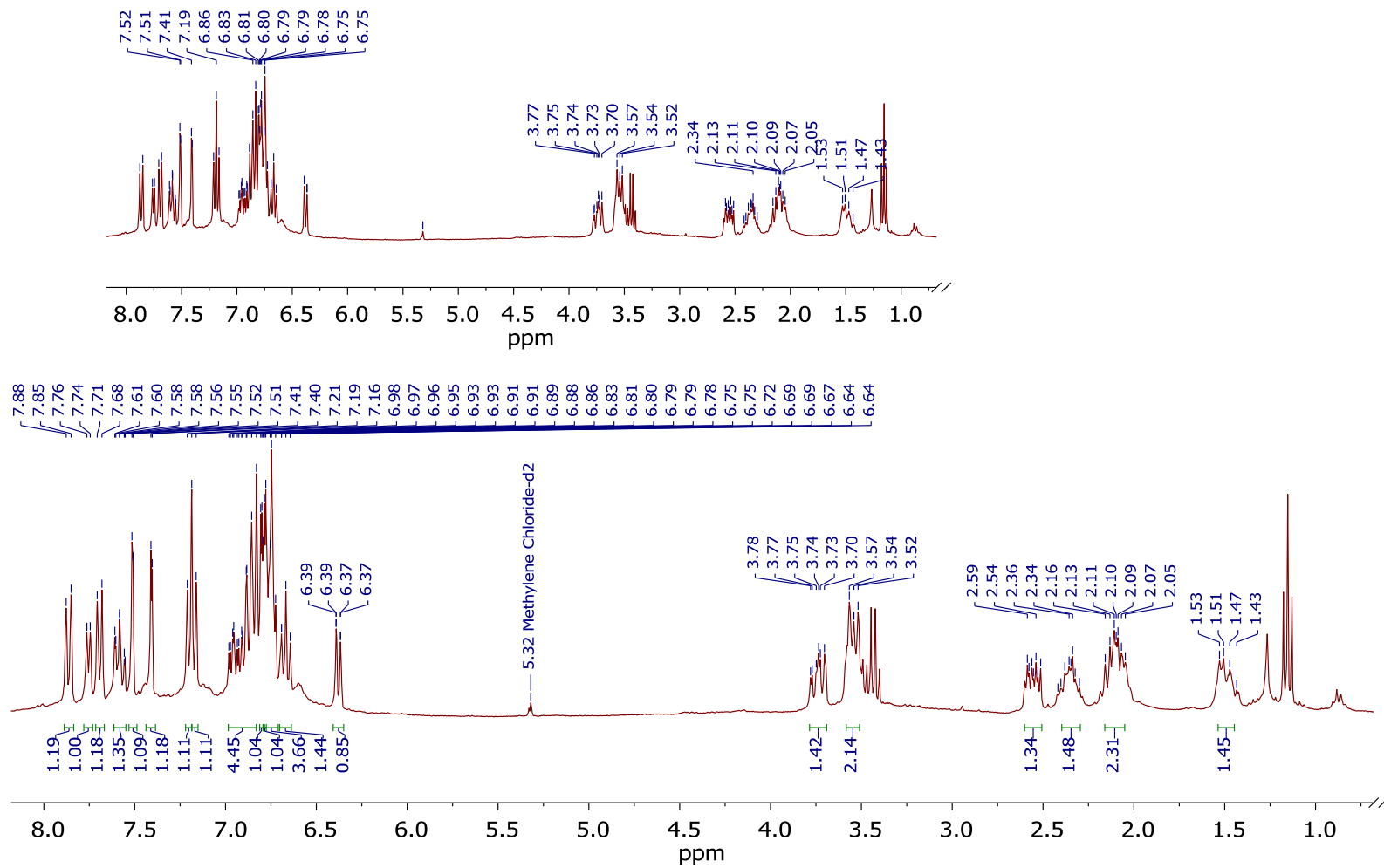


Figura AIII.29. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}{κ²-C,N-[C₆H₄-py]} (13).

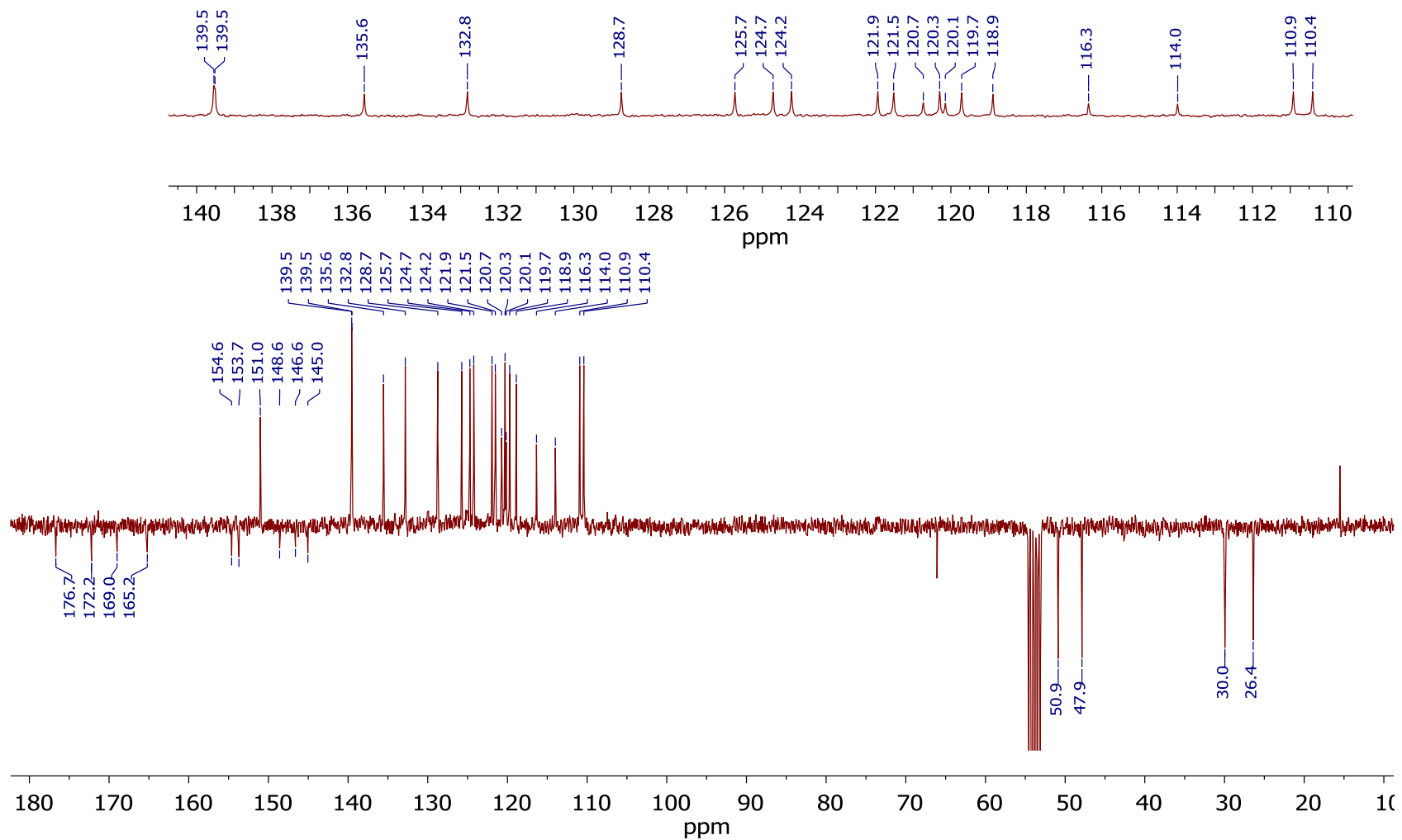


Figura AIII.30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-py]}\}$ (**13**).

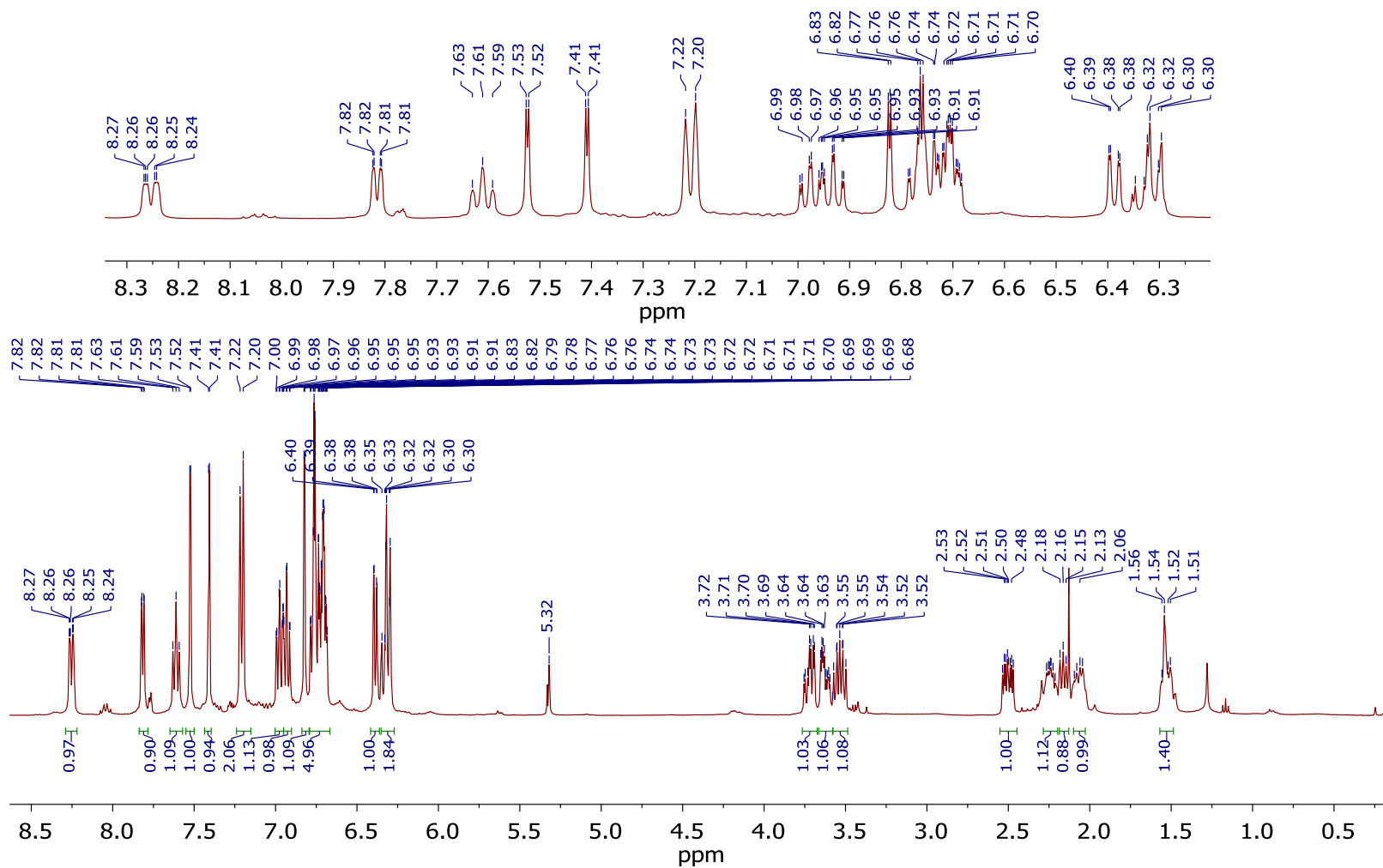


Figura AIII.31. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}{κ²-C,N-[C₆H₂F₂-py]} (14).

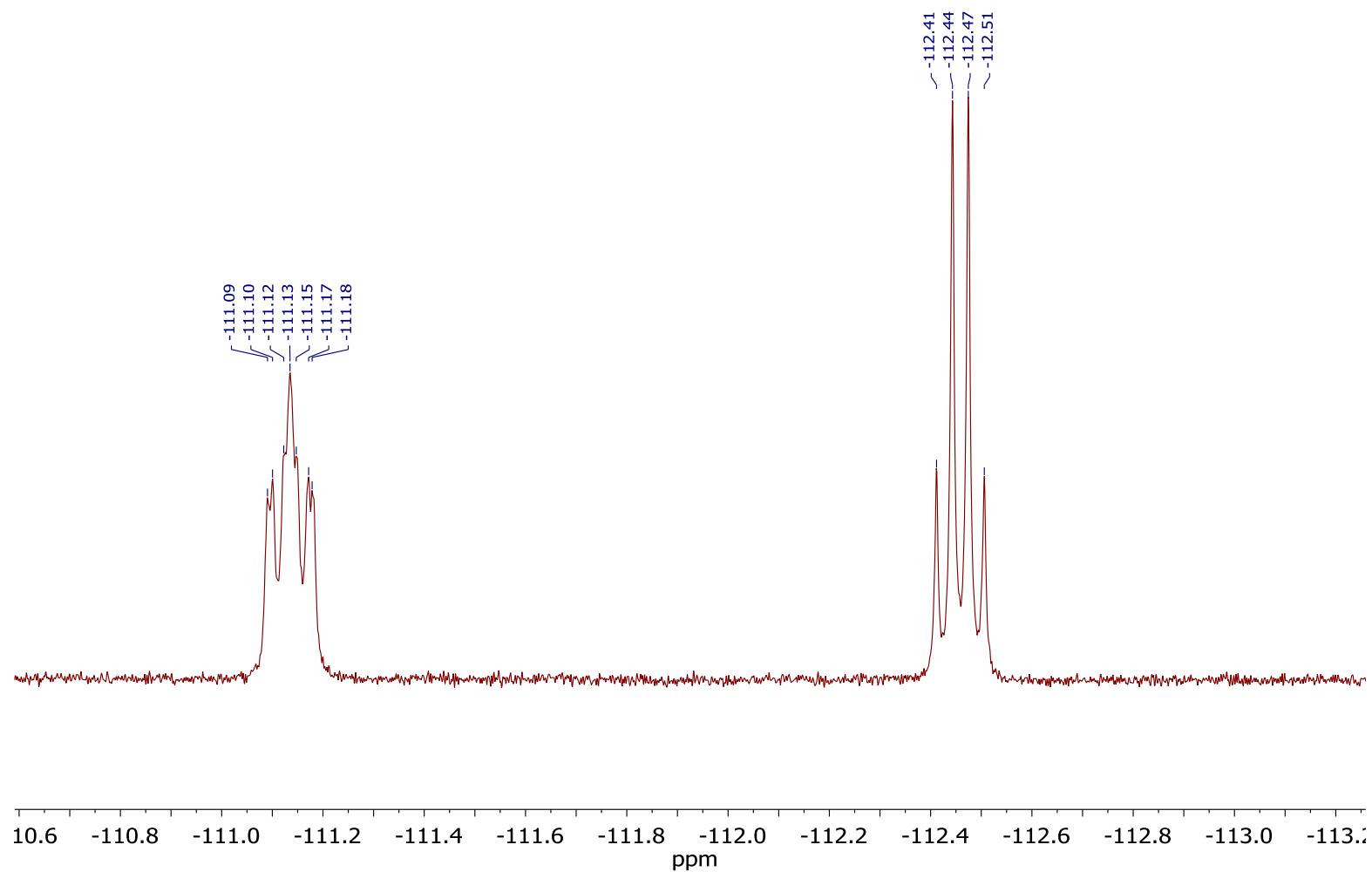


Figura AIII.32. Espectro de RMN de ^{19}F (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py]}\}$ (**14**).

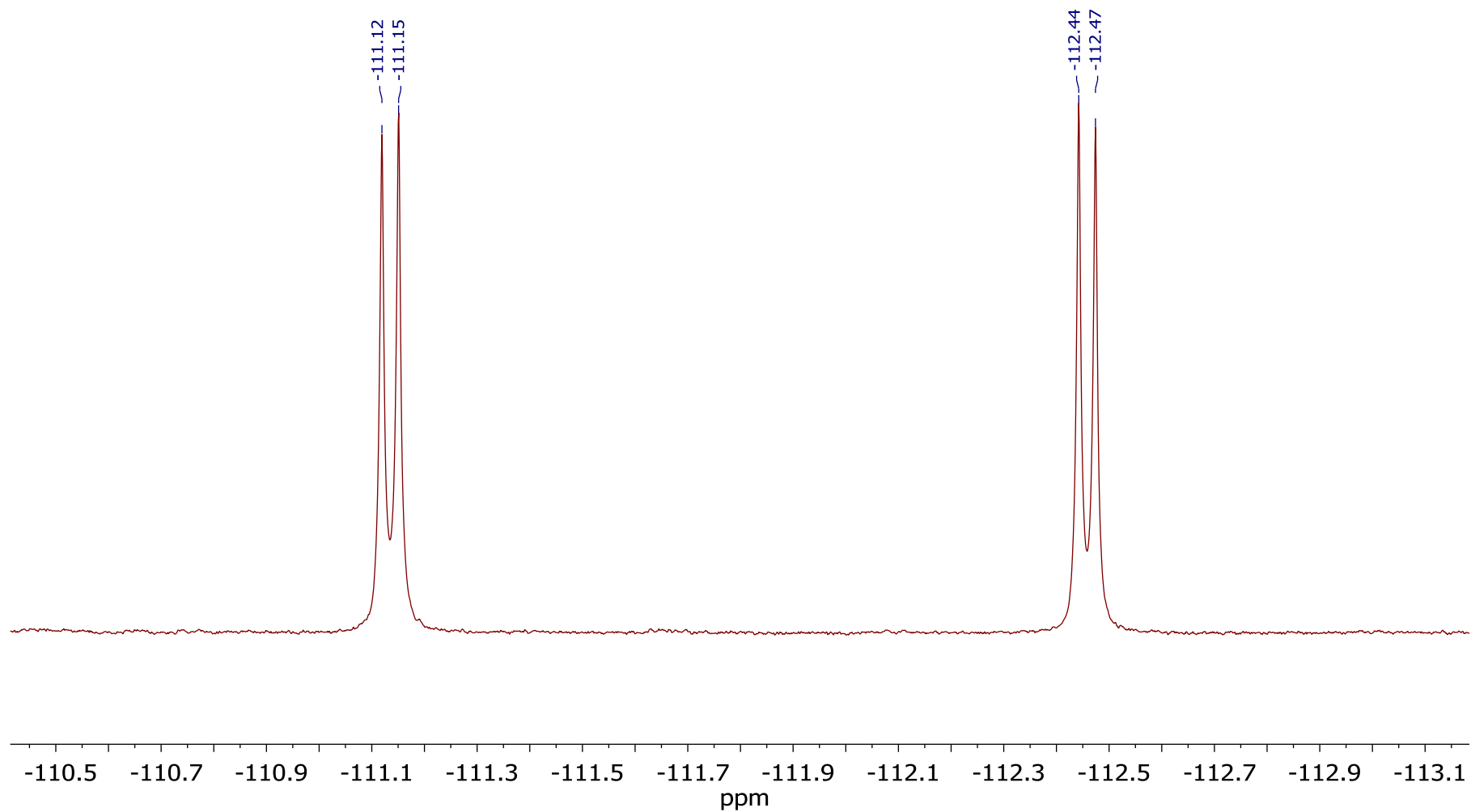


Figura AIII.33. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py]}\}$ (**14**).

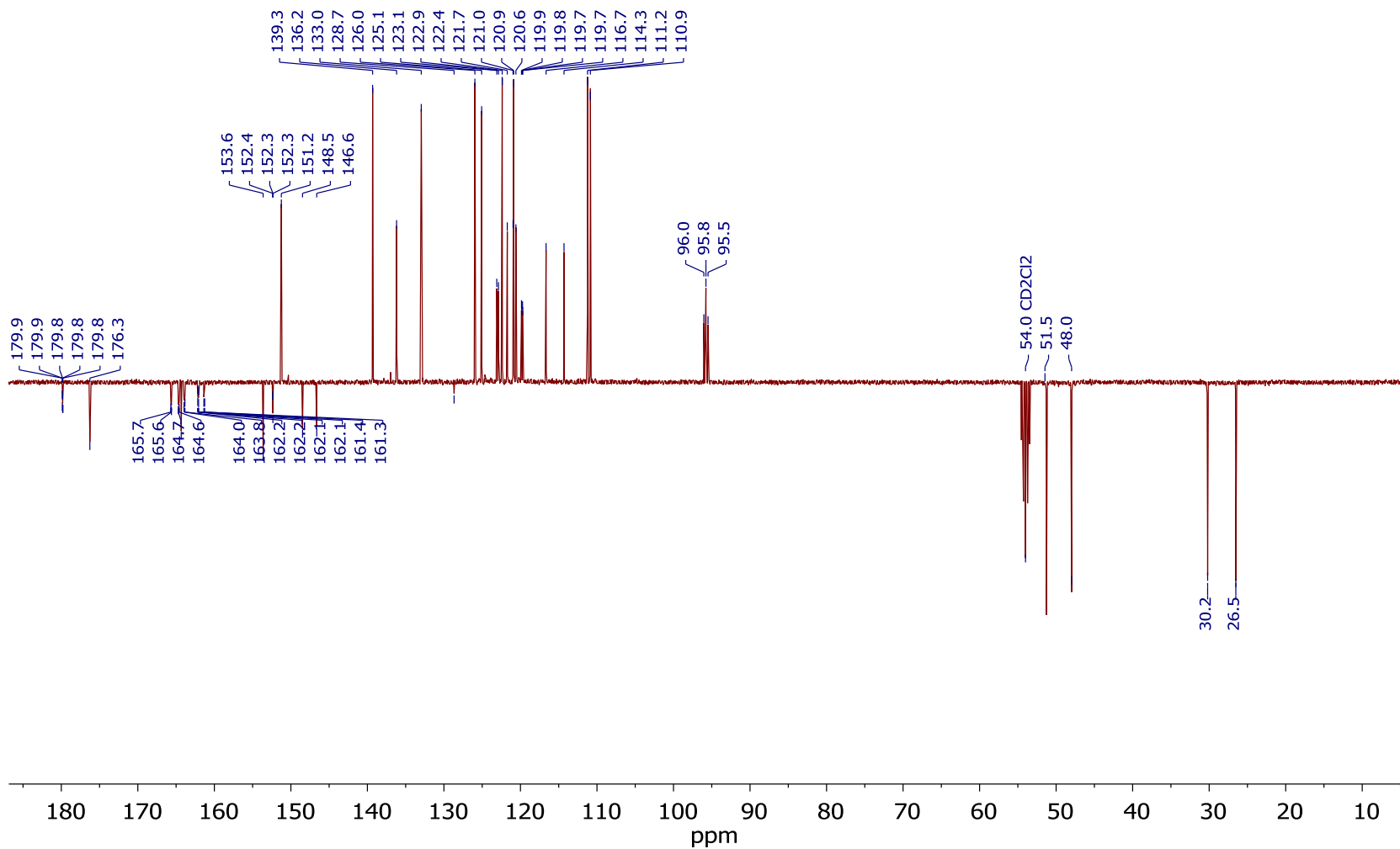


Figura AIII.34. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py}]\}$ (**14**).

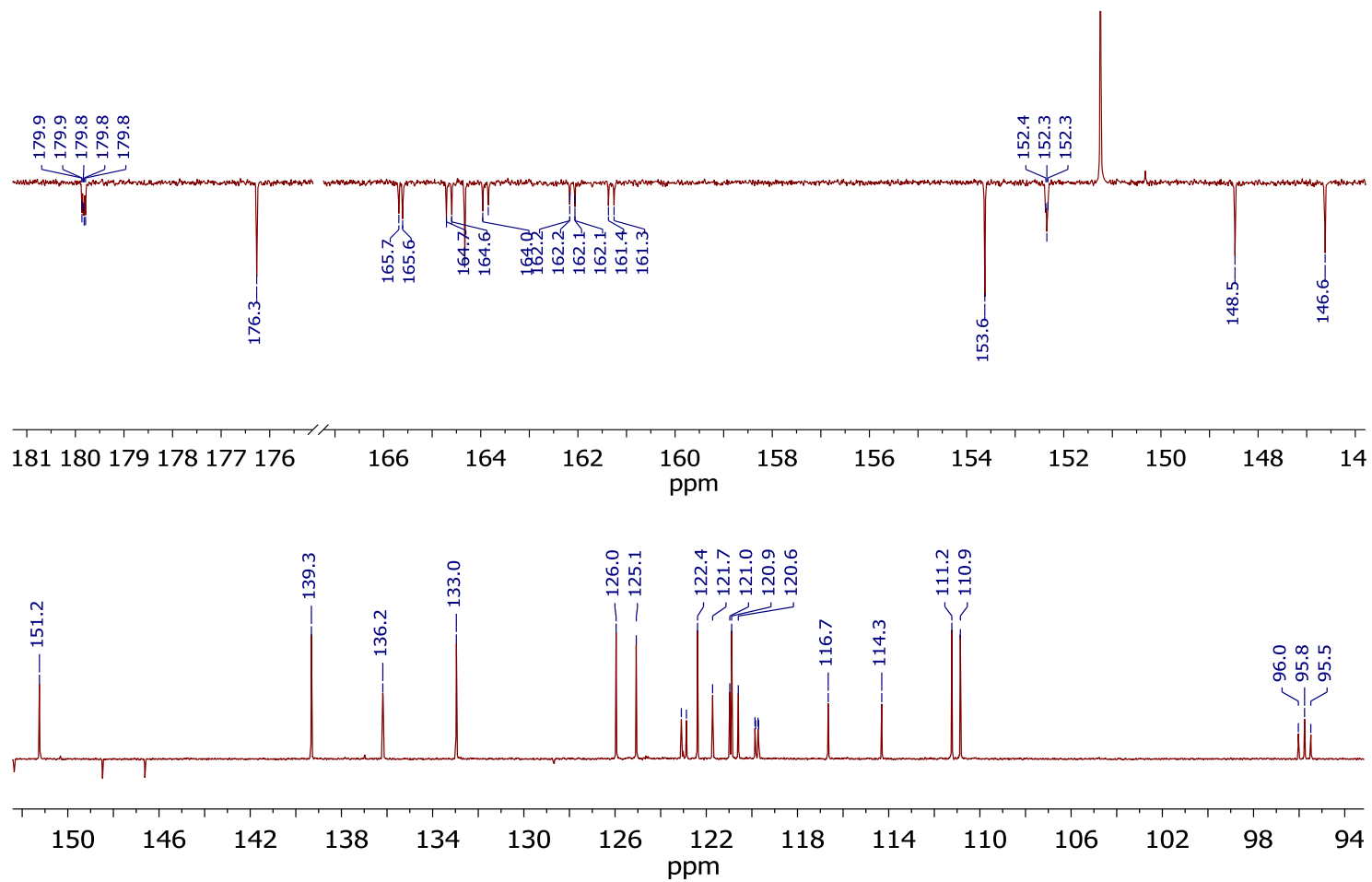


Figura AIII.35. Región aromática del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-py]}\}$ (14).

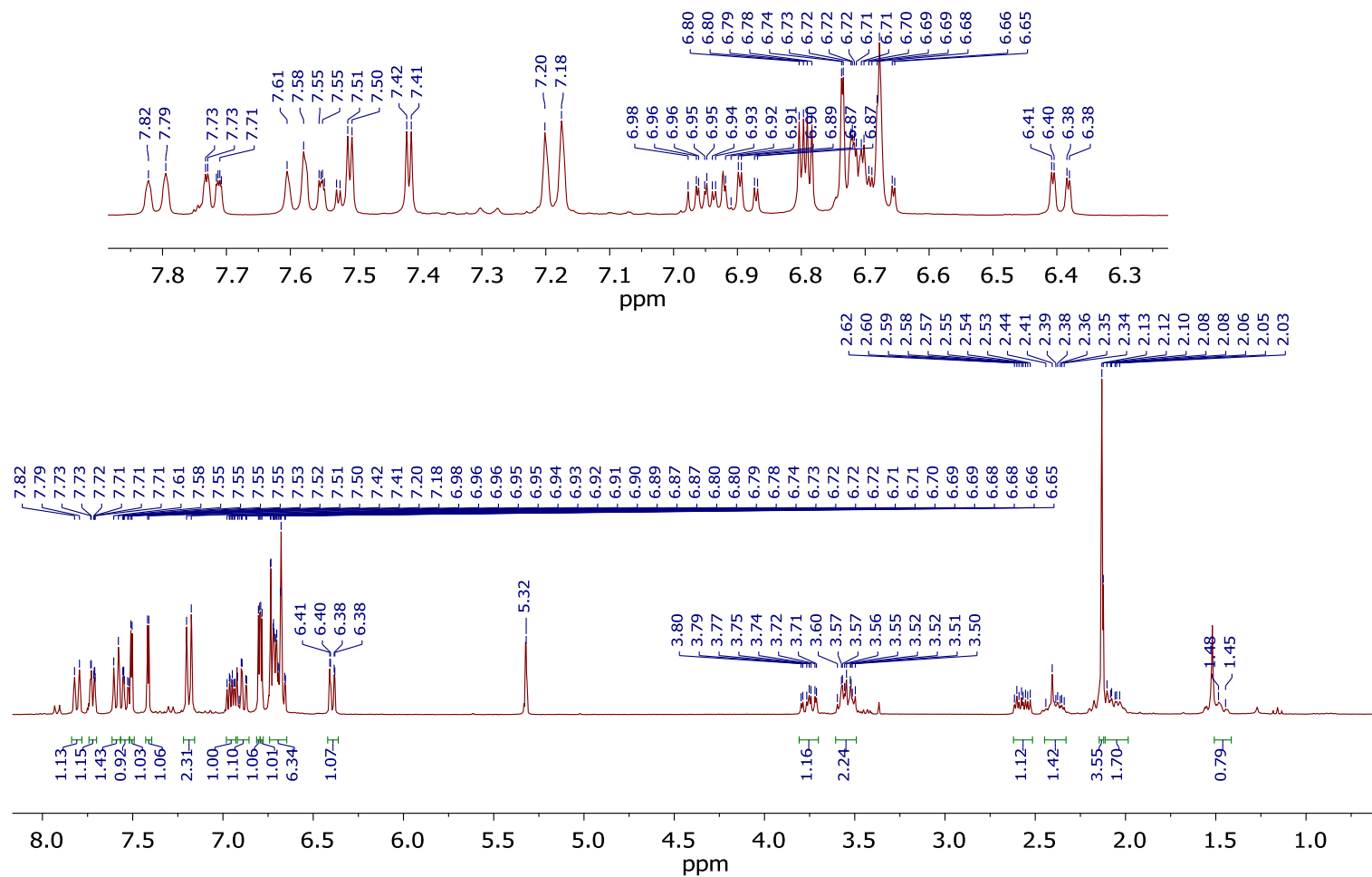


Figura AIII.36. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}{κ²-[C,N-C₆H₃Me-py]} (15).

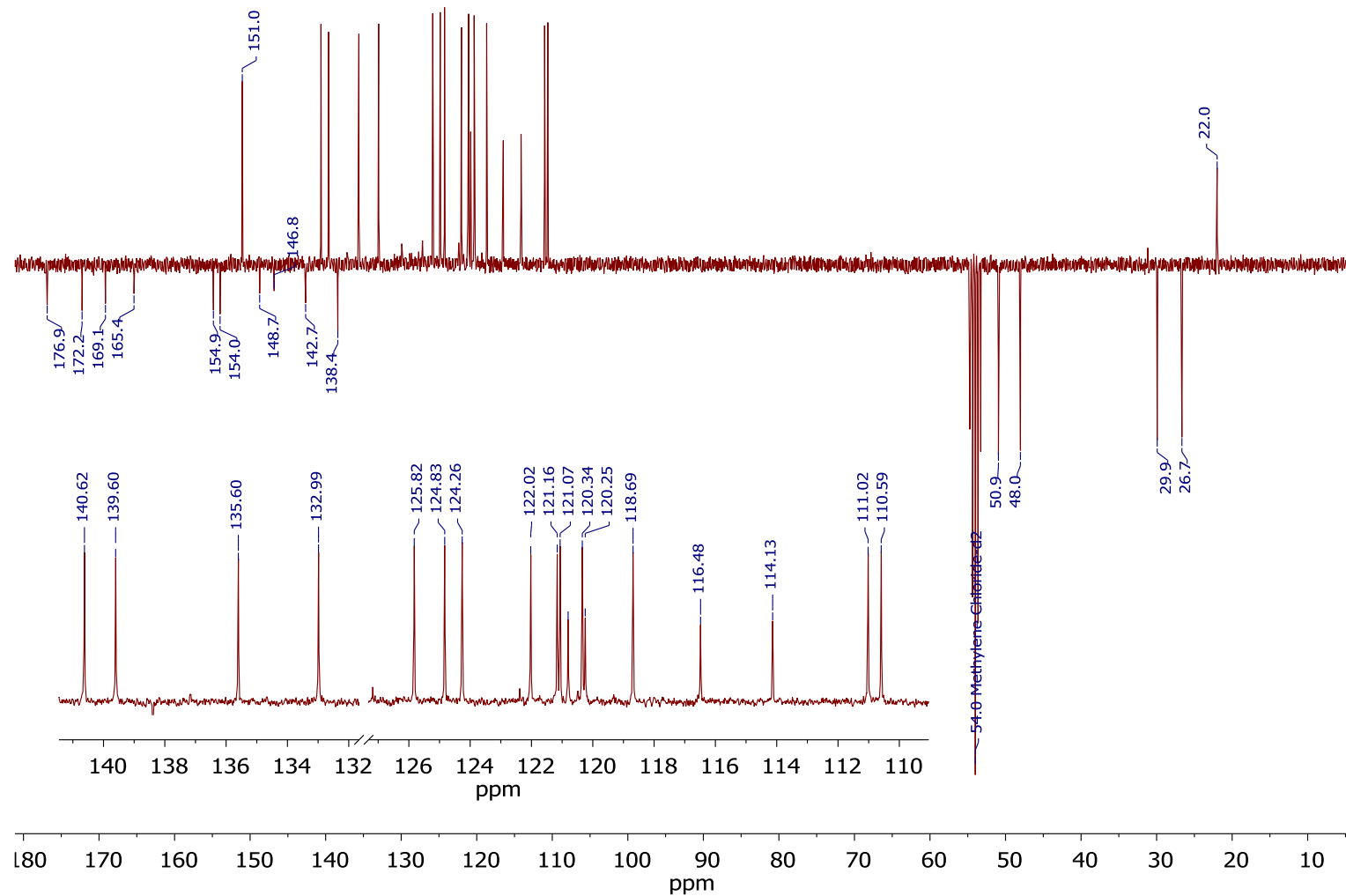


Figura AIII.37. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2)_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-[C,N-C}_6\text{H}_3\text{Me-py]}\}$ (15).

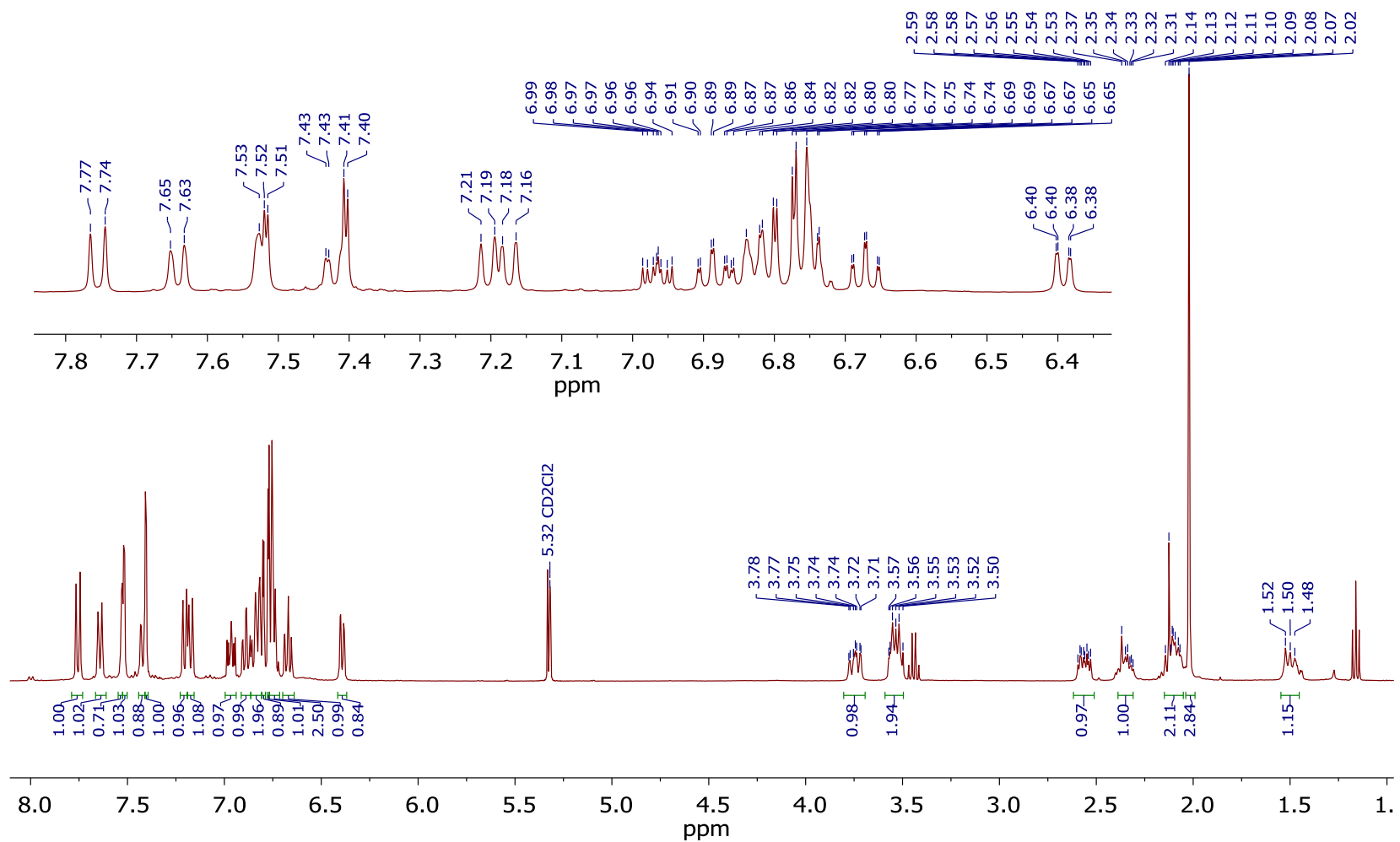


Figura AIII.38. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de Ir{κ⁴-C,C,C,C-[C₆H₄Im(CH₂)₄ImC₆H₄]}{κ²-C,N-[C₆H₄-Mepy]} (16).

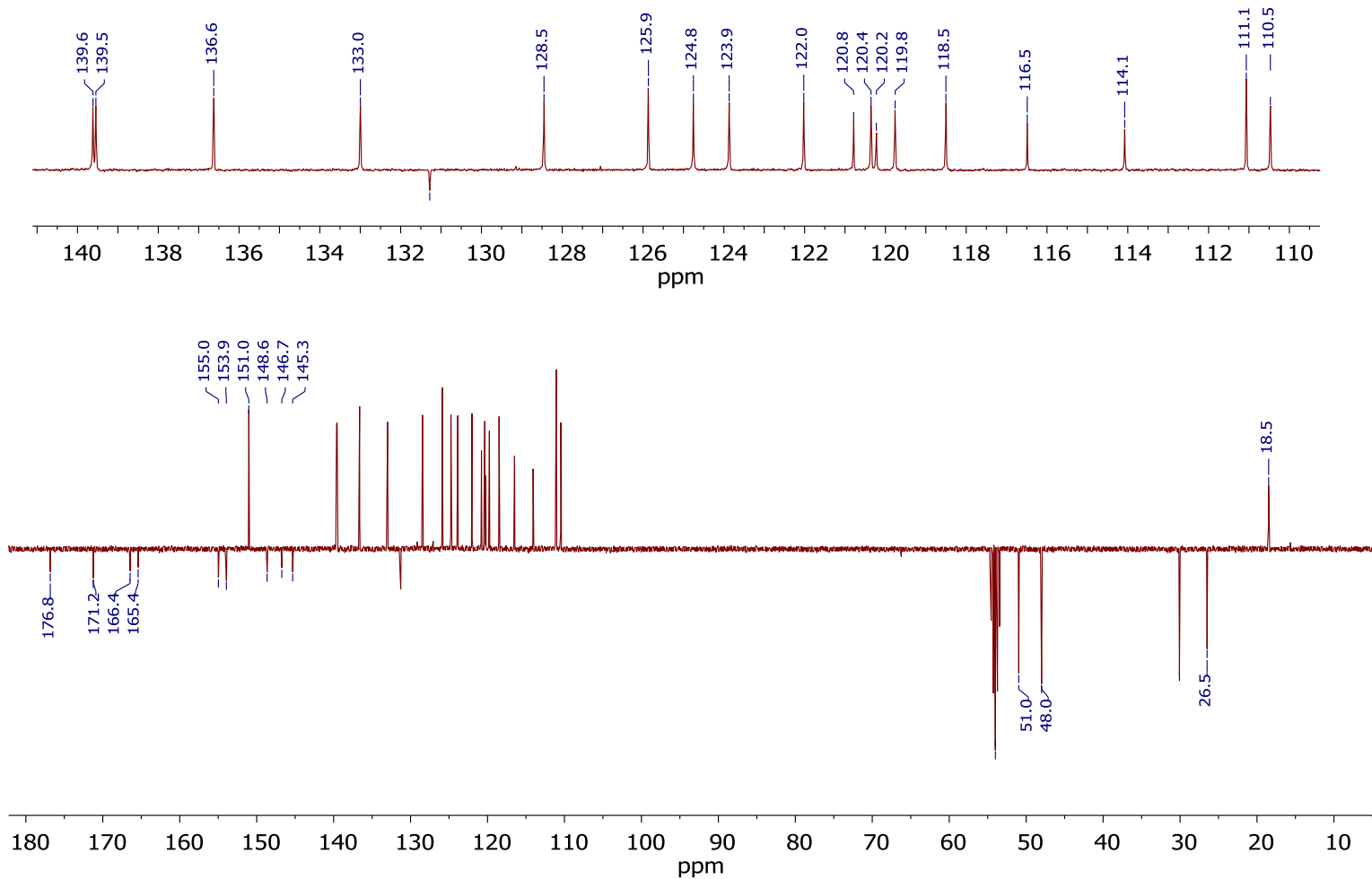


Figura AIII.39. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de $\text{Ir}\{\kappa^4\text{-C,C,C,C-[C}_6\text{H}_4\text{Im(CH}_2\text{)}_4\text{ImC}_6\text{H}_4]\}\{\kappa^2\text{-C,N-[C}_6\text{H}_4\text{-Mepy]}\}$ (**16**).