

Adrián Úrbez Palacios Laganga

Reacciones de activación de
enlaces H-H, C-H y C-C
promovidas por complejos de
osmio e iridio

Director/es

Oñate Rodríguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

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

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Tesis Doctoral

REACCIONES DE ACTIVACIÓN DE ENLACES H-H,
C-H Y C-C PROMOVIDAS POR COMPLEJOS DE
OSMIO E IRIDIO

Autor

Adrián Úrbez Palacios Laganga

Director/es

Oñate Rodríguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2018



**Universidad
Zaragoza**

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**REACCIONES DE ACTIVACIÓN DE ENLACES
H-H, C-H y C-C PROMOVIDAS POR COMPLEJOS
DE OSMIO E IRIDIO**

Memoria presentada para acceder al título de Doctor por el Licenciado

Adrián Úrbez Palacios Laganga

Zaragoza, 2018

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

Enrique Oñate Rodríguez, Científico Titular de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria titulada: “Reacciones de activación de enlaces H-H, C-H y C-C promovidas por complejos de osmio e iridio” 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, a 25 de septiembre de 2018

Fdo. Dr Enrique Oñate Rodríguez

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas Rodrigo

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

Osmium(II)–Bis(dihydrogen) Complexes Containing C_{aryl}, C_{NHC} –Chelate Ligands: Preparation, Bonding Situation, and Acidity: Tamara Bolaño, Miguel A. Esteruelas, Israel Fernández, Enrique Oñate, Adrián Palacios, Jui-Yi Tsai y Chuanjun Xia, *Organometallics* **2015**, *34*, 778–789.

Preparation of Capped Octahedral $OsHC_6$ Complexes by Sequential Carbon-Directed C–H Bond Activation Reactions: Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate, Adrián Palacios, Jui-Yi Tsai y Chuanjun Xia, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2532–2542.

Osmium(II) Complexes Containing a Dianionic CCCC–Donor Tetradentate Ligand: Roberto G. Alabau, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, Adrián U. Palacios, Jui-Yi Tsai y Chuanjun Xia, *Organometallics* **2016**, *35*, 3981–3995.

Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands: Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate y Adrián U. Palacios, *Organometallics* **2017**, *36*, 1743–1755.

Alkenyl-Assisted C^3 –C Bond Activation of Acetylacetonate Coordinated to Iridium: Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate y Adrián U. Palacios, *Organometallics* **2017**, *36*, 4344–4347.

Osmium complexes comprising three different bidentate ligands and method of making the same. Inventores: Jui-Yi Tsai, Chuanjun Xia, Miguel A. Esteruelas, Enrique Oñate Rodríguez, Tamara Bolaño, Adrián U. Palacios. Número de solicitud 14/075,527, fecha de prioridad: 8 noviembre 2013, número de publicación US2015/0129840 A1, 14 de mayo de 2015; número de patente: US9,306,179 B2, 5 de abril de 2016.

Espero que estas líneas sirvan como agradecimiento para aquellas personas por las que guardo un profundo afecto y que han hecho posible esta tesis doctoral con su compañía.

Gracias a Enrique Oñate, le agradezco el haber servido como mentor, realmente he disfrutado de nuestras conversaciones y me alegra saber que no sólo yo tengo un punto de vista flexible al respecto de los procesos que hemos estudiado. Entre el blanco y negro hay un gran variedad de grises, es algo que nunca olvidaré.

Gracias a Tamara Bolaño, que actuó desde un principio como una hermana mayor para mí, os deseo lo mejor a ti y a Pablo. Gracias a Roberto Alabau, si hay una persona que ha comprendido lo que es formar parte del proyecto relacionado con Universal Display Corporation desde un principio, es él. Gracias a Virginia, que siguió un sendero idéntico al mío, la conocí el día previo a comenzar a trabajar en un laboratorio y siempre la consideraré una buena amiga, espero que esto siga así en el futuro. Gracias a Daniel Gómez, a él también le considero un buen amigo y vale mucho más de lo que el mismo piensa. Me enseñó algo muy importante que he tardado muchísimos años en aprender, que por mucho que trabajase nadie me lo iba a valorar. Gracias a Juanjo y Jaime, con quienes he pasado muy buenos ratos, hemos compartido los tres muchos juegos y largas (larguísimas) sesiones de cine, amigos como vosotros no se encuentran a menudo. A Alejandro Gutierrez, gracias, al final he acabado aprendiendo que “más vale caer en gracia que ser gracioso”. Gracias a todos los amigos con los que comí durante cinco años y acudí a menudo al Erasmus para compartir diatribas, Santi, Martina, Úrsula, Nacho, Karín, Sara, Henry, Belén, Marta, Victor, Alejandro, Miguel, Pablo e Iñaki y muchas gracias por aguantar mi ocasional mal carácter, siento que esto ha supuesto una presión desbordante para mí, vosotros habéis sido mi válvula de escape.

Gracias a todos los fichajes del club de dardos, sobre todo a Luis, Ángel, Esther, M.J. y Joaquín, buenos amigos con los que pasar un viernes noche.

Gracias Pim y a Gabrielle, dos compañeros que pese a la distancia que ahora nos separa, nunca olvidaré, pasamos momentos memorables.

Gracias a los compañeros de laboratorio con los que he compartido buenos ratos todos estos años. Gracias a Cristina, grandes días comiendo en el indio o de barbacoa, te deseo lo mejor en Alcalá. Gracias a Marisa, sobre todo por las buenas conversaciones al respecto de grandes actores españoles del pasado, siempre demuestras tu buen genio aguantando mis imitaciones. A Montse y Ana, por su disposición y ayuda. A Joaquín, por los grandes momentos encarnando capítulos de “el hombre y la tierra”. A Carmen, por su ayuda y comprensión. A Pilar, compañera en discusiones políticas varias. A Sonia y María, por algunas noches jugando a los dardos en el Infiernos. A Andrea, compañera de disolventes durante muchos años, muchas gracias por su espontaneidad. Gracias a Susana por su permanente buen humor, le alegras el día a cualquier persona con tu simpatía. Gracias a Silvia, te deseo lo mejor. Gracias a Malka, ojala algún día nos pongamos manos a la obra con cabeza de caballo, moto, cuneta. Gracias a los nuevos fichajes, Ainhoa y su entrañable dulzor y sutileza, a Sheila por sus comentarios a bajo volumen, a Antoñito, por las conversaciones sobre cómics. Gracias a Erik y su insaciable ansia por degustar productos de manufactura local y a Antonio por aguantarme referencias constantes a muchachada nui.

Gracias a mis padres, Antonio Manuel y María del Pilar, y hermano, Álvaro, por su paciencia conmigo y apoyo constante. Sé que tengo mal genio y que actúo con extremado nerviosismo, pero pese a esto siempre me habéis ayudado en cuanto habéis podido.

Y por último gracias a Ruth, ya que, simplemente, gracias ti continué con esta tarea. Si hoy este documento está impreso es porque con tu compañía hiciste esto posible, te conocí cuando mi motivación estaba ya de capa caída y tu compañía me ayudó a continuar. Cuando hago balance al respecto de lo que ha supuesto pasar por esto pienso que haberte conocido es lo que realmente ha hecho que merezca la pena.

“Sic Semper Tyrannis”

Atribuido a Marcus Iunius Brutus Caepio,

“el romano más noble”.

Idus de marzo del DCCX ab Urbe condita

Abreviaturas y símbolos	I
INTRODUCCIÓN	1
I.1 Introducción	3
I.2 Objetivos de la Tesis	13
I.3 Estructura de la Tesis	14
Complejos osmio(II)-bis(dihidrógeno) con ligandos quelato C_{arilo}, C_{NHC}: Preparación, tipo de enlace y acidez.	17
1.1 Introducción	19
1.2 Metalación de las sales	21
1.3 Complejos bis(dihidrógeno)	25
1.4 Desprotonación y sustitución de las moléculas de hidrógeno coordinadas	30
1.5 Conclusiones	36
Preparación de complejos OsHC₆ con estructura octaédrica apicada, mediante reacciones secuenciales de activación de C-H dirigidas por un átomo de carbono	37
2.1 Introducción	39
2.2 Coordinación y ciclación del primer ligando	41
2.3 Desplazamiento del ligando <i>p</i> -cimeno	44
2.4 Coordinación del segundo ligando NHC	46
2.5 Coordinación del tercer ligando NHC y activación del enlace C-H de los sustituyentes fenilo del segundo y tercero	50
2.6 Conclusiones	52

Complejos de osmio(II) con dos ligandos quelato C_{arilo}, C_{NHC}	55
3.1 Introducción	57
3.2 Preparación de los complejos	58
3.3 Propiedades fotofísicas	62
3.4 Conclusiones	64
Síntesis selectiva y propiedades fotofísicas de complejos fosforescentes heterolépticos de iridio(III) con dos grupos bidentados diferentes y dos ligandos monodentados diferentes.	65
4.1 Introducción.	67
4.2 Complejos hidruro.	69
4.3 Complejos alqueno.	74
4.4 Complejos cloruro.	78
4.5 Propiedades fotofísicas de los complejos objetivo.	81
4.6 Conclusiones.	87
Activación asistida por un grupo alqueno de un enlace C^3-C de un ligando acetilacetato coordinado a iridio.	89
5.1 Introducción.	91
5.2 Adición secuencial de un ácido y una base.	92
5.3 Conclusiones.	96
CONCLUSIONES GENERALES.	99
PARTE EXPERIMENTAL	101
E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	103

E.2. Materiales, disolventes y reactivos	104
E.3. Cálculos computacionales	104
E.4. Análisis de rayos-X	106
E.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos	107
Preparación de yoduro de 1-fenil-3-metil-1- <i>H</i> -bencimidazolio ([PhMeBImH]I).	107
Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1- <i>H</i> -bencimidazolio ([PhMeBImH]BF ₄).	108
Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1- <i>H</i> -5,6-dimetilbenzimidazolio.	108
Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1- <i>H</i> -imidazolio.	108
Preparación de OsH ₃ (MeBIm-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (2).	109
Preparación de OsH ₃ (MeBIm*-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (3).	110
Preparación de OsH ₃ (MeIm-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (4).	111
Preparación de [Os(MeBIm-C ₆ H ₄)(η^2 -H ₂) ₂ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (5).	113
Preparación de [Os(MeBIm*-C ₆ H ₄)(η^2 -H ₂) ₂ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (6).	114
Preparación [Os(MeIm-C ₆ H ₄)(η^2 -H ₂) ₂ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (7).	115
Preparación de [Os(MeBIm-C ₆ H ₄)(NCCH ₃) ₂ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (8).	116
Preparación de [Os(MeBIm*-C ₆ H ₄)(NCCH ₃) ₂ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (9).	118
Preparación de Os(MeBIm-C ₆ H ₄)(<i>O,O'</i> -acac)(<i>P,P'</i> -bdppe) (10).	119
Datos experimentales para 10a .	120
Datos experimentales para 10b .	121

Preparación de Os(MeBIm*-C ₆ H ₄)(<i>O,O'</i> -acac)(<i>P,P'</i> -bdppe) (11).	122
Datos experimentales para 11a :	123
Datos experimentales para 11b :	124
Preparación de OsCl ₂ (η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(PhMeBIm) (13).	125
Preparación de OsCl ₂ (η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(PhMeBIm*) (14).	126
Preparación de OsCl{κ ² -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno) (15).	128
Preparación de OsCl{κ ² -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)}(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno) (16).	129
Preparación de Os(OTf){κ ² -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno) (17).	130
Preparación de Os(OTf){κ ² -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)}(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno) (18).	132
Preparación de [Os{κ ² -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(CH ₃ CN) ₄]OTf (19).	133
Preparación de [Os{κ ² -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)}(CH ₃ CN) ₄]OTf (20).	134
Preparación de <i>mer</i> -Os{κ ² -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(PhMeBIm)(CH ₃ CN) ₃]OTf (21a y 21b).	135
Datos espectroscópicos para 21a :	136
Datos espectroscópicos para 21b :	137
Preparación de <i>mer</i> -Os{κ ² -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)}(PhMeBIm*)(CH ₃ CN) ₃]OTf (22a y 22b).	137
Datos espectroscópicos para 22a :	138
Datos espectroscópicos para 22b :	139
Preparación de <i>fac</i> -Os{κ ² -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(PhMeBIm)(CH ₃ CN) ₃]OTf (21c).	139

Preparación de <i>fac</i> -Os{ κ^2 -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)(PhMeBIm*)(CH ₃ CN) ₃]OTf (22c).	140
Preparación de OsH{ κ^2 -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄) ₃ } (23).	142
Preparación de OsH{ κ^2 -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄) ₃ } (24).	143
Preparación de Os{ κ^2 -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄)}(bdppbz)(NCCH ₃) ₂]OTF (26).	144
Preparación de Os{ κ^2 -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄)}bdppbz)(NCCH ₃) ₂]OTF (27).	145
Preparación de Os{ κ^2 -C,C-(MeBIm-C ₆ H ₄) ₂ }(bdppbz) (28).	147
Preparación de Os{ κ^2 -C,C-(MeBIm*-C ₆ H ₄) ₂ }(bdppbz) (29).	148
Preparación de IrH ₂ { κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(P ⁱ Pr ₃) ₂ (31).	149
Preparación de [IrH{ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(P ⁱ Pr ₃) ₂]BF ₄ (32).	151
Preparación de IrH{ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(acac)(P ⁱ Pr ₃) (33).	152
Preparación de Ir(<i>E</i> -CH=CHPh){ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(P ⁱ Pr ₃) ₂ BF ₄ (34).	153
Preparación de Ir(<i>E</i> -CH=CH ₂){ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(P ⁱ Pr ₃) ₂ BF ₄ (35).	154
Preparación de Ir(<i>E</i> -CH=CHPh){ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(acac)(P ⁱ Pr ₃) (36).	156
Preparación de Ir(<i>E</i> -CH=CH ₂){ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(acac)(P ⁱ Pr ₃) (37).	157
Preparación de IrCl ₂ { κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(P ⁱ Pr ₃) (39).	158
Preparación de IrCl ₂ { κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(PPh ₃) (40).	160
Preparación de IrCl{ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(acac)(P ⁱ Pr ₃) (41).	161
Preparación de IrCl{ κ^2 -N,C-(qui-C ₆ H ₄)}(acac)(PPh ₃) (42).	162

Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}\{\kappa^3\text{-}O,O,C\text{-}(\text{acac-C}_2\text{H}_2\text{Ph})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (43).	163
Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}\{\kappa^3\text{-}O,O,C\text{-}(\text{acac-C}_2\text{H}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (44).	164
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{quin-C}_6\text{H}_4)\}\{\eta^4\text{-CH(Ph)CHC(Me)O}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (45).	166
Preparación de $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{quin-C}_6\text{H}_4)\}\{\eta^4\text{-CH}_2\text{CHC(Me)O}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (46).	167
E.6 Determinación de los valores de pK_a de los complejos 5 , 6 y 7 .	168
REFERENCIAS	171

α	Indicador de posición (primera) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
Å	Ångström, 10^{-10} m
Acac	Acetilacetato
AIM	Atoms In Molecules
An	Anión
APT	Técnica de RMN de ^{13}C (Attached Proton Test)
arom	Aromático
ATR	Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
b	Ligando bidentado
β	Indicador de posición (segunda) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
BCP	Punto crítico de enlace (Bond Critical Point)
BIm	Bencimidazolio
Bdppbz	bisdifenilfosfinabenceno
Bdppe	bisdifenilfosfinaetileno
°C	Grado Celsius
cm	Centímetro
Cp	Ciclopentadienilo
d	Intensidad débil (IR), doblete (RMN)
D	Grupo director
dd	Doblete de dobletes (RMN)
ddd	Doblete de doblete de dobletes (RMN)
dvt	Doblete de virtual triplete (RMN)
DFT	Density Functional Theory
δ	Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)
$\Delta\nu$	Diferencia de desplazamiento máxima entre dos picos en Hz (RMN)
Δ	Calentamiento
ΔH	Variación de Entalpía
ΔS	Variación de la Entropía
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
<i>E</i>	Entgegen, extensión de la notación <i>trans</i> , en un doble enlace los grupos de más prioridad están colocados en posiciones opuestas
Et	Sustituyente etilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
ϵ	Coefficiente de extinción molar

ϵ_c	Elipticidad calculada
equiv	equivalentes
η	Indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal
f	Intensidad fuerte (IR), energía del oscilador
FWHM	Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum)
g	Gramos
h	Horas
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C 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 Spectroscopy)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace (Heteronuclear Single Quantum Correlation)
Hz	Hercio
Im	Imidazolio
$i\text{Pr}$	Isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento (RMN)
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	Kelvin
kcal	Kilocaloría
K_{eq}	Constante de equilibrio
K_a	Constante de acidez
L	Ligando
LEC	Célula electroquímica Emisora de Luz
λ	Longitud de onda
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
μ	Indicador de ligando Puente a varios centros metálicos
μL	Microlitro
μs	Microsegundo
M	Centro metálico, molaridad

m	Intensidad media (IR), multiplete (RMN), metro, ligando monodentado
Me	Metilo, -CH ₃
mf	Intensidad muy fuerte (IR), energía del oscilador
MHz	Megahercios
min	Minuto, mínimo (RMN)
mL	Mililitro
mmol	Milimoles
mol	Moles
ms	Milisegundos
MS	Espectrometría de masas (Mass Spectrometry)
m/z	Relación masa-carga
ν	Frecuencia de enlace (IR)
N	Constante de acoplamiento virtual
NBO	Natural Bonds Orbital
NHC	Carbeno <i>N</i> -Heterocíclico
nm	Nanómetros
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz (Organic Light-Emitting Diode)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
OTf	Triflato, CF ₃ SO 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 (antienlazantes)
Ph	Fenilo, -C ₆ H ₅
PMMA	Polimetil metacrilato
<i>p</i>	<i>para</i>
ppm	Partes por millón (RMN)
pquin	Fenilquinolina
q	Cuartete (RMN), cuaternario (RMN)
R	Sustituyente alquilo
RCP	Punto crítico de anillo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN), segundo
S	Disolvente
SOC	Acoplamiento spin órbita

SOPT	Teoría de Perturbación de Segundo Orden
S ₀	Estado fundamental singlete
S ₁	Primer estado excitado singlete
S ₂	Segundo estado excitado singlete
τ	Tiempo de vida
t	Triplete (RMN), ligando tridentado
td	Triplete de dobles (RMN)
T ₁	Primer estado excitado triplete, tiempo de relajación longitudinal (RMN)
TD-DFT	Teoría del Funcional de Densidad Dependiente del Tiempo (Time-Dependent Density Functional Theory)
THF	Tetrahidrofurano
Torr	Unidad de presión, ~1 mmHg
u. a.	Unidad arbitraria ó unidad atómica
UV/vis	Ultravioleta - visible
ϕ	Rendimiento cuántico
vt	Triplete virtual
WBI	Índice de enlace de Wiberg (Wiberg Bond Index)

INTRODUCCIÓN

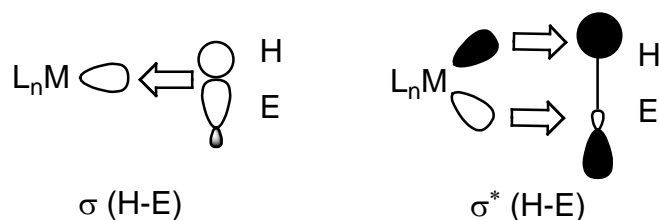
I.1 Introducción

La activación de enlaces sigma promovida por complejos de metales de transición constituye uno de los campos de investigación más activos dentro de las químicas inorgánica y organometálica.¹

Los enlaces σ son los más fuertes en la naturaleza, por lo que la activación de este tipo de enlaces requiere la disminución de la energía necesaria para romperlos. Esta disminución se puede lograr a través de la interacción con un metal de transición. Los complejos de metales de transición pueden, además, modular sus propiedades tanto estéricas como electrónicas, para mejorar la selectividad de los procesos de activación, a través de la adecuada selección del metal y el correcto diseño de los ligandos. De entre todos los metales de transición, los metales del grupo del platino ocupan un puesto destacado para la activación de enlaces sigma.² Los enlaces σ más estudiados son H-H, C-H, B-H, Si-H, N-H, O-H, C-halógeno y C-C. La activación de la molécula de hidrógeno por metales de transición está presente en multitud de ciclos catalíticos, de entre los que destacan los procesos de hidrogenación.³ La activación de enlaces B-H⁴ es una reacción de gran interés por su relación con la borilación de moléculas orgánicas⁵ y el acoplamiento deshidrogenativo de amoniaboranos.⁶ La activación de enlaces C-H es un problema recurrente en química organometálica debido a su relación con la funcionalización de sustratos orgánicos no activados.⁷ La ruptura de enlaces Si-H es importante debido al papel que juegan las especies M-SiR₃ en la hidrosililación de sustratos orgánicos insaturados, la síntesis directa de clorosilanos y el acoplamiento deshidrogenativo SiH/OH.⁸ La activación N-H promovida por metales del grupo del platino es el paso clave en reacciones de hidroaminación de moléculas orgánicas insaturadas⁹ y para el uso del amoníaco en catálisis homogénea.¹⁰ La ruptura de enlaces O-H está relacionada con el desarrollo de formas de almacenamiento de energía mediada

por metales.¹¹ La ruptura de enlaces C–halógeno de compuestos halogenados es muy importante desde un punto de vista medioambiental. La ruptura de enlaces C–C es la menos frecuente entre los procesos de activación de enlaces σ promovidos por metales de transición por su estabilidad termodinámica e inercia cinética.¹²

Los enlaces σ del tipo E-E' (E = no metal) pueden actuar como ligandos en complejos de metales de transición para formar intermedios del tipo $L_nM(\eta^2-E-E')$. Estos complejos se denominan complejos sigma.¹³ El modo de enlace implica la cesión de densidad electrónica compartida del enlace σ entre E y E' a un orbital vacío del centro metálico y la retrodonación desde el metal al orbital molecular σ^* del enlace (esquema I.1). Estos ligandos interactúan con el centro metálico de forma simétrica o asimétrica dependiendo del caso y de las condiciones electrónicas y estéricas en torno del metal, mientras que el balance entre donación y retrodonación determina el grado de adición del enlace al metal que se refleja en la distancia E-E'. Los complejos sigma son muy importantes porque son los intermedios previos a la activación de dicho enlace.^{8,14}



Esquema I.1. Esquema general para el enlace en complejos σ ejemplificado para E-H.

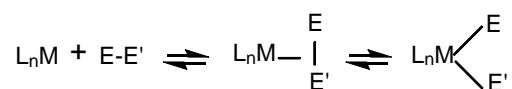
Los complejos dihidrógeno en los que la molécula de hidrógeno se enlaza al centro metálico de forma η^2 forman el grupo mejor conocido de complejos sigma. Esta familia de complejos es muy importante porque sirven como modelos para entender el proceso de coordinación y activación de enlaces σ . Dependiendo de la separación entre los átomos de hidrógeno coordinados, los complejos dihidrógeno se han clasificado en complejos tipo Kubas (distancia_{H-H} entre 0.8-1.0 Å) y en complejos dihidrógeno elongados (1.0-1.3

Å). Estados de oxidación altos, metales de la primera serie de transición, complejos catiónicos, ligandos ácidos, y grupos tridentados que fuerzan ángulos de 90° estabilizan complejos de tipo Kubas, mientras que estados de oxidación bajos, metales de la tercera serie de transición y ligandos dadores π favorecen la formación de compuestos dihidrógeno elongados.¹⁵

La estabilización de intermedios $L_nM(\eta^2\text{-H-ER}_n)$ ($n = 2$ ó 3 , $E = \text{B, C, Si, ...}$) es mucho más difícil que la estabilización de especies dihidrógeno. El enlace $M(\eta^2\text{-H-E})$ es asimétrico y, a diferencia del caso del dihidrógeno, se ve afectado por los sustituyentes del átomo E. Además, en casos como el del boro, E puede disponer de orbitales vacíos que condicionan el enlace con el metal alterando el balance entra donación y retrodonación.¹⁶ Se han descrito ejemplos de complejos sigma H-E de silicio y boro, descritos como η^2 -silanos y η^2 -boranos. En los últimos años ha habido avances sustanciales en la detección de los análogos de carbono en el que alcanos se coordinan a través de enlaces $\eta^2\text{-C-H}$.¹⁷ La versión intramolecular, en la que un grupo C-H perteneciente a un ligando coordinado interacciona con un centro metálico a través de una interacción agóstica, es más conocida.^{17a} Ejemplos de enlaces carbono-carbono coordinados a centros metálicos son aún más escasos porque la direccionalidad del orbital del enlace es poco favorable para interactuar con el metal de transición y su polaridad es baja.¹⁸

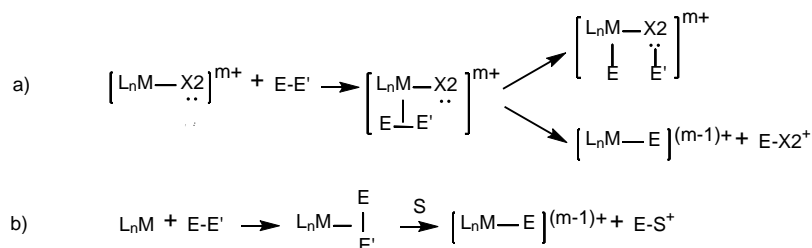
Tras la formación del complejo sigma, el siguiente paso en el proceso de activación consiste en la ruptura del enlace coordinado E-E' mediante la homólisis o la heterólisis del enlace dependiendo de la naturaleza electrónica del centro metálico. Centros metálicos nucleófilos aumentan la retrodonación al orbital antienlazante E-E' originando la ruptura homolítica del mismo y la adición oxidante del enlace al metal (esquema I.2). El enlace se rompe de forma concertada para dar lugar a un producto de

adición *cis* que contiene dos nuevos enlaces M-E y M-E'. El estado de oxidación formal del metal aumenta en 2 unidades.



Esquema I.2. Ruptura homolítica del enlace sigma.

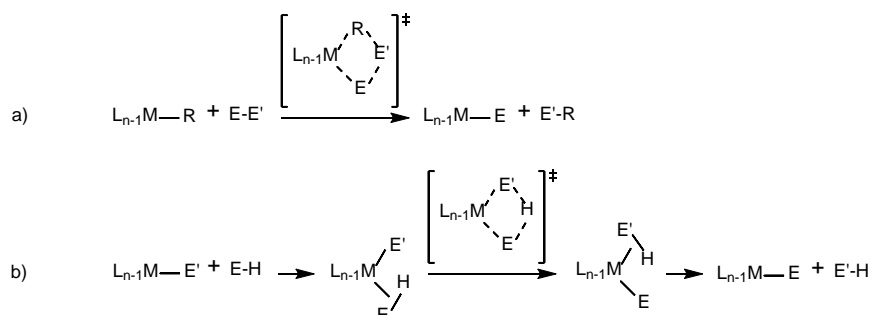
A diferencia del caso anterior, los centros metálicos electrófilos incrementan la donación σ al metal, promoviendo la ruptura heterolítica del enlace E-E' (esquema I.3). En los productos, E y E' son considerados como anión y catión, mientras que el estado de oxidación del metal no cambia. El aceptor del fragmento E'+ puede ser un grupo suficientemente básico de la esfera de coordinación del metal con pares de electrones libres o incluso una base de Lewis externa, incluyendo el disolvente de la reacción.



Esquema I.3. Ruptura heterolítica del enlace sigma.

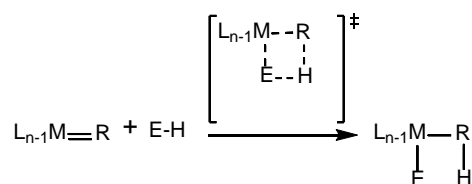
Una tercera forma de ruptura es la metátesis del enlace σ , que implica el intercambio de ligandos en la esfera de coordinación del metal de manera concertada a través de estados de transición de cuatro centros y cuatro electrones. La idea de la metátesis de enlaces sigma fue propuesta en primer lugar para complejos de metales de configuración d^0 .¹⁹ Estos metales se encuentran en sus estados de oxidación más altos posibles, por lo que no son posibles las reacciones de adición oxidante ni de eliminación reductora (esquema I.4 a). Los mecanismos de la metátesis de enlaces sigma se describen sin intermedios y con un único estado de transición. Por contra, en la metátesis asistida

por enlaces sigma (σ -CAM, esquema I.4 b) se propone la participación de complejos σ como intermedios de reacción que explotan su habilidad de promover intercambios dinámicos entre los ligandos sin que tampoco cambie el estado de oxidación del metal.¹⁶ Sin embargo, la metátesis asistida por enlaces sigma también puede interpretarse como una ruptura heterolítica de enlaces sigma asistida por una base interna.



Esquema I.4. a) Esquema general de la metátesis de enlaces sigma. B) Metátesis asistida por enlaces sigma.

Relacionado con la metátesis de enlaces sigma nos encontramos con la adición 1-2 de enlaces C-H descubierta por los grupos de Wolczanski²⁰ y Bergman²¹ (esquema I.5). Este mecanismo supone la adición de un enlace C-H a un doble enlace metal no metal altamente polarizado ($M=R$) y la ruptura y formación de dos enlaces simultáneamente.²²

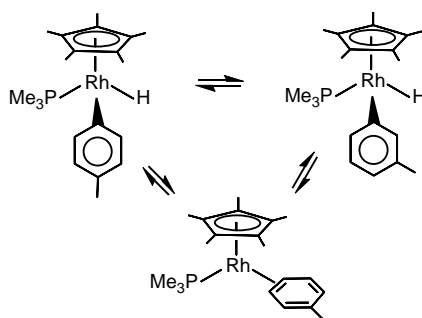


Esquema I.5. Esquema de la adición 1-2 de enlaces C-H.

Durante la última década, la metodología de funcionalización de moléculas mediante la activación de enlaces C-H ha experimentado un rápido desarrollo y es usada habitualmente para la síntesis de moléculas de alto valor añadido, como productos naturales o medicamentos.²³ La habilidad de emplear los enlaces C-H como un grupo

funcional transformable permite acortar los caminos de reacción, lo que da lugar a métodos más efectivos para producir los compuestos deseados. Otra de las propiedades más interesantes de la síntesis mediada por activaciones de enlaces C-H es la habilidad de conseguir regioselectividades distintas a las obtenidas mediante los métodos de síntesis clásicos, como pueden ser las reacciones Friedel-Crafts.²⁴

Dentro de la activación de enlaces C-H, la de los enlaces C(sp²)-H se encuentra favorecida con respecto a la activación de enlaces C(sp³)-H. El origen de dicha preferencia ha sido objeto de intensos estudios y las claves se pueden encontrar en los trabajos realizados por Jones y colaboradores²⁵ con complejos de rodio del tipo Cp^{*}Rh(PMe₃)(R)H. Estos trabajos mostraron la existencia de isómeros Rh-arilo en equilibrio (1:2 para/meta-tolilo) que se interconvertían en disolución de benceno sin participación del disolvente (esquema I.6). Por ello se propuso que la interconversión era intramolecular y el intermedio más probable para la misma era un complejo η²-areno.

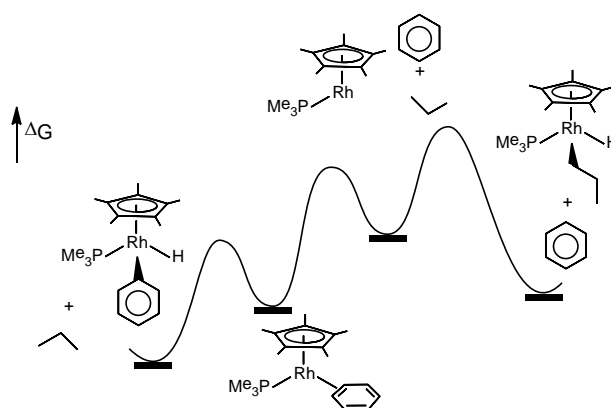


Esquema I.6. Activación de enlaces C-H aromáticos por el fragmento el fragmento [Cp^{*}Rh(PMe₃)].²⁵

Trabajos posteriores de Perutz²⁶ y colaboradores aportaron datos experimentales completos sobre la activación de arenos por el complejo de rodio tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. Estos trabajos mostraron que la etapa limitante para la activación del enlace C-H implica la coordinación del sistema π del areno y no la propia ruptura del enlace. Una vez que el areno se coordina al metal, la ruptura del enlace C-H

es el proceso de menor energía de todos los posibles para este intermedio. En 1989, se pudieron observar directamente en disolución complejos η^2 -areno de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)]$ como especies estables para naftaleno y antraceno.²⁵ Los experimentos con estos ligandos aportaron evidencias de la formación de intermedios η^2 -areno previamente a la activación de enlaces C-H, pero dieron poca información acerca del estado de transición para la activación C-H. Parkin²⁷ y colaboradores mostraron que la adición oxidante implica la interconversión de un complejo η^2 -areno a un complejo σ -C-H antes de la ruptura de este enlace.

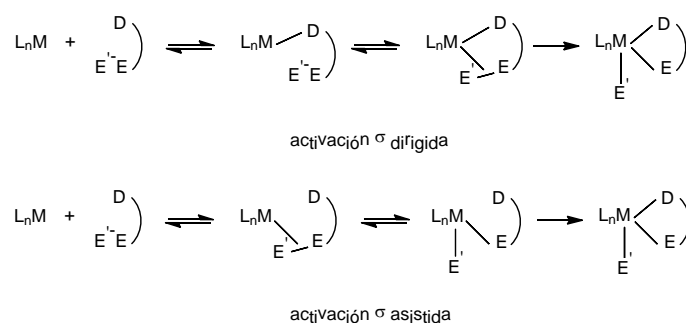
Finalmente, los experimentos realizados sobre activaciones competitivas C(sp²)-H/C(sp³)-H (benceno/propano a -48 °C) demostraron la existencia de una preferencia tanto cinética como termodinámica para la activación de benceno a pesar de que el enlace C-H arilo es unas 10 kcal/mol más fuerte que el del propano (esquema I.7). Esta preferencia para la activación de enlaces C-H aromáticos sobre los alifáticos se puede justificar por dos razones: a) la formación de intermedios estables η^2 -areno, y ii) la formación de un enlace metal-arilo mucho más fuerte que un enlace metal-alquilo.²⁵



Esquema I.7. Esquema de la activación competitiva C(sp²)-H/C(sp³)-H con el fragmento $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)]$.²⁵

A día de hoy, muchos arenos pueden ser funcionalizados empleando catalizadores de metales de transición. Sin embargo para que una activación C-H tenga un verdadero valor sintético, un determinado enlace C-H debe de ser activado selectivamente sobre todos los demás. Obviamente, esta circunstancia puede ser lograda empleando moléculas con enlaces C-H de diferente reactividad. Esta estrategia ha sido aplicada en la funcionalización de heterociclos que poseen, al menos, una posición de especial reactividad como resultado de la presencia de uno o más heteroátomos.²⁸ Sin embargo, en derivados del benceno la diferencia de reactividad entre los enlaces C-H es generalmente menor y es necesario el empleo de otros elementos que controlen la regioselectividad, como por ejemplo el uso del efecto quelato.

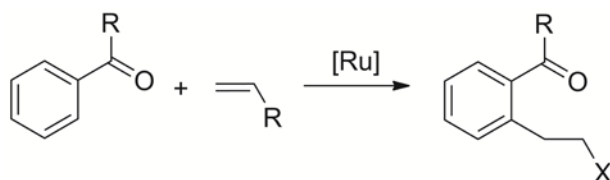
El control de las propiedades de los centros metálicos a través del adecuado diseño de los ligandos es uno de los objetivos más importantes en química inorgánica y organometálica. La quelación, en la que el ligando se enlaza a un metal de transición a través de dos o más puntos, es uno de los métodos más versátiles para lograrlo. Los compuestos organometálicos con ligandos quelato son comparativamente más estables que sus análogos con solo ligandos monodentados, y dentro de estos, los que tienen metalaciclos de cinco miembros lo son aún más.²⁹ El rápido crecimiento de la química de los compuestos ciclometalados está estimulando la investigación fundamental encaminada a mejorar los métodos de síntesis. Uno de los más conocidos es aquel que implica la metalación directa de un enlace aromático C-H que está conectado a un grupo dador adyacente, como el de un heterociclo aromático. La ruptura del enlace C-H junto con la coordinación del grupo dador forman un metalacilo más un fragmento metal-hidruro.³⁰ Dependiendo del mecanismo de este tipo de reacciones de activación de enlaces C-H facilitadas por efecto quelato, se habla de reacciones dirigidas o asistidas (esquema I.8).



Esquema I.8. Esquema de las activaciones de enlaces sigma dirigidas o asistidas por efecto quelato.

Las activaciones σ dirigidas necesitan de un grupo director, que se coordina al centro metálico previamente a la coordinación del enlace C-H.³¹ El papel del grupo director es doble. Por su potencial de coordinación, el grupo director dirige al metal de transición a las proximidades del enlace C-H que debe de ser activado originando la regioselectividad de la activación, pero además incrementa la reactividad por el aumento de la concentración efectiva del catalizador en el sitio de interés. El ejemplo clásico de este mecanismo es la reacción de Murai (ver esquema I.9),³² en la que se produce la adición de olefinas en un enlace C-H aromático en posición *orto* a una cetona. Además de las cetonas, otros grupos funcionales pueden actuar como grupos directores, como, por ejemplo, ácidos carboxílicos,³³ amidas³⁴ o heterociclos nitrogenados.³⁵ Sin embargo, en las activaciones σ asistidas, el grupo dador se coordina al centro metálico después de la ruptura C-H para formar un ligando quelato con el fragmento de la activación.³⁶ Esta coordinación orienta la selectividad de la reacción hacia la obtención de los productos de activación más estables desde un punto de vista termodinámico resultantes de la ruptura de los enlaces C-H adyacentes a los grupos dadores, aunque la activación de otros enlaces C-H pueda estar favorecida desde un punto de vista cinético.

Este tipo de activaciones σ asistidas han sido descritas, por ejemplo, por Goldman y colaboradores en las reacciones de adición oxidante de arenos sobre el fragmento (κ^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂PtBu₂)₂)Ir³⁷ y por nuestro grupo de investigación en las reacciones de activación de enlaces C-H de aldehídos y cetonas promovida por complejos pincer POP de osmio.³⁶ En cualquier caso, tanto las reacciones dirigidas como las asistidas por efecto quelato dan lugar a metalaciclos con un nuevo enlace σ metal-carbono con mayor estabilidad, lo que puede ser determinante en la preparación de compuestos no convencionales.



Esquema I.9. Reacción de Murai.

Los compuestos organometálicos con ligandos ortometalados juegan un papel importante en el desarrollo de la química de coordinación clásica y en ciencia de los materiales.³⁰ Por citar algunos ejemplos representativos estos compuestos han sido utilizados con éxito en síntesis de moléculas orgánicas de alto valor añadido,³⁸ fármacos,³⁹ en la fabricación de sensores,⁴⁰ y se emplean en aplicaciones de tecnología OLED aprovechando sus propiedades luminiscentes.⁴¹ Este último campo, la preparación de compuestos organometálicos emisores de luz, ha despertado un gran interés porque permite fabricar con facilidad dispositivos muy eficientes y de gran variabilidad cromática.

La investigación en materiales fosforescentes basados en metales de transición ha crecido enormemente en las últimas décadas y continúa en ascenso. El motivo para ello lo constituye la búsqueda de emisores fosforescentes más eficientes para la fabricación

de OLEDs. La mayor parte de los materiales fosforescentes más eficientes son complejos de coordinación basados en metales de la tercera serie de transición de la tabla periódica puesto que metales como iridio, osmio, oro o platino tienen una elevada constante de acoplamiento spin-órbita (SOC), origen de la fosforescencia.

A la hora de diseñar complejos fosforescentes con un alto rendimiento cuántico se siguen unas estrategias generales, y una de las más importantes es la preparación de complejos con ligandos ciclometalados. Un factor que explica el amplio uso de ligandos ortometalados para la preparación de complejos luminiscentes es la mayor estabilidad que les confieren los ligandos quelato. Por ejemplo, los complejos ciclometalados de Ir(III) se caracterizan por una geometría *quasi*-octaédrica formada por tres ligandos bidentados aniónicos. Los metalaciclos de cinco miembros de iridio así formados son especialmente estables y químicamente inertes. De esta manera, es posible la modificación posterior de estos ligandos sin alterar la estructura del compuesto. Además, la preparación de dispositivos OLED suele implicar la deposición mediante vaporización en vacío. En estas condiciones, los compuestos emisores de luz están sometidos a condiciones extremas por lo que necesitan de una gran estabilidad.

La rigidez de las moléculas también es importante para evitar una elevada distorsión geométrica en el estado excitado en relación con el estado fundamental porque acelera los procesos de desactivación no radiativa. Además, ligandos que aumenten la energía de estabilización del campo de los ligandos, como el enlace sigma metal-carbono de los metalaciclos, disminuyen el grado de implicación de estados excitados no radiativos originados por transiciones d-d.

I.2 Objetivo 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 ellos nos propusimos alcanzar dos objetivos:

1. Estudiar la reactividad del complejo hexahidruro de osmio $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con sales de imidazolio sustituidas con un grupo fenilo y desarrollar métodos de síntesis para la preparación de compuestos de osmio(IV) y osmio(II) con tres ligandos bidentados iguales o distintos y el estudio de las propiedades fotofísicas de los complejos que presenten propiedades luminiscentes.
2. Desarrollar métodos de síntesis para preparar emisores fosforescentes de iridio(III) con dos ligandos bidentados diferentes y dos ligandos monodentados distintos e investigar la influencia de los ligandos monodentados en las propiedades fotofísicas de los compuestos.

I.3 Estructura de la Tesis

Los resultados obtenidos en esta tesis se exponen en cinco Capítulos. Cada uno de los capítulos contiene una breve introducción, la discusión de los resultados obtenidos y una conclusión parcial. Tras el quinto Capítulo se ha incluido una conclusión general en la que se recogen los resultados más relevantes del trabajo. La memoria continúa con la parte experimental, donde se describen las técnicas utilizadas y la preparación y caracterización de los nuevos compuestos. El último apartado recoge la bibliografía utilizada.

El Capítulo 1 muestra la preparación de nuevos complejos de osmio con ligandos bidentados $\text{C}_{\text{arilo}}, \text{C}_{\text{NHC}}$. Los complejos obtenidos han permitido estudiar la naturaleza del enlace Metal-NHC y comprender más detenidamente la capacidad moduladora de la densidad electrónica del metal de este tipo de ligandos. El Capítulo 2 muestra una ruta

sinéctica racional de complejos de Os(IV) heptacoordinados con tres ligandos C_{arilo} , C_{NHC} , mediante reacciones de activación C-H secuenciales. En el Capítulo 3 se describe la preparación de compuestos trisbidentados de osmio(II) emisores de luz partiendo de los intermedios sintéticos del segundo capítulo y el estudio de sus propiedades fotofísicas. El Capítulo 4 describe la síntesis selectiva de complejos heterolépticos de Iridio(III) con dos grupos bidentados diferentes y dos ligandos monodentados distintos así como el estudio de sus propiedades fotofísicas. El Capítulo 5 muestra que el ligando acetilacetato de los complejos descritos en el capítulo anterior debe usarse con precaución. En este capítulo se describe la activación asistida por un grupo alqueno de un enlace C^3-C del ligando acetilacetato coordinado a iridio.

CAPÍTULO 1

Complejos osmio(II)-bis(dihidrógeno) con ligandos quelato

C_{arilo}, C_{NHC} : Preparación, tipo de enlace y acidez

1.1 Introducción

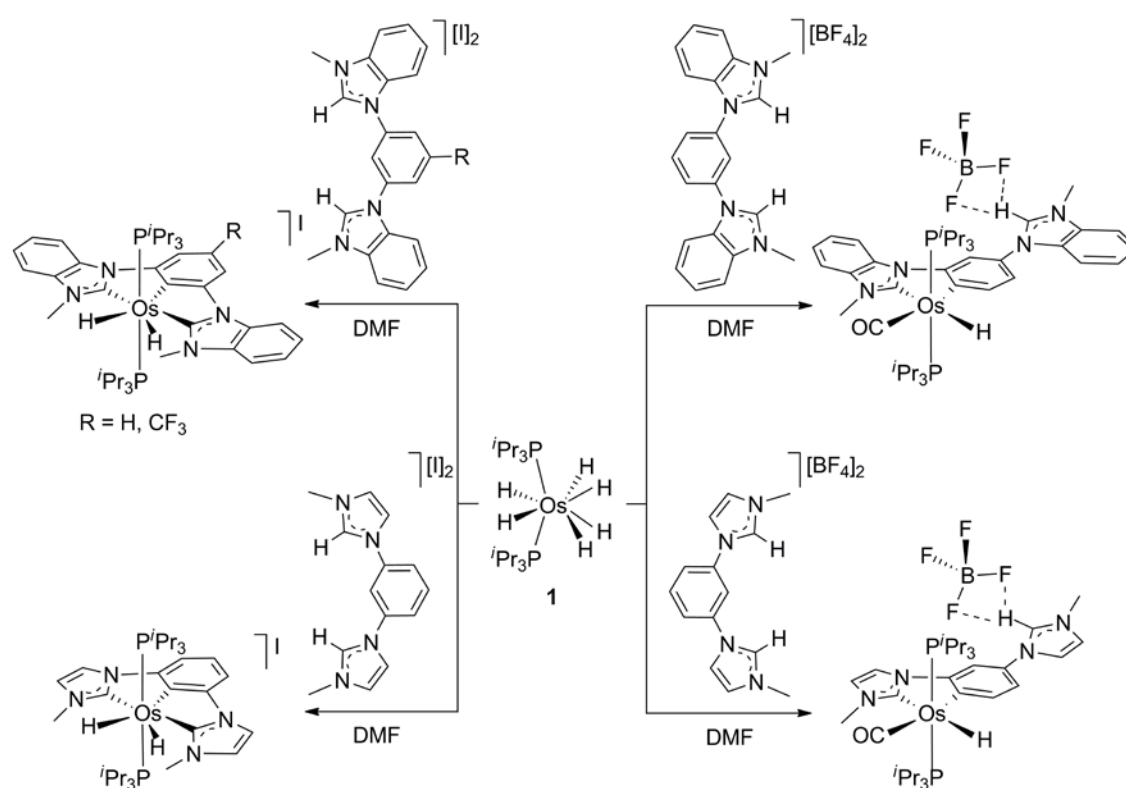
Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) son carbenos de tipo singlete con dos sustituyentes amido dadores de densidad electrónica π . Estos sustituyentes incrementan considerablemente la energía del orbital p_z vacío del átomo de carbono y con ello el *gap* $\sigma-p\pi$. Como consecuencia, la unión con metales de transición se lleva a cabo a través de un enlace σ dador, siendo la retrodonación π desdeñable.⁴² Sin embargo, se está reconsiderado este punto de vista puesto que estudios recientes sugieren que la naturaleza del enlace NHC-metal es más compleja.⁴³ En este sentido, se ha observado que centros metálicos ricos en densidad electrónica, particularmente los de la tercera serie de transición, muestran una retrodonación π notable al ligando NHC, mientras que los núcleos metálicos pobres en densidad electrónica reciben donación π por parte del ligando NHC. Esta capacidad para modular la densidad electrónica del núcleo metálico ha convertido a los ligandos NHC en poderosas herramientas en catálisis homogénea,⁴⁴ síntesis organometálica⁴⁵ y ciencia de los materiales.⁴⁶

La molécula de hidrógeno es vital en la hidrogenación catalítica de sustratos orgánicos insaturados⁴⁷ y es el vector energético más limpio y eficiente.⁴⁸ La coordinación de la molécula de hidrógeno a complejos de metales de transición insaturados da lugar a derivados dihidrógeno $M(\eta^2-H_2)$, que son especies determinantes para su activación y para su desprendimiento de portadores,⁴⁹ como los aminoboranos, en el proceso de dehidroacoplamiento de estos sustratos promovido por metales.^{6,50} Los complejos dihidrógeno estabilizados por ligandos NHC son escasos,⁵¹ debido en parte a la tendencia de estos grupos a la eliminación de sales de imidazolio.⁵² La interacción $M(\eta^2-H_2)$ implica donación desde el orbital σ del enlace H-H a los orbitales vacíos del metal y retrodonación π desde el metal al orbital $\sigma^*(H_2)$ del dihidrógeno. Así, un centro metálico nucleófilo

como un metal 5d con ligandos dadores fuertes y carga neutra aumenta la retrodonación π , resultando la adición oxidante al centro metálico del enlace H-H para dar compuestos dihidruro. Por otro lado, núcleos metálicos electrófilos, como los de complejos catiónicos de metales 3d con ligandos electroattractores, incrementan la donación σ al metal estabilizando la coordinación de la molécula de hidrógeno, que queda activada para su heterólisis.⁵³ La estabilidad y las propiedades químicas de la interacción metal-dihidrógeno son muy sensibles a la posición de los coligandos en la esfera de coordinación del metal.⁵⁴ Así, los compuestos con dos moléculas de hidrógeno son escasos,^{54a,55} particularmente en ausencia de ligandos hidruro dado que estos tienen un efecto estabilizante cuando están en posición *cis*.^{50a,56}

El compuesto hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es capaz de activar enlaces σ en un amplio rango de moléculas orgánicas,⁵⁷ en particular en aquellos sustratos que contienen un heteroátomo coordinante. De acuerdo con esto, este complejo promueve la metalación directa de sales de N-alquilo y N-arilimidazolio⁵⁸ dando derivados polihidruro de osmio con ligandos neutros monodentados y quelato coordinados de modo habitual o atípico, dependiendo del impedimento estérico de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno.⁵⁹ Nuestro grupo de investigación ha empleado esta estrategia sintética para preparar nuevos compuestos pinza homolépticos $\text{Os}(\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{NHC}})_2$ y heterolépticos $\text{Os}(\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{NHC}})(\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{NHC}})$ que se han utilizado en la fabricación de dispositivos orgánicos emisores de luz azul.⁶⁰ La coordinación de cada ligando pinza aniónico implica la activación de un enlace C-H arilo, así como la metalación directa de los grupos imidazolio o bencimidazolio de las respectivas sales. La posición del enlace C-H arilo activado depende del contraanión de la sal usada (esquema 1.1). Las sales de tetrafluoroborato favorecen la activación del enlace C-H en la posición 6, que, junto con la metalación de un grupo NHC, dan sales zwitteriónicas de tipo *C,C'*-quelato. En cambio,

el ión yoduro favorece la activación en la posición 2, permitiendo la metalación directa del segundo fragmento $C_{\text{bencimidazolio}}$ o $C_{\text{imidazolio}}$ y, con ello, la formación de la pinza. En este capítulo se muestra que las sales de tetrafluoroborato con los cationes N-fenilbencimidazolio y N-fenilimidazolio generan ligandos quelato C_{arilo} , C_{NHC} aniónicos. Estos ligandos son capaces de aceptar retrodonación π en el fragmento NHC, permitiendo la coordinación de dos moléculas de hidrógeno y la estabilización de derivados bis(dihidrógeno).

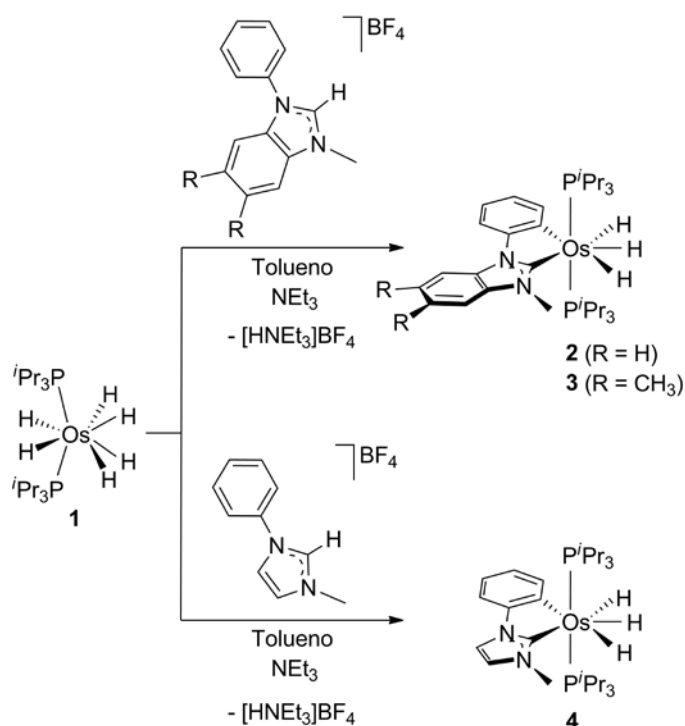


Esquema 1.1

1.2 Metalación de las sales

El complejo hexahidruro $OsH_6(P^iPr_3)_2$ (**1**) promueve la activación del enlace NCHN de las sales de tetrafluoroborato de N-fenilbencimidazolio y N-fenilimidazolio, así como la activación del enlace C-H *orto* del sustituyente fenilo. Al menos, uno de estos procesos es heterolítico.⁶¹ El protón resultante de la heterólisis es capturado por el propio

polihidruro que libera 1.5 equivalentes de hidrógeno molecular y dimeriza para generar el catión $[\{\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-H}_3)]^+$.^{57d} Como consecuencia, el tratamiento de **1** con 2.0 equivalentes de las sales de tetrafenilborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio, 1-fenil-3-metil-1-*H*-5,6-dimetil-bencimidazolio y 1-fenil-3-metil-1-*H*-imidazolio en tolueno a reflujo da lugar a mezclas de los complejos trihidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}},\text{C}_{\text{NHC}})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**2-4**) junto con el dímero polihidruro $[\{\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-H}_3)]^+$. La adición de trietilamina a la mezcla de reacción evita la protonación intermolecular de **1**. Así, los trihidruros se forman exclusiva y cuantitativamente en presencia de 1.1 equivalentes de la amina y se aíslan como sólidos blancos en alto rendimiento (74-86 %), de acuerdo con el esquema 1.2.



Esquema 1.2

Los compuestos **2** y **4** se han caracterizado por difracción de rayos X. Las estructuras prueban la doble metalación de los cationes de las sales para formar ligandos quelato $\text{C}_{\text{arilo}},\text{C}_{\text{NHC}}$ aniónicos. La figura 1.1 muestra una vista de **2**. La geometría en torno

al átomo de osmio puede racionalizarse como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales ($P(1)-Os-P(2) = 165.17(2)^\circ$). La esfera de coordinación del metal se completa con los hidruros y el ligando quelato, que actúa con un ángulo de mordedura de $75.67(9)^\circ$. La separación entre H(01) y H(02) es $1.69(3) \text{ \AA}$ mientras que H(02) y H(03) están separados por $1.74(3) \text{ \AA}$. La distancia Os-C(1) de $2.069(2) \text{ \AA}$ concuerda bien con las observadas para compuestos Os-NHC con coordinación normal del ligando NHC,^{59,62} mientras que la distancia Os-C(6) de $2.140(2) \text{ \AA}$ es comparable a las distancias de enlace Os-arilo observadas en osmaciclos resultado de reacciones de ortometalación.^{58,63}

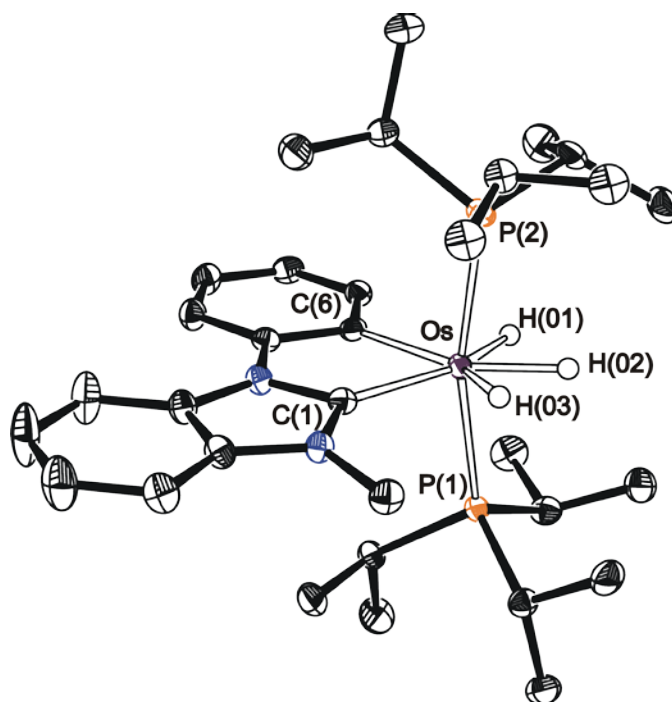


Figura 1.1. Diagrama ORTEP del compuesto **2** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno, excepto los hidruros, han sido eliminados por claridad. Longitudes de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Os-C(1) = $2.069(2)$, Os-C(6) = $2.140(2)$, Os-P(1) = $2.3434(7)$, Os-P(2) = $2.3539(7)$, C(1)-Os-C(6) = $75.67(9)$, P(1)-Os-P(2) = $165.17(2)$.

La estructura de **4** (Figura 1.2) es similar a la de **2** con el grupo fenilimidazolilideno ortometalado ocupando las posiciones del ligando fenilbencimidazolilideno y en la que los ángulos P(1)-Os-P(2) y C(1)-Os-C(6) son de

166.01(2)° y 75.60(10)°, respectivamente. Las distancias Os-C(1) y Os-C(6) de 2.076(3) Å y 2.150(3) Å son estadísticamente idénticas a las de **2**. En este compuesto, la separación entre los ligandos hidruro H(01) y H(02) y H(02) y H(03) es 1.78(3) Å y 1.55(4) Å, respectivamente.

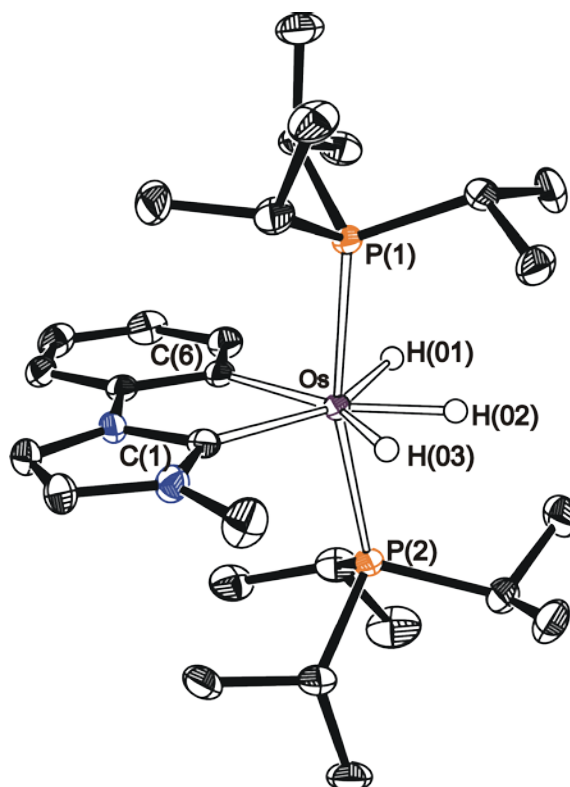


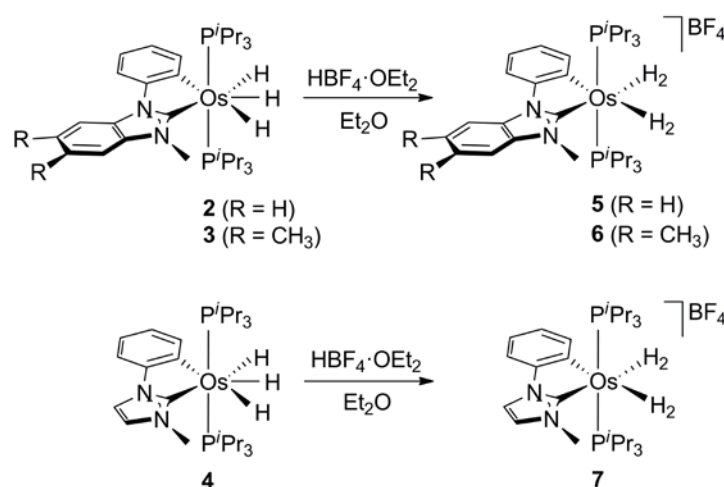
Figura 1.2. Diagrama ORTEP del compuesto **4** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno han sido eliminados por claridad. Longitudes de enlace seleccionados (Å) y ángulos (°): Os-C(1) = 2.076(3), Os-C(6) = 2.150(3), Os-P(1) = 2.3437(7), Os-P(2) = 2.3424(7), C(1)-Os-C(6) = 75.60 (10), P(1)-Os-P(2) = 166.01(2).

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **2-4** son consistentes con las estructuras que se muestran en las figuras 1.1 y 1.2. Los espectros de RMN de ^1H en diclorometano- d_2 entre 293 y 183 K muestran dos señales anchas entre -8 y -10 ppm en relación 1:2 correspondientes a los ligandos hidruro. En base a experimentos NOE, la señal a campo bajo se ha asignado al ligando hidruro en posición “*cisoides*” al átomo de carbono metalado del grupo fenilo, mientras que la señal a campo más alto es coherente con el intercambio rápido de los otros dos hidruros no equivalentes.

De acuerdo con la naturaleza clásica de los ligandos hidruro, se encontraron valores de T_1 mínimo (400 MHz) entre 102 y 181 ms para estas resonancias. Como es de esperar para dos fosfinas equivalentes, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran un singlete en torno a 25 ppm. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en benceno- d_6 , a temperatura ambiente, la característica más destacable es la presencia de las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados, que aparecen entre 190 y 206 ppm para la unidad NHC y en torno a 158 ppm para el grupo arilo, como tripletes con constantes de acoplamiento C-P entre 5 y 6 Hz.

1.3 Complejos bis(dihidrógeno)

El centro metálico de los complejos trihidruro de osmio(IV) **2-4** experimenta reducción al ser protonado. Así, la adición de 1.2 equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ a las disoluciones de estos compuestos, en dietiléter, a temperatura ambiente conduce a las sales de tetrafluoroborato de los correspondientes cationes bis(dihidrógeno) de osmio(II) **5-7** (esquema 1.3). Estas sales se aíslan como sólidos blancos en alto rendimiento (83-85%).



Esquema 1.3

El compuesto **6** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La figura 1.3a muestra un dibujo ORTEP del catión de la sal. La estructura confirma la reducción del centro metálico. El poliedro de coordinación en torno al átomo de osmio es el octaedro esperado para una especie saturada de un ion d^6 , con las fosfinas en posiciones *trans* ($P(1)-Os-P(2) = 164.99(2)^\circ$). El plano perpendicular está formado por las moléculas de hidrógeno coordinadas y el ligando quelato, que actúa con un ángulo de mordedura $C(1)-Os-C(6)$ de $77.30(8)^\circ$. La molécula de hidrógeno situada en posición *trans* al grupo arilo ($H(01)-H(02)$) está dispuesta casi paralela al eje $P-Os-P$, con los átomos de hidrógeno separados $0.89(4)$ Å. Por su parte, la molécula de hidrógeno dispuesta en posición *trans* a la unidad carbeno ($H(03)-H(04)$) se halla en el mismo plano que el ligando quelato C, C' y perpendicular al eje $P-Os-P$, con los átomos de hidrógeno separados $0.91(4)$ Å. Las distancias de enlace $Os-C(1)$ y $Os-C(6)$ de $2.055(2)$ Å y $2.121(2)$ Å, respectivamente, son similares a las encontradas en **2** y **4**. Como en los derivados trihidruro, la distancia $Os-C(NHC)$ es en torno a 0.07 Å más corta que la distancia de enlace Os -arilo. La estructura optimizada mediante cálculos DFT (figura 1.3b) confirma la interacción no clásica entre los átomos de hidrógeno enlazados al centro metálico ($H(01)-H(02) = 0.971$ Å; $H(03)-H(04) = 0.951$ Å).

Los espectros de RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y de $^{13}C\{^1H\}$ de **5-7** en diclorometano- d_2 son consistentes con la estructura que muestra la figura 1.3. En los espectros de RMN de 1H , las señales más destacadas son las debidas a las moléculas de hidrógeno coordinadas, que aparecen en torno a -7 ppm y tienen valores de $T_1(\text{min})$ medidos a 400 MHz entre 12 ± 2 y 14 ± 1 ms. Estos valores también apoyan la interacción no clásica entre los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico en disolución. Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestran un singlete entre 15 y 17 ppm, lo que está de acuerdo con la presencia de dos fosfinas equivalentes. Los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestran las señales

correspondientes a los átomos de carbono metalados de los ligandos quelato, entre 173 y 189 ppm para el carbeno y en torno a 147 ppm para el grupo arilo.

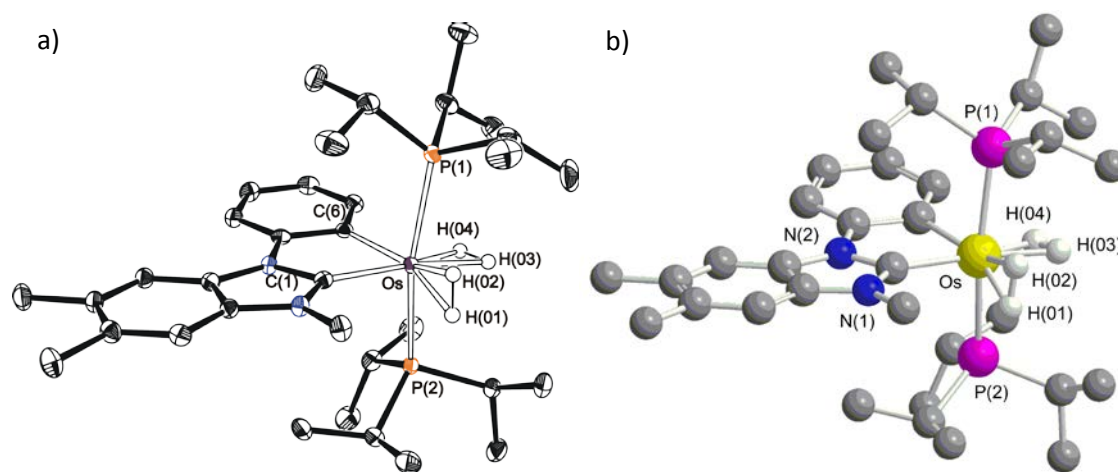


Figura 1.3. Diagrama ORTEP del catión del complejo **6** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%) (izquierda). Los átomos de hidrógeno, excepto las moléculas de dihidrógeno, han sido eliminados por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os-C(1) = 2.055(2), Os-C(6) = 2.121(2), Os-P(1) = 2.3964(6), Os-P(2) = 2.4021(6), H(01)-H(02) = 0.89(4), H(03)-H(04) = 0.91(4), C(1)-Os-C(6) = 77.30 (8), P(1)-Os-P(2) = 164.99(2). Estructura DFT optimizada del complejo **6** (derecha). Los átomos de hidrógeno, excepto las moléculas de dihidrógeno, han sido eliminados por claridad. Distancias de enlace seleccionadas (Å): H(01)-H(02) = 0.971, H(03)-H(04) = 0.951.

El comportamiento de los complejos **2-4** es marcadamente diferente al de la familia de complejos trihidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C,X})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($X = \text{O}, \text{N}$) previamente descrita,⁶⁴ donde el ligando quelato aniónico C,X evita la reducción del centro metálico. Estos compuestos reaccionan con HBF_4 , liberando hidrógeno molecular, para dar especies dihidruro insaturadas de osmio(IV), que se estabilizan mediante la coordinación de bases de Lewis débiles, como agua, acetona o haluros. Los compuestos **5-7** son sorprendentemente estables y han sido aislados y caracterizados sin observarse la disociación de hidrógeno molecular bajo atmósfera de argón ni la salida del ligando quelato. Con el fin de entender la sorprendente estabilidad de **5-7**, hemos estudiado la situación de enlace en **6** mediante cálculos DFT empleando las bases BP86-D3/def2-SVP.

El análisis de las interacciones osmio-carbono se realizó utilizando los métodos *Atoms In Molecules* (AIM) y *Natural Bonds Orbital* (NBO).

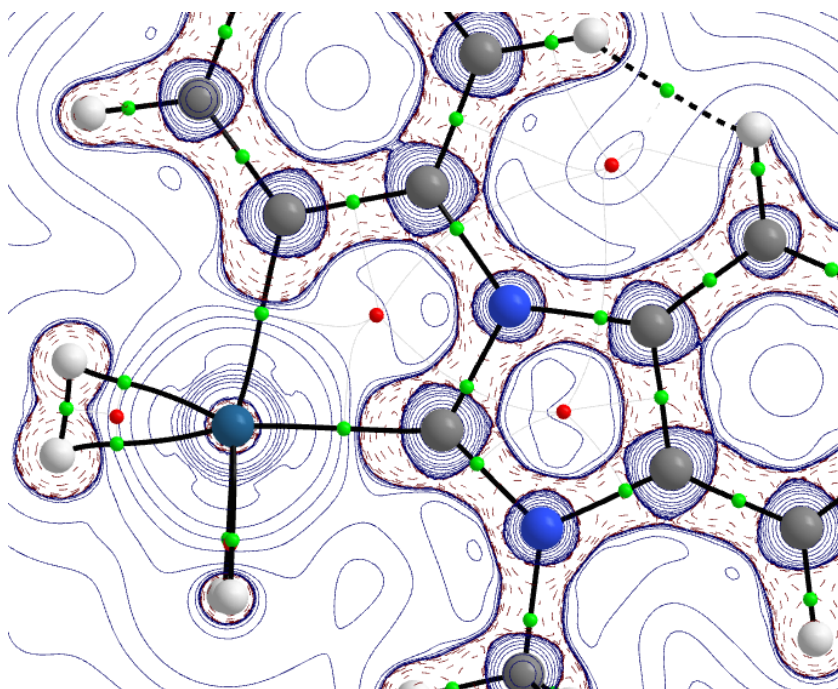


Figura 1.4. Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **6** con los enlaces C(arilo)–Os–C(NHC) definiendo el plano. Las líneas discontinuas indican áreas de concentración de carga ($\nabla^2\rho(r) < 0$) mientras que las líneas sólidas muestran áreas de disminución de carga ($\nabla^2\rho(r) > 0$). Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son los caminos de enlace, mientras que las pequeñas esferas verdes y rojas son los puntos críticos de enlace y del anillo, respectivamente. Las líneas sólidas que separan las cuencas atómicas indican zonas de flujo nulo atravesando el plano molecular.

La figura 1.4 muestra el diagrama de contorno de la laplaciana $\nabla^2\rho(r)$ de la densidad electrónica en el plano perpendicular al eje P–Os–P. Como era de esperar y de acuerdo con el método AIM, el complejo **6** tiene un metalaciclo de cinco miembros con dos puntos críticos de enlace (BCP) en los enlaces Os–C, así como un punto crítico de anillo (RCP) en el centro del anillo OsNC₃. Además, tanto el enlace Os–C(arilo) como el enlace Os–C(NHC) exhiben un área de concentración de carga ($\nabla^2\rho(r) < 0$, líneas sólidas) en las proximidades del átomo de carbono con un apéndice similar a una gota dirigido

hacia el átomo de osmio, lo que indica un enlace de capa cerrada de tipo dador-aceptor. Esta situación recuerda a otros osmaciclos con un enlace $\sigma(\text{C-Os})$ formado por donación de un par libre de electrones del átomo de carbono a un orbital d vacío del metal de transición.^{58e}

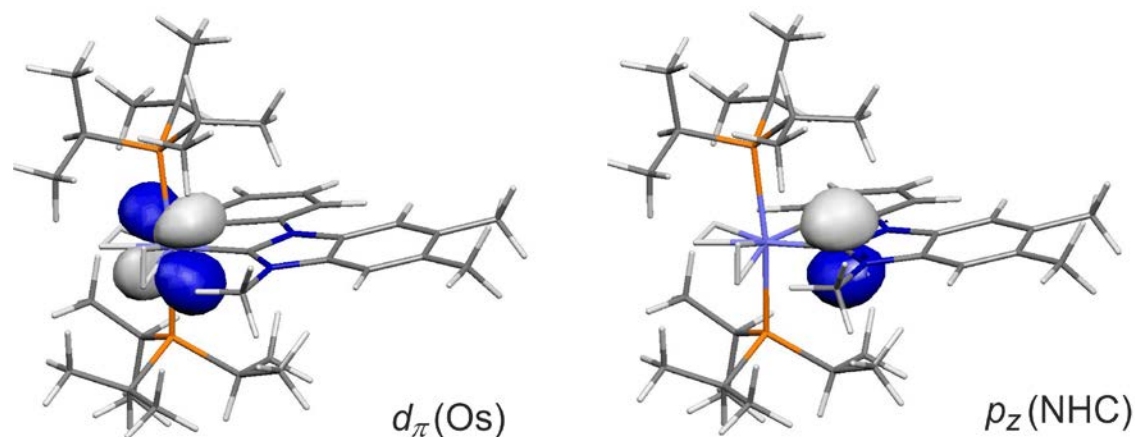


Figura 1.5. Orbitales naturales calculados (CNB) envueltos en la deslocalización estabilizante de dos electrones $d_{\pi}(\text{Os}) \rightarrow p_z(\text{NHC})$ en el complejo **6**.

El carácter doble de los enlaces Os-C puede medirse mediante las elipticidades calculadas (ε_c) en los puntos críticos de los enlaces.⁶⁵ El valor de estas elipticidades sugiere que la contribución π en el enlace Os-C(NHC, $\varepsilon_c = 0.183$) es significativamente mayor que en el enlace Os-C(arilo, $\varepsilon_c = 0.029$). Una conclusión similar se extrae del cálculo de los índices de enlace de Wiberg (WBI = 0.81 frente a 0.68 a.u.). En efecto, la teoría de perturbación de segundo orden (SOPT) y el método NBO localizan una deslocalización estabilizante de dos electrones desde un orbital atómico ocupado $d_{\pi}(\text{Os})$ al orbital atómico p_z del átomo de carbono metalado del carbeno (Figura 1.5). La energía de estabilización calculada SOPT es muy significativa ($\Delta E^{(2)} = -40.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y como era de esperar, mucho mayor que la deslocalización $d_{\pi}(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ en torno al grupo fenilo ($\Delta E^{(2)} = -6.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). En consecuencia, el orbital atómico p_z del átomo de carbono del carbeno tiene una ocupación electrónica notable (0.85e) y es aún mayor que

la calculada para el ligando carbeno libre (0.64e). Puede concluirse, por tanto, que el enlace Os-NHC tiene una retrodonación π muy importante, que incrementa significativamente la electrofilia del centro metálico.

Los enlaces Os-C influyen en la coordinación de las moléculas de hidrógeno al centro metálico. Como consecuencia de la retrodonación π del metal al átomo de carbono metalado del carbeno, la retrodonación del átomo de osmio a la molécula de hidrógeno dispuesta en posición *trans* al ligando NHC disminuye. El método SOPT indica que la retrodonación π desde el orbital doblemente ocupado $d_{\pi}(\text{Os})$ al orbital molecular $\sigma^*(\text{H}_2)$ de esta molécula es menor ($\Delta E^{(2)} = -30.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que al orbital molecular $\sigma^*(\text{H}_2)$ correspondiente a la molécula de hidrógeno dispuesta en posición *trans* al grupo fenilo ($\Delta E^{(2)} = -35.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Los enlaces Os-C(NHC) y Os-P se describen habitualmente como similares pero, en este caso, presentan diferencias significativas. Los índices de enlace de Wiberg indican que el enlace Os-C(NHC) es más fuerte que el enlace Os-P (0.81 frente a 0.69). Esto es debido a la capacidad aceptora π del orbital pz del átomo de carbono metalado del NHC, que no tiene un análogo en la fosfina. Las elipticidades siguen la misma tendencia, con un valor calculado de 0.183 para el enlace Os-C y otro mucho más pequeño de 0.040 para el enlace Os-P.

1.4 Desprotonación y sustitución de las moléculas de hidrógeno coordinadas

La electrofilia del centro metálico de los compuestos dihidrógeno **5-7** activa la heterólisis de una de las moléculas de hidrógeno coordinadas. Como consecuencia, los complejos **5-7** son ácidos de Brønsted fuertes. En acetona y a temperatura ambiente, los compuestos dihidrógeno están en equilibrio con sus precursores trihidruro **2-4**. A 25°C

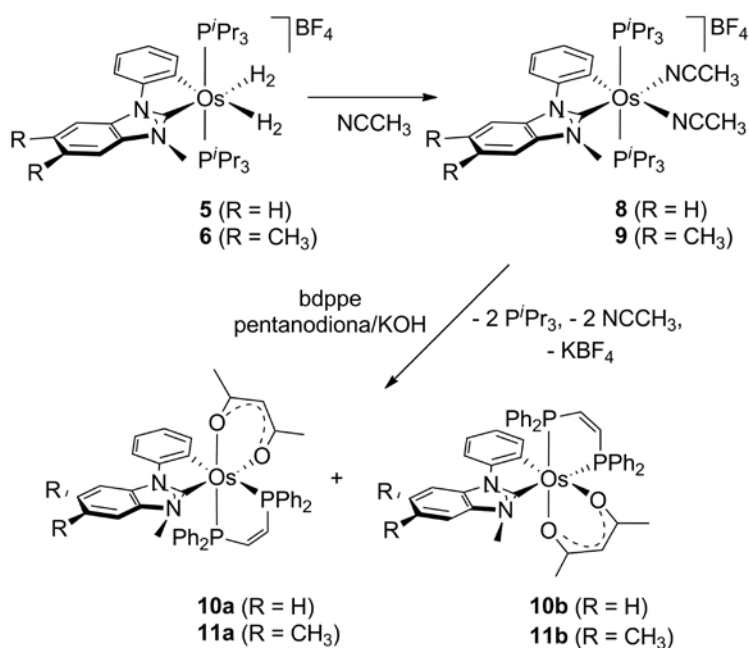
los valores de las constantes de equilibrio de disociación (K_{eq}), determinados mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, son 2.4×10^{-5} (**5** y **6**) y 1.1×10^{-5} (**7**). Estos valores permiten calcular valores de pK_a^{acetona} de 3.5 (**5** y **6**) y 3.8 (**7**). Con el objetivo de comparar la acidez de estos complejos con aquellos de las especies solubles en agua, se calcularon los valores de pK_a^{acuoso} , 2.5 (**5** y **6**) y 2.8 (**7**), mediante la ecuación 1.⁶⁶ Los resultados revelan que la acidez de los complejos dihidruro **5-7** es similar a la acidez del ácido fosfórico ($pK_{a1}^{\text{acuoso}} = 2.15$)⁶⁷ y a compuestos orgánicos como el ácido bromoacético ($pK_{a1}^{\text{acuoso}} = 2.69$) o el ácido cloroacético ($pK_a^{\text{acuoso}} = 2.85$).⁶⁸

$$pK_a^{\text{acuoso}} \text{ (5; 6; 7)} = pK_{eq} \mp pK_a^{\text{acuoso}} \text{ ([(CH}_3\text{)}_2\text{COH]}^+) \quad (1)$$

La heterólisis de una de las moléculas de hidrógeno coordinadas de los derivados bis(dihidrógeno) para dar los trihidruros **2-4** puede verse como la última etapa en el proceso de metalación directa de las sales de fenilbencimidazolio y fenilimidazolio. Este proceso puede racionalizarse como sigue: sobre una especie dihidruro insaturada, generada mediante la pérdida de dos moléculas de hidrógeno de **1**, la coordinación inicial de un enlace *orto*-CH del sustituyente fenilo de la sal podría promover su ruptura homolítica y la transferencia de protón concertada desde la unidad (NHC)H⁺ a uno de los ligandos hidruro, para generar los compuestos **5-7**, de una manera que recuerda la deshidrogenación de amoniacoborano sobre los dihidruros insaturados $\text{IrH}_2(\text{POCOP}^{\text{tBu}})$ ^{6,50a} ($\text{POCOP}^{\text{tBu}} = \kappa^3\text{-}P,C,P\text{-}(\text{OP}^{\text{tBu}})_2\text{C}_6\text{H}_3$) y $\text{OsH}_2(\text{CO})(\text{P}^{\text{tPr}})_2$.⁶⁹ La transferencia final del protón aceptado a una base externa debería dar los compuestos **2-4**.

La molécula de hidrógeno es una base de Lewis débil. Así, esta molécula es desplazada de la esfera de coordinación del metal por ligandos con gran capacidad

coordinante y que sean también bases conjugadas de ácidos de Brønsted fuertes. A diferencia de la acetona, el acetonitrilo sustituye las moléculas de hidrógeno coordinadas de **5** y **6**. Consecuentemente, la agitación de disoluciones de los compuestos dihidrógeno en acetonitrilo bajo argón, a temperatura ambiente, durante 20 horas, da lugar a los derivados bis(solvato) **8** y **9**, que han sido aislados como solidos verdes con rendimientos del 85% y 89% respectivamente (Esquema 1.4).



Esquema 1.4

El complejo **9** ha sido caracterizado por difracción de rayos X. La estructura tiene dos cationes y dos aniones químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La figura 1.6 muestra una vista de uno de estos cationes. El poliedro de coordinación en torno al átomo de osmio puede racionalizarse como un octaedro distorsionado con las fosfinas dispuestas en posiciones mutuamente *trans* (P(1)-Os-P(2) = 173.49(3)° y 175.15(3)°). El ligando quelato (C(1)-Os-C(6) = 78.06(12)° y 78.66(12)°) y las moléculas de acetonitrilo se sitúan en el plano perpendicular al eje P-Os-P. Las longitudes de enlace Os-C(1) de 2.014(3) y 2.004(3) Å

así como las distancias Os-C(6) de 2.074(3) y 2.071(3) Å comparan bien con aquellas de **2**, **4** y **6**, aunque ahora son ligeramente más cortas.

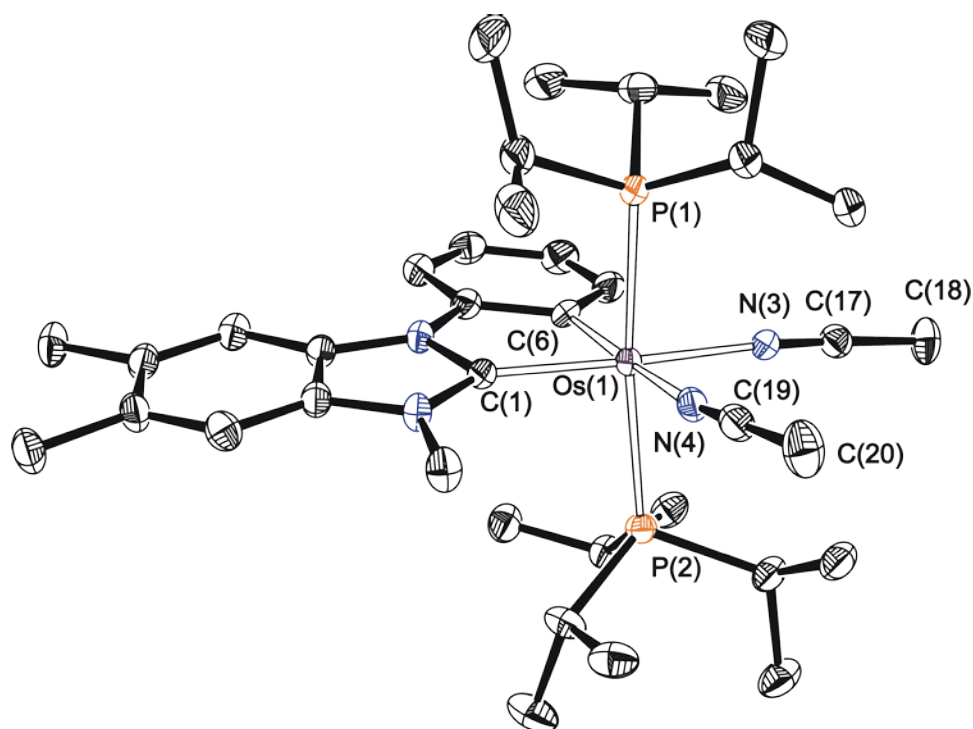


Figura 1.6. Diagrama ORTEP del complejo **9** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógenos se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os-C(1) = 2.014(3), 2.003(3), Os-C(6) = 2.074(3), 2.071(3), Os-P(1) = 2.4208(8), 2.4324(8), Os-P(2) = 2.4172(8), 2.4160(8), Os-N(3) = 2.078(3), 2.069(2), Os-N(4) = 2.092(3), 2.092(2), C(1)-Os-C(6) = 78.08(12), 78.67 (12), P(1)-Os-P(2) = 173.49(3), 173.15(3).

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **8** y **9**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son coherentes con la estructura mostrada en la Figura 1.6. De acuerdo con la presencia de dos ligandos acetonitrilo inequivalentes en los complejos, cada espectro de RMN de ^1H contiene dos resonancias en torno a 2.7 ppm correspondientes a los grupos metilo de los ligandos acetonitrilo. Cada espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra dos resonancias en torno a 123 y 125 ppm correspondientes a los CN y dos señales correspondientes a grupos metilo a 5.4 y 5.3 ppm. Las resonancias debidas a los átomos de carbono metalados del ligando quelato aparecen a 187 ppm (NCN) y a

147 ppm (C_{Ph}). Como era de esperar, las fosfinas, que son equivalentes, dan lugar a un singlete en torno a 10 ppm en los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$.

Las moléculas de acetonitrilo y los ligandos fosfina de **8** y **9** pueden reemplazarse por *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (bdppe) y acetilacetato (acac) en una reacción *one pot* para dar complejos con tres ligandos quelato diferentes, dadores-*C,C*, *P,P*, y *O,O*. El tratamiento de disoluciones de **8** y **9** en tetrahidrofurano con 1 equivalente de difosfina y 2.0 equivalentes de pentano-2,4-diona en presencia de 2.0 equivalentes de hidróxido de potasio, a 50°C, durante cinco horas da lugar de forma cuantitativa a una mezcla 1:1 de los dos posibles isómeros (P en posición *trans* al arilo (**a**) o P en posición *trans* al NHC (**b**)) de **10** y **11** (esquema 1.4). Los isómeros se separaron atendiendo a su diferente solubilidad en pentano y aislados con rendimientos moderados. Estos complejos fueron completamente caracterizados, incluyendo análisis por difracción de rayos X de **10a** y **11b**. Las figuras 1.7 y 1.8 muestran vistas de la estructura octaédrica de estos compuestos. Los ángulos y distancias de enlace se encuentran en el rango esperado y no requieren más comentarios.

Los espectros de RMN de 1H contienen las señales características de los tres tipos de ligandos. De acuerdo con la presencia de dos grupos PPh_2 inequivalentes, los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contienen sistemas de spin AB centrados entre 27 y 43 ppm para los isómeros **a** y entre 30 y 49 ppm para los isómeros **b**. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento C-P para las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados de los ligandos quelato *C,C* en los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ son consistentes con la estereoquímica de cada isómero (ver parte experimental).

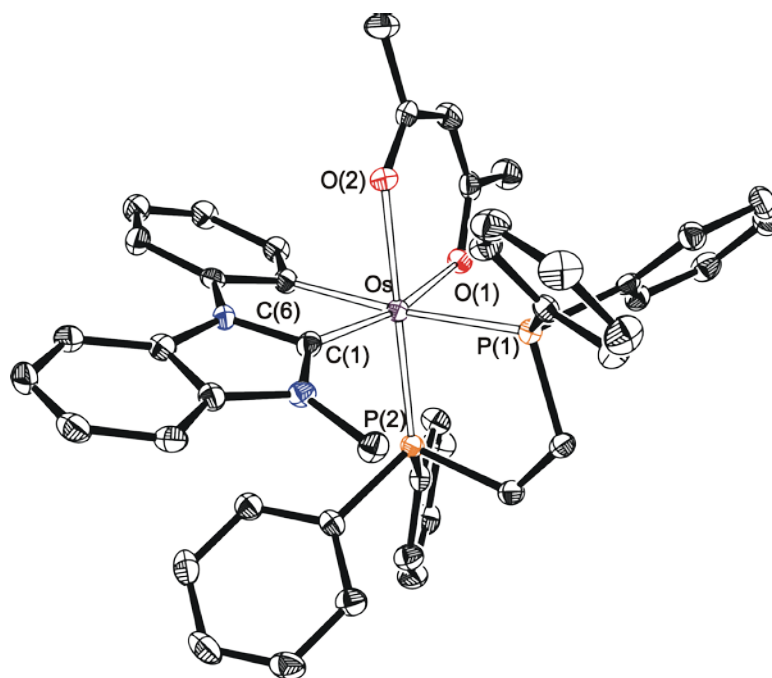


Figura 1.7. Diagrama ORTEP del complejo **10a** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os-C(1) = 1.998(3), Os-C(6) = 2.100(3), Os-P(1) = 2.3251(9), Os-P(2) = 2.227(9), Os-O(1) = 2.136(2), Os-O(2) = 2.150(2), C(1)-Os-C(6) = 78.63(14), O(1)-Os-O(2) = 86.20(9), P(1)-Os-P(2) = 83.65(3).

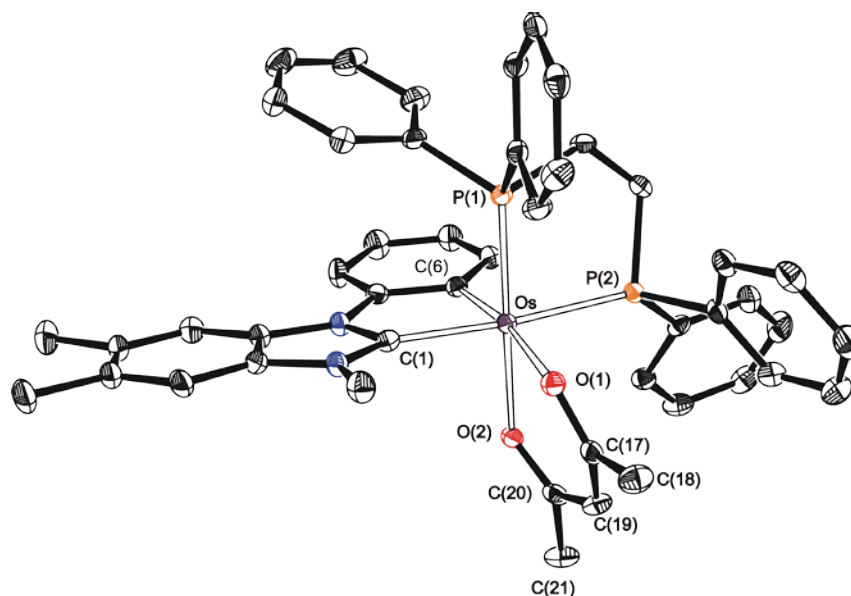


Figura 1.8. Diagrama ORTEP del complejo **11b** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno han sido eliminados por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os-C(1) = 2.048(3), Os-C(6) = 2.065(3), Os-P(1) = 2.2271(7), Os-P(2) = 2.3155(7), Os-O(1) = 2.1780(19), Os-O(2) = 2.1500(18), C(1)-Os-C(6) = 78.23(11), O(1)-Os-O(2) = 84.58(7), P(1)-Os-P(2) = 83.24(2).

1.5 Conclusiones

El complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ promueve la metalación directa de sales de N-fenilbencimidazolio y N-fenilimidazolio para dar derivados trihidruro de osmio(IV) con ligandos quelato aniónicos $C_{\text{arilo}}, C_{\text{NHC}}$. El centro metálico de estos compuestos sufre reducción por protonación dando lugar a derivados bis(dihidrógeno). Los cálculos DFT mediante los métodos AIM y NBO han revelado que el enlace Os-C(NHC) de la unión Os-quelato tolera una importante retrodonación π desde un orbital atómico $d_{\pi}(\text{Os})$ doblemente ocupado al orbital atómico p_z del átomo de carbono metalado del carbeno, lo que incrementa la electrofilia del centro metálico. Así, una de las moléculas de hidrógeno coordinadas de los compuestos bis(dihidrógeno) se activa frente a la heterólisis. Como consecuencia, los compuestos bisdihidrógeno se comportan como ácidos de Brønsted con valores de $\text{p}K_{\text{a}}$ entre 2.5 y 4.1 en la escala pseudo acuosa. En presencia de ligandos coordinantes, que también sean bases conjugadas de ácidos de Brønsted muy fuertes, las moléculas de hidrógeno son sustituidas por estos ligandos.

En conclusión, los ligandos NHC son herramientas muy útiles para estabilizar interacciones H-H no clásicas debido a su capacidad π -aceptora significativa, que es mayor que la de grupos arilo y ligandos alquifosfina.

CAPÍTULO 2

Preparación de complejos OsHC_6 con estructura octaédrica apicada, mediante reacciones secuenciales de activación de C-H dirigidas por un átomo de carbono

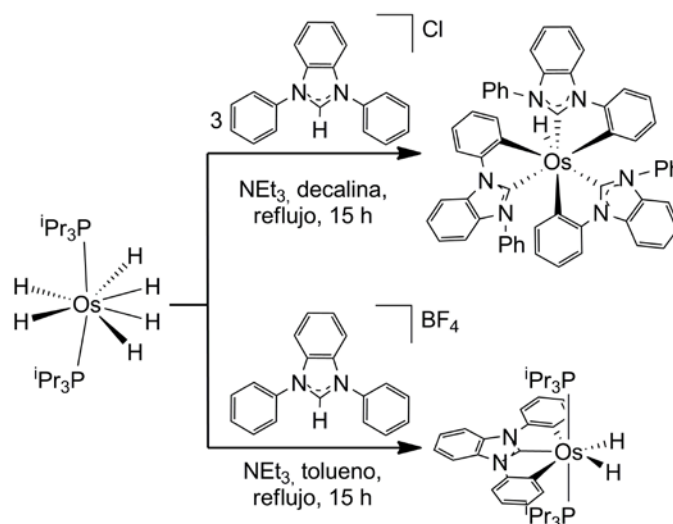
2.1 Introducción

La activación de enlaces C-H es un tema clásico en química organometálica por su conexión con la funcionalización de moléculas orgánicas no activadas y porque proporciona una entrada directa a compuestos con un enlace σ metal-carbono.^{7,22,70} Entre las diferentes estrategias disponibles para estabilizar el enlace generado, se considera que la asistencia mediante quelatación es uno de los caminos más eficientes. La quelatación da lugar a compuestos organometálicos con mayor estabilidad,^{1c,1d,5a,71} lo que puede ser determinante para la preparación de compuestos no convencionales.

La quelatación se produce mediante la coordinación de un heteroátomo con pares de electrones libres, como N, O, P, S, Se y As. Así, las reacciones están asistidas por el heteroátomo y, además, dirigidas por éste cuando el heteroátomo se coordina antes de que el proceso de activación del enlace C-H tenga lugar.⁷² El carbono es un excelente átomo director. Sin embargo, las activaciones asistidas por él son escasas en comparación con las asistidas por heteroátomos. En este contexto, debe tenerse en cuenta que la coordinación previa del átomo de carbono a menudo requiere del uso de procedimientos específicos. Teniendo en cuenta esto, los carbenos N-heterocíclicos son los mejores grupos asistentes.^{44f,45d,45f,45g,73}

Nuestro grupo de investigación ha descubierto, durante el estudio de la reactividad del complejo hexahidruro de osmio(VI) $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ frente a sales de imidazolio y bencimidazolio,^{59-60,74} que el tratamiento de disoluciones de esta especie d^2 en decalina con 3.0 equivalentes de cloruro de N,N'-difenílbencimidazolio y 3 equivalentes de NEt_3 a reflujo da lugar al compuesto $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$, de tipo MHC_6 , como resultado de la activación C-asistida de un enlace *orto*-CH de uno de los sustituyentes

fenilo y de la metalación directa del grupo bencimidazolio de 3 equivalentes de la sal (Esquema 2.1).⁷⁵



Esquema 2.1

Los complejos de metales de transición que contienen solo átomos de carbono e hidrógeno en la esfera de coordinación del metal han jugado un papel determinante en el desarrollo conceptual de la química actual. Además, en los últimos años se ha observado que algunos de ellos tienen aplicaciones notables en ciencia de los materiales.⁷⁶ Estos compuestos organometálicos de “sangre azul” se estabilizan con centros metálicos en estados de oxidación bajos y números de coordinación, habitualmente, inferiores a seis.⁷⁷ El complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C}(\text{PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ destaca por ser el primer complejo organometálico de “sangre azul” heptacoordinado de un metal del grupo del platino y por tener un centro metálico en alto estado de oxidación. Los compuestos organometálicos heptacoordinados de “sangre azul” se conocían para metales de los grupos 5 y 6.⁷⁸ A diferencia de la especie de osmio, ellos tienen un núcleo MC_7 estabilizado mediante ligandos isocianuro lineales. Curiosamente, aunque el poliedro más común es la bipirámide pentagonal para el número de coordinación 7, en particular para el osmio(IV),^{57c,57g-i,58f,79} el núcleo MHC_6 del complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C}(\text{PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ tiene la forma de un octaedro monoapicado.

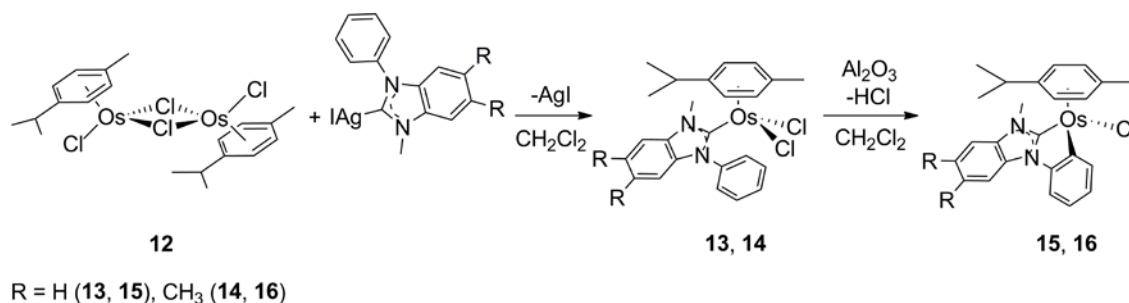
La inesperada formación del complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ es un claro caso de serendipia dado que el uso de la sal de BF_4 en lugar del cloruro da el compuesto dihidruro pinza-C,C,C, $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-BIm-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (Esquema 2.1). El interés conceptual de los compuestos organometálicos de “sangre azul” y la novedad de los compuestos de osmio(IV) con un núcleo MHC_6 nos llevó a desarrollar una ruta sintética racional para preparar este nuevo tipo de compuestos. En este capítulo describimos un procedimiento general que implica la entrada secuencial de tres ligandos bencimidazolilideno N-fenil sustituidos y su posterior ortometalación C-dirigida.

2.2 Coordinación y ciclación del primer ligando

Todos los intentos de obtener complejos OsHC_6 partiendo del compuesto $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y las sales de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio ($[\text{PhMeBImH}]^+$) o 1-fenil-3-metil-1-*H*-5,6-dimetil-bencimidazolio ($[\text{PhMeBIm}^*\text{H}]^+$) fueron infructuosos. En todos los casos se obtuvieron mezclas complicadas de productos, que no han sido identificadas, salvo en el caso del tratamiento a reflujo de disoluciones del complejo hexahidruro con las sales de tetrafluoroborato en presencia de NEt_3 . En estas condiciones se obtienen los trihidruros correspondientes, $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-(MeL-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{L} = \text{BIm, BIm}^*$), como se ha visto en el capítulo anterior. Desafortunadamente, los compuestos trihidruro no nos han permitido introducir un segundo ligando quelato C,C en la esfera de coordinación del metal. A la vista de esta situación, decidimos usar el dímero de *p*-cimeno, $[\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ (**12**), que había demostrado ser un material de partida útil para preparar complejos de osmio con ligandos NHC.⁸⁰

El primer ligando NHC se introdujo en la esfera de coordinación del átomo de osmio mediante transmetalación desde las especies correspondientes de plata PhMeLAgI ($\text{L} = \text{BIm}$ ó BIm^*). Estas especies se generaron *in situ* mediante el procedimiento de

Rourke y colaboradores⁸¹ y han sido usadas previamente por el grupo de Wang para preparar derivados de platino(II).⁸² La transmetalación da lugar a los derivados mononucleares $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{MePhL})$ ($\text{L} = \text{BIm}$ (**13**), BIm^* (**14**)) que se aislaron como sólidos naranjas con rendimientos próximos al 80% (Esquema 2.2). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **13** y **14**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente demuestran la presencia de un ligando NHC coordinado al átomo metálico. La señal más destacable en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es un singlete alrededor de 174 ppm correspondiente al átomo de carbono metalado del carbeno.



Esquema 2.2

La ortometalación del sustituyente fenilo del ligando NHC se consiguió agitando las disoluciones de los compuestos **13** y **14** en diclorometano en presencia de Al_2O_3 , durante 24 h, a temperatura ambiente. Los complejos $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeL-C}_6\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})$ ($\text{L} = \text{BIm}$ (**15**), BIm^* (**16**)) resultantes se aislaron como sólidos amarillos. El rendimiento de las reacciones es casi cuantitativo respecto de **12** cuando las reacciones se llevan a cabo en condiciones *one pot* sin la necesidad de aislar los compuestos **13** y **14**. La ortometalación se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X de **15**, que tiene cuatro moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 2.1 muestra una vista de una de ellas. La geometría en torno al centro metálico es próxima a un octaedro con el areno ocupando tres sitios de una cara. El ligando quelato C,C, que actúa con ángulos de mordedura $\text{C}(1)\text{-Os-C}(10)$ de $76.62(15)^\circ$, $76.75(15)^\circ$, $76.45(15)^\circ$ y $76.54(15)^\circ$, se dispone en la cara

opuesta al areno. Las distancias de enlace Os-C(1) de 2.013(4), 2.016(4), 2.016(4) y 2.015(4) Å son comparables a las publicadas previamente para compuestos Os-NHC con una coordinación normal del ligando NHC,^{62b,62d-f,83} mientras que las longitudes de enlace Os-C(10) de 2.074(4), 2.075(4), 2.076(4) y 2.075(4) Å están de acuerdo con las distancias de enlace Os-arilo encontradas en otros osmaciclos de cinco miembros resultantes de reacciones de ortometalación.^{36,63a,63b} Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **15** y **16**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura de la Figura 2.1. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los átomos de carbono del ligando quelato aparecen como singletes en torno a 185 (NHC) y 136 (Ph) ppm.

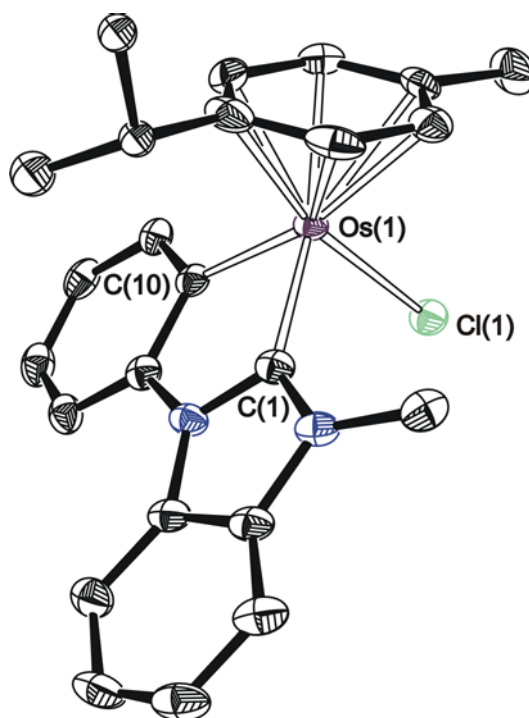
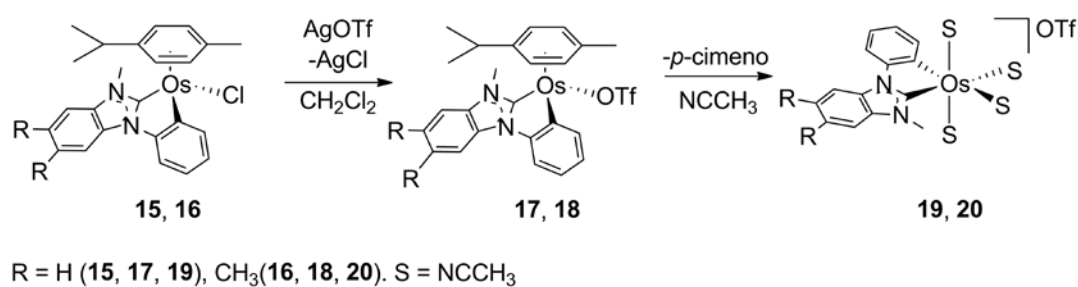


Figura 2.1. Diagrama ORTEP del complejo **15** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os(1)–C(1) = 2.013(4), 2.016(4), 2.016(4) y 2.015(4), Os(1)–C(10) = 2.074(4), 2.075(4), 2.076(4) y 2.075(4), C(1)–Os(1)–C(10) = 76.62(15), 76.75(15), 76.45(15) y 76.54(15).

2.3 Desplazamiento del ligando *p*-cimeno

Una vez obtenidos los compuestos **15** y **16** intentamos la coordinación de un segundo ligando NHC al centro metálico mediante transmetalación desde las especies de plata correspondientes. Sin embargo, no se observó el desplazamiento del ligando cloruro por el grupo NHC y los complejos **15** y **16** se recuperaron de las mezclas, sin cambios, con un alto rendimiento. Entonces, decidimos sustituir el ligando cloruro por un grupo saliente mejor como es el anión triflato (OTf). El tratamiento de **15** y **16** con cantidades estequiométricas de AgOTf en diclorometano a temperatura ambiente produce el precipitado de AgCl y la formación de los derivados triflato Os(OTf){ κ^2 -C,C-(MeL-C₆H₄)}(η^6 -*p*-cimeno) (L = BIm (**17**), BIm* (**18**)). Estos compuestos se aislaron como sólidos verdes con rendimientos del 80% (**17**) y 94% (**18**) (Esquema 2.3). De acuerdo con **15** y **16**, los espectros de RMN de ¹³C{¹H} de **17** y **18**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente contienen singletes en torno a 182 y 149 ppm correspondientes a los átomos de carbono metalados del bencimidazolilideno y del sustituyente fenilo, respectivamente. La presencia del ligando OTf la confirmó un singlete en torno a -79 ppm en los espectros de RMN de ¹⁹F{¹H}. A diferencia de **15** y **16**, los complejos **17** y **18** reaccionan con PhMeLAgI pero, desafortunadamente, las reacciones dan mezclas complejas de productos que no han podido ser identificados. Esto probablemente es consecuencia de la presencia del ligando *p*-cimeno en la esfera de coordinación del osmio.



Esquema 2.3

La sustitución de ligandos en complejos octaédricos semi-sandwich de osmio(II) tiene una energía de activación muy alta debido a la dependencia de la energía de activación del campo cristalino de Δ_0 .⁸⁴ Como consecuencia, y a diferencia de lo observado en rutenio,⁸⁵ el desplazamiento del ligando *p*-cimeno es un problema grave para el osmio, que requiere generalmente condiciones fotoquímicas.⁸⁶ No obstante, hemos observado que el acetonitrilo promueve el desplazamiento térmico del ligando *p*-cimeno de complejos alquilideno de osmio(II) con ligandos NHC.^{62a,87} Pese a que este proceso está favorecido por el gran efecto *trans* del ligando alquilideno, esta observación nos llevó a calentar disoluciones en acetonitrilo de los compuestos **17** y **18** a 75 °C. En estas condiciones, y tras agitar durante nueve días, se obtuvieron los complejos tetra(solvato) Os{ κ^2 -C,C-(MeL-C₆H₄)(CH₃CN)₄]OTf (L = BIm (**19**), BIm* (**20**)) como sólidos verdes de forma casi cuantitativa. La estructura de difracción de rayos X del complejo **19** confirmó el éxito inesperado de la sustitución. La figura 2.2 muestra una vista del catión de la sal. La geometría en torno al átomo de osmio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con ángulos N(3)-Os-N(6), N(4)-Os-C(1), y N(5)-Os-C(10) de 175.71(10)°, 171.89(11)° y 178.05(10)°, respectivamente. Las distancias de enlace Os-C(1) y Os-C(10) de 1.997(3) y 2.053(3) Å son comparables a las distancias Os-C(quelato) en **15**. Las separaciones Os-N son consistentes con la diferente influencia *trans* ejercida por los grupos dadores situados en posiciones *trans*, disminuyendo en la secuencia 2.109(3) Å (Os-N(5), N en posición *trans* a Ph) > 2.088(3) Å (Os-N(4), N en posición *trans* a BIm) > 2.015(3) ≈ 2.013(3) Å (Os-N(6) y Os-N(3), N en posición *trans* a CH₃CN). De acuerdo con el complejo **15**, los espectros de RMN de ¹³C{¹H} en acetonitrilo-*d*₃ a temperatura ambiente de los complejos **19** y **20** muestran singletes, en torno a 186 (NHC) ppm y entre 136 y 149 (Ph) ppm, correspondientes a los átomos de carbono del ligando quelato.

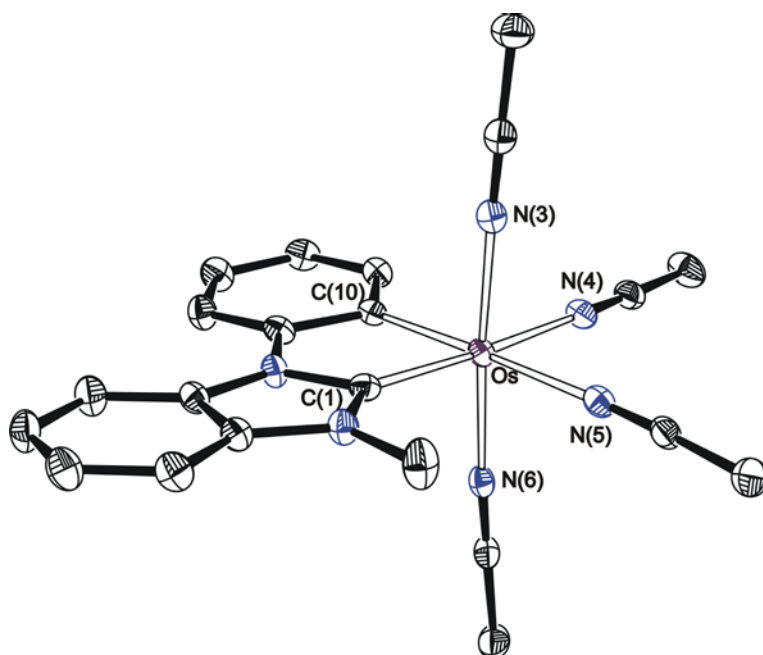
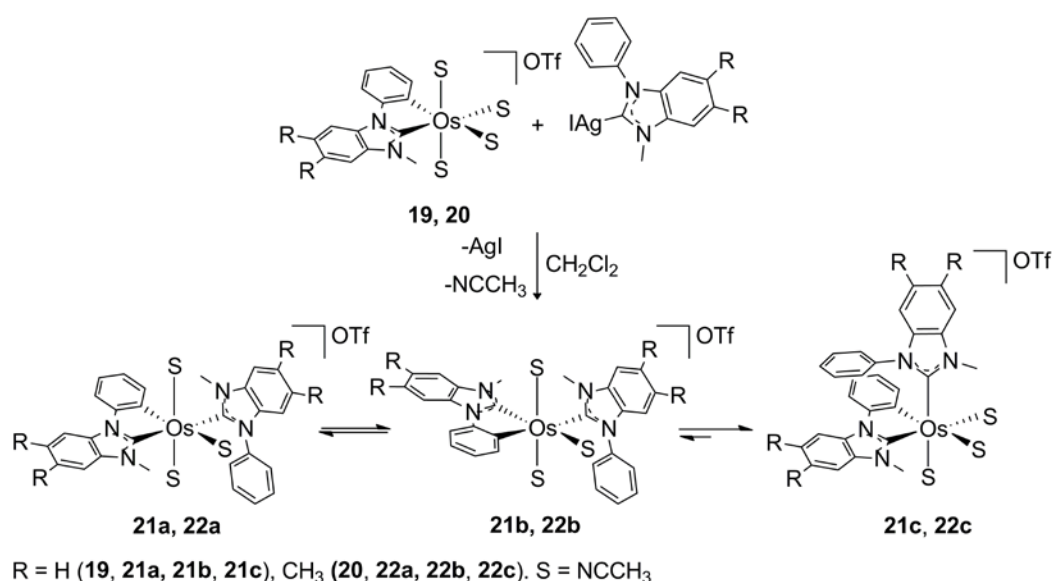


Figura 2.2. Diagrama ORTEP del catión del complejo **19** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–C(1) = 1.997(3), Os–C(10) = 2.053(3), Os–N(3) = 2.013(3), Os–N(4) = 2.088(3), Os–N(5) = 2.109(3), Os–N(6) = 2.015(3), C(1)–Os–C(10) = 78.41(12), C(1)–Os–N(4) = 171.89(11), C(10)–Os–N(5) = 178.05(10), N(3)–Os–N(6) = 175.71(10).

2.4 Coordinación del segundo ligando NHC

La ausencia del areno es esencial para la coordinación de un nuevo ligando NHC. En contraste con **15-18**, los complejos tetra(solvato) **19** y **20** son eficientes aceptores de carbenos. Como consecuencia, la transmetalación desde la plata al átomo de osmio de estos compuestos ocurre limpiamente a temperatura ambiente dando los complejos $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeL-C}_6\text{H}_4)\}(\text{MePhL})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{OTf}$ (L = BIm (**21**), BIm* (**22**)). Esta reacción conlleva el desplazamiento de una molécula de acetonitrilo por el ligando NHC. Los complejos **21** y **22** se aíslan como sólidos verdes con rendimientos del 76% y 86%, respectivamente. Estos compuestos existen como una mezcla 1:1 de los dos posibles isómeros con los ligandos acetonitrilo en posición *mer*. El isómero **a** contiene los grupos L dispuestos en posiciones mutuamente *trans* mientras que el **b** tiene los grupos L

dispuestos en posiciones *cis* (Esquema 2.4). Aunque en un primer momento se debería esperar cuatro señales para los grupos metilo de los ligandos acetonitrilo en los espectros de RMN de ^1H de las mezclas, dos para cada isómero, los espectros contienen seis señales entre 1.7 y 2.3 ppm. La ausencia de equivalencia entre los ligandos acetonitrilo dispuestos en posiciones *trans* sugiere que la rotación del ligando NHC monodentado en torno al enlace Os-C está impedida a consecuencia del requerimiento estérico de los sustituyentes del átomo de nitrógeno del grupo bencimidazolilideno. Las diferencias espectroscópicas más destacables entre los isómeros **a** y **b** se observan en el espectro NOESY ^1H - ^1H de la mezcla. En este espectro, la resonancia asignada al fragmento NCH_3 del ligando monodentado NHC del isómero **a** (δ , 3.96 (**21a**); 3.90 (**22a**)) muestra un pico de cruce con una de las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo fenilo metalado del ligando quelato, concretamente, con la resonancia correspondiente al átomo de hidrógeno situado en posición *orto* respecto al centro metálico (δ , 7.17 (**21a**); 7.13 (**22a**)). Por otro lado, la resonancia asignada al NCH_3 del ligando NHC monodentado de los isómeros **b** (δ , 3.90 (**21b**); 3.84 (**22b**)) da un pico de cruce con la resonancia del grupo NCH_3 del ligando quelato (δ , 3.65 (**21b**); 3.58 (**22b**)).



Esquema 2.4

Las mezclas evolucionan a sus respectivos isómeros con los ligandos acetonitrilo en disposición *fac* **21c** y **22c**, tanto en diclorometano, como en acetonitrilo o incluso en el estado sólido. El isómero *fac* es el producto mayoritario de las mezclas tras dos días en acetonitrilo a 75°C. En estas condiciones, no se observan las especies resultantes de la ortometalación del sustituyente fenilo del nuevo ligando NHC coordinado, aunque el intercambio del papel monodentado-quelato entre los ligandos NHC no debería descartarse. Los complejos **21c** y **22c** se aislaron también como sólidos verdes con rendimientos del 85% y 62%, respectivamente.

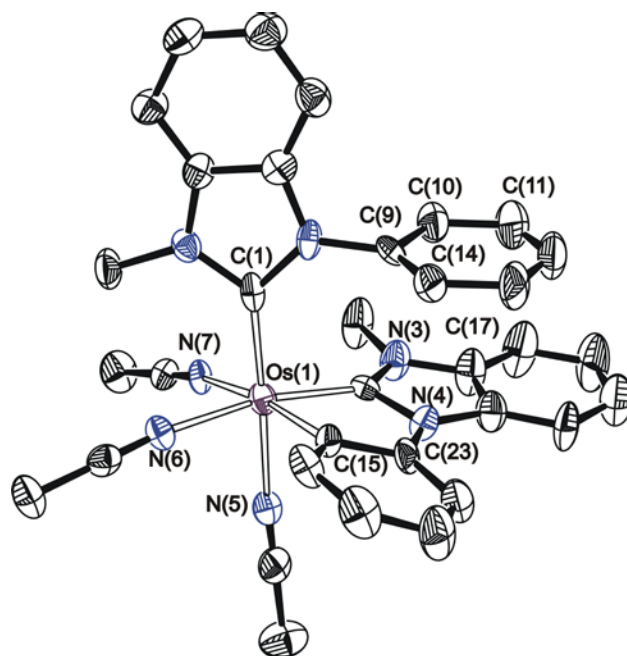


Figura 2.3. Diagrama ORTEP del catión del complejo **21c** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os(1)–C(1) = 1.978(10) y 2.020(10), Os(1)–C(15) = 1.986(9) y 1.971(11), Os(1)–C(24) = 2.062(10) y 2.042(10), C(49)–Os(1)–C(58) = 77.9(4) y 78.6(4).

El complejo **21c** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La estructura tiene dos cationes y dos aniones químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 2.3 muestra una vista de uno de los cationes. El poliedro de coordinación en torno al átomo de osmio se puede racionalizar

como un octaedro distorsionado con los ligandos acetonitrilos en posición *fac*. El ligando quelato muestra longitudes de enlace Os-BIm de 1.986(9) y 1.971(11) Å (Os(1)-C(15)) y distancias osmio-arilo de 2.042(10) y 2.062(10) Å (Os(1)-C(24)), que concuerdan con las de **15** y **19**. Las longitudes de enlace Os-BIm de 2.020(10) y 1.978(10) Å (Os(1)-C(1)) para el ligando NHC monodentado son estadísticamente idénticas a las distancias Os-Bim en el quelato. El sustituyente fenilo del ligando monodentado se sitúa de forma paralela a los anillos aromáticos del ligando quelato. La separación entre los centroides de estos anillos es 3.3 y 4.4 Å. Los ángulos diedros entre los planos ($2-20^\circ$) son pequeños y los ángulos entre el vector centroide-centroide y el normal al plano de los anillos están entre $14-32^\circ$. Esto es consistente con las interacciones entre fragmentos aromáticos.⁸⁸ Con la intención de conseguir más información sobre la naturaleza del apilamiento $\pi-\pi$, llevamos a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica de **21c** a través de cálculos DFT en el nivel B3LYP(D3)//SDD(f)/6-31G** usando el enfoque AIM. Los resultados muestran cuatro interacciones entre el sustituyente fenilo del ligando NHC monodentado y los anillos aromáticos del grupo quelato, tal y como se observa en los puntos críticos (BCP) detectados en el gráfico (Figura 2.4). Se han identificado dos tipos de contactos, C-C y C-N. Los contactos C-C incluyen a los átomos C(14) y C(23), C(9) y C(15) y C(11) y C(17). El contacto C-N se produce entre C(10) y N(3). El incremento de la separación entre los átomos unidos por un camino de enlace sigue la secuencia 3.109 (C14)-C(23)) < 3.119 (C(9)-C(15)) < 3.204 (C(10)-N((3))) < 3.399 (C(11)-C(17)) Å. Los valores de la densidad electrónica en los BCPs correspondientes al apilamiento $\pi-\pi$ están de acuerdo con interacciones de capa cerrada. Estos valores de densidad electrónica son pequeños y se incrementan conforme la separación entre los átomos envueltos en ella decrece, es decir, según la secuencia C(11)-C(17) (0.0061) < C(10)-N(3) (0.0078) < C(9)-C(15) (0.0089) < C(14)-C(23) (0.0092) u.a.. Los valores pequeños de la Laplaciana (0.0177-

0.0297 u.a.) junto con los valores pequeños y positivos de la densidad de energía electrónica total (0.0007-0.0013 u.a.) son consistentes con el carácter no covalente de las interacciones.⁸⁹

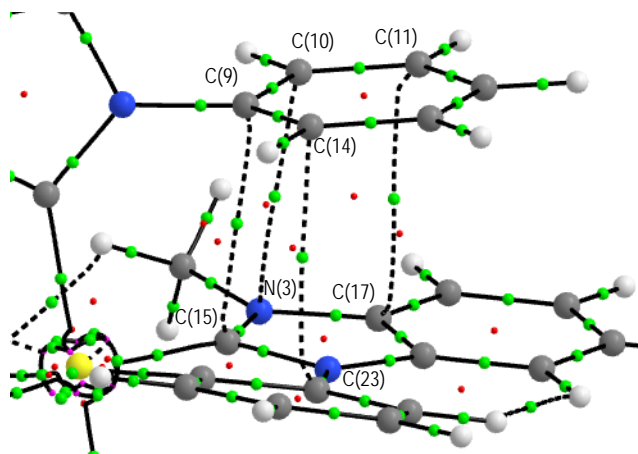
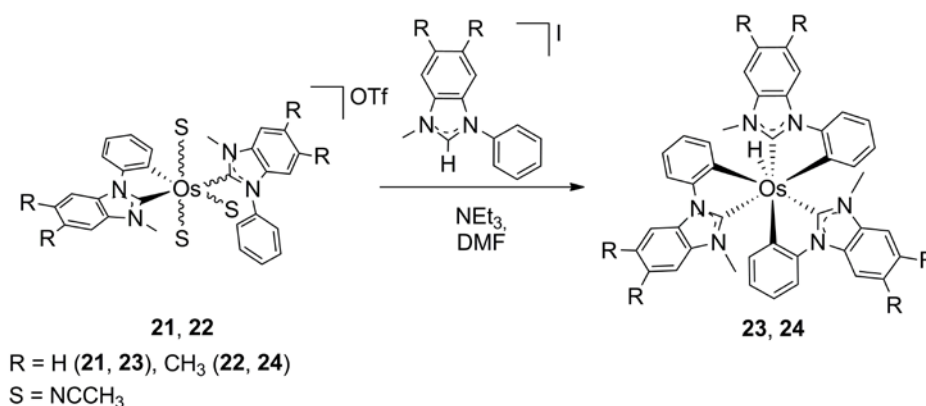


Figura 2.4. Gráfico molecular (AIM) del complejo **21c**. Los puntos verdes y rojos indican puntos críticos de enlace y de anillo, respectivamente.

2.5 Coordinación del tercer ligando NHC y activación del enlace C-H de los sustituyentes fenilo del segundo y tercero

El tercer ligando NHC, en contraste con el primero y el segundo, se introdujo en la esfera de coordinación del metal de **21** y **22** refluendo disoluciones de estos compuestos en DMF en presencia de las sales de yoduro de bencimidazolilo respectivas y de exceso de NEt_3 . La coordinación del tercer ligando NHC promueve la ortometalación de los sustituyentes fenilo del tercer ligando y la ortometalación del sustituyente fenilo del grupo bencimidazolilideno coordinado en segundo lugar. Esta reacción conduce a la preparación de los compuestos buscados $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeL-C}_6\text{H}_4)\}_3$ ($\text{L} = \text{BIm}$ (**23**), BIm^* (**24**)). Pese a que el orden de la ortometalación no es evidente, está claro que hay dos procesos de activación C-H diferentes. Uno de estos procesos implica la ruptura heterolítica de un enlace C-H promovida por la base externa, NEt_3 , mientras que la otra

es la adición oxidante de un enlace C-H. Los complejos **23** y **24** se aislaron como sólidos blancos con rendimientos del 66% y del 94%, respectivamente (Esquema 2.5).



Esquema 2.5

La formación de **23** y **24** se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X de **23**. La Figura 2.5 muestra una vista de la molécula. Como en el caso del complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ previamente publicado, los átomos dadores en torno al centro metálico forman un octaedro monoapicado con una simetría C_3 . El ligando hidruro, que está contenido en el eje de simetría C_3 , está en el centro de la cara trigonal definida por los átomos de carbono de los carbenos. Esta disposición permite la interacción entre el orbital s del ligando hidruro y los orbitales p formalmente vacíos de los átomos de carbono del carbeno.⁷⁵ De acuerdo con la simetría de la molécula, las tres longitudes de enlace Os-BIm, 2.032(3) (Os-C(1)), 2.040(3) (Os-C(15)), y 2.045(3) (Os-C(29)) Å, así como las tres distancias Os-arilo, 2.145(3) (Os-C(24)), 2.146(3) (Os-C(38)) y 2.147(3) (Os-C(10)) Å, son estadísticamente idénticas. Tanto las longitudes de enlace Os-BIm como las distancias Os-arilo son comparables a las respectivas en los compuestos **15**, **19** y **21c**.

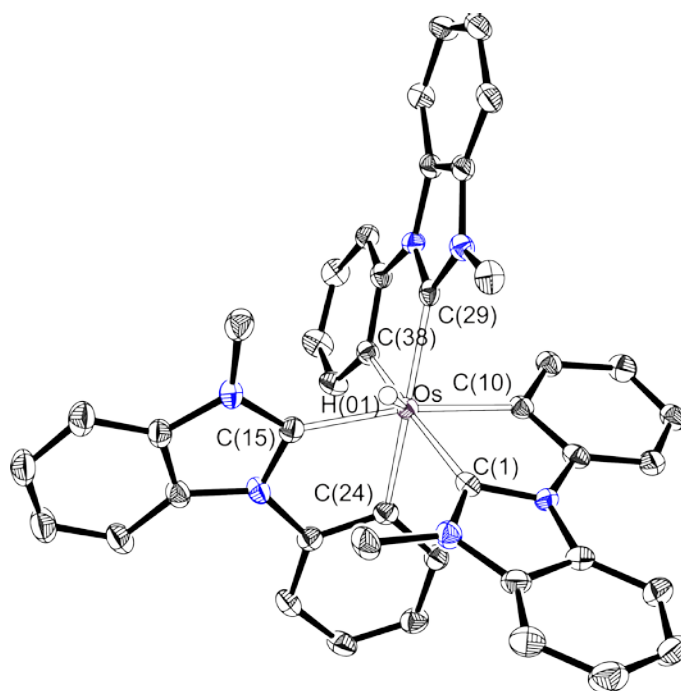


Figura 2.3. Diagrama ORTEP del complejo **23** (Elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno, salvo el hidruro, se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os–C(1) = 2.032(3), Os–C(10) = 2.147(3), Os–C(15) = 2.040(3), Os–C(24) = 2.145(3), Os–C(29) = 2.045(3), Os–C(38) = 2.146(3), C(1)-Os–C(10) = 75.52(11), C(15)-Os–C(24) = 75.71(12), C(29)-Os–C(38) = 75.27(11).

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **23** y **24**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura de la Figura 2.5, que exhibe tres ligandos NHC equivalentes. De acuerdo con la presencia del ligando hidruro en los complejos, los espectros de RMN de ^1H contienen un singlete en torno a -9.8 ppm. La señal más notable en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es la debida al átomo de carbono metalado del carbeno, que aparece en torno a 194 ppm.

2.6 Conclusiones

Este estudio revela que la coordinación secuencial de tres ligandos NHC N-fenil sustituidos al átomo de osmio y la posterior activación C-dirigida de los enlaces C-H de

los sustituyentes fenilo permite preparar originales complejos octaédricos monoapicados OsHC₆.

El dímero de *p*-cimeno [OsCl₂(η⁶-*p*-cimeno)]₂ es un material de partida adecuado para llevar a cabo los procedimientos sintéticos, aunque se debe eliminar el areno de la esfera de coordinación del metal, tras la coordinación y posterior ciclación del primer ligando NHC, con el objetivo de coordinar un segundo ligando NHC.

La adición del primer y segundo ligandos NHC al centro metálico se lleva a cabo mediante transmetalación desde los intermedios de plata respectivos, mientras que el tercero sufre metalación directa en presencia de un exceso de NEt₃.

La activación del enlace C-H del sustituyente N-fenilo del primer ligando NHC, es decir, la ciclación del primer grupo NHC coordinado, es una ruptura C-H heterolítica promovida por una base externa, que tiene una energía de activación muy pequeña. Sin embargo, la ciclación del segundo ligando necesita de la coordinación previa de un tercer ligando NHC. Una vez que el segundo y el tercer ligando están coordinados, la ortometalación de sus sustituyentes N-fenilo da los complejos objetivo. Las ortometalaciones son dos procesos de activación C-H diferentes: la ruptura heterolítica de un enlace C-H promovida por una base externa y la adición oxidante de un enlace C-H.

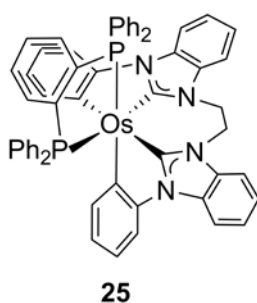
En conclusión, se ha desarrollado una ruta racional para la preparación de los complejos octaédricos monoapicados OsHC₆ que implica tres reacciones secuenciales de activación de un enlace C-H C-dirigidas.

CAPÍTULO 3

Complejos de osmio(II) con dos ligandos quelato C_{arilo} , C_{NHC} .

3.1 Introducción

La asistencia mediante quelatación es una de las formas más eficientes para llevar a cabo reacciones de selectiva activación de enlaces C-H.⁷² Entre los grupos asistentes C-dadores, los ligandos NHC ocupan un lugar prominente. En los capítulos uno y dos se muestra que la activación C-H *orto* en sustituyentes fenilo, asistida por un grupo NHC, es un método sintético atractivo para crear ligandos quelato aniónicos C_{arilo}-C_{NHC}. Si se unen dos de estos fragmentos con una cadena flexible, a través de uno de los átomos de nitrógeno de los grupos NHC, se pueden generar ligandos dianiónicos tetradentados C_{arilo},C_{NHC},C_{NHC},C_{arilo}-dadores con una cadena lineal. Con esto en mente, nuestro grupo de investigación decidió unir el átomo de nitrógeno libre de dos fragmentos fenilbencimidazolio con una cadena etileno para explorar reacciones del complejo-d² hexahidruro de osmio OsH₆(PⁱPr₃)₂ con el dicatión 1,1'-difenil-3,3'-etilenodibencimidazolio, a fin de preparar los primeros complejos de metales de transición que contienen un ligando tetradentado dianiónico C_{arilo},C_{NHC},C_{NHC},C_{arilo}, entre los que se encuentra el complejo Os{κ⁴-C,C,C,C-(C₆H₄-BIm-CH₂CH₂-BIm-C₆H₄)}(dppbz) (bdppbz = bisdifenilfosfinabenceno) (**25** en esquema 3.1), que presenta



Esquema 3.1

estructura octaédrica con un grupo fenilo del ligando tetradentado dispuesto en posición *trans* a un grupo bencimidazolideno y el resto de los átomos de carbono metalados dispuestos en posición *trans* a los átomos de fósforo de la difosfina.

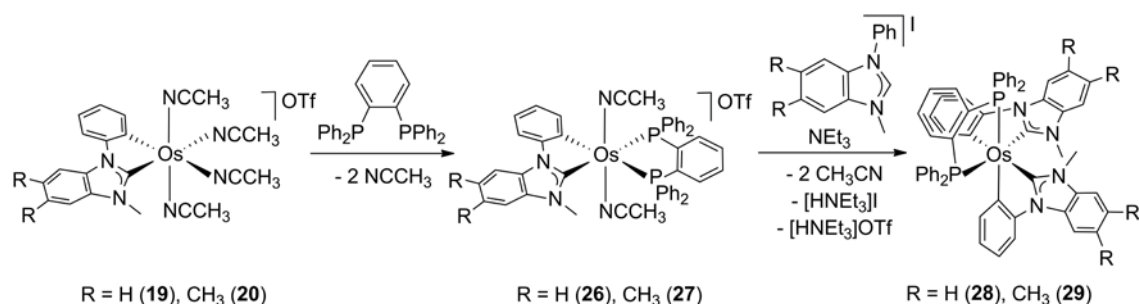
Debido a que complejos de osmio(II) con ligandos NHC multidentados emiten luz al ser fotoexcitados,^{60,90} se estudiaron las propiedades fotofísicas del complejo **25**. Con el fin de conocer la influencia de la cadena -CH₂CH₂- entre los grupos bencimidazolideno

tanto en la disposición de los átomos dadores del ligando tetradentado en torno al átomo metálico como en las propiedades fotofísicas, decidimos preparar compuestos análogos a **25**, que contienen dos grupos fenilbencimidazolideno libres, partiendo de los compuestos tetrakis(acetonitrilo) **19** y **20**. Los ligandos acetonitrilo de estos compuestos se comportan como buenos grupos salientes, como se ha demostrado en el capítulo anterior.

En este capítulo describimos una ruta sintética para la preparación de compuestos análogos a **25** con dos ligandos fenilbencimidazolideno libres y estudiamos sus propiedades fotofísicas de forma comparativa con las del complejo **25**.

3.2 Preparación de los complejos

El procedimiento de síntesis usado se resume en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2

La adición de 1 equivalente de bdppbz a disoluciones de los complejos tetra(solvato) (**19**) y (**20**) en diclorometano produce la sustitución de dos moléculas de acetonitrilo por un ligando bidentado para dar, tras 12 h, los derivados difosfina $[Os\{\kappa^2-C,C-(MeL-C_6H_4)\}(bdppbz)(CH_3CN)_2]OTf$ ($L = BIm$ (**26**), BIm^* (**27**)), que se aislaron como sólidos verdes con alto rendimiento (80-90%). La formación de estos intermedios sintéticos se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X del complejo **26**. La figura 3.1 muestra una vista del catión del complejo. El poliedro de coordinación en

torno al átomo de osmio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con las moléculas de acetonitrilo dispuestas mutuamente *trans* ($\text{N}(3)\text{-Os-N}(4) = 176.12(14)^\circ$). El plano perpendicular está formado por los ligandos bidentados, que actúan con ángulos de mordedura $\text{C}(1)\text{-Os-C}(10)$ y $\text{P}(1)\text{-Os-P}(2)$ de $76.85(16)$ y $82.03(4)^\circ$, respectivamente. Las longitudes de enlace Os-NHC y Os-arilo de $2.093(4)$ ($\text{Os-C}(1)$) y $2.124(4)$ Å ($\text{Os-C}(10)$), respectivamente, son comparables con las observadas en los compuestos **15**, **19**, **21c** y **23**.

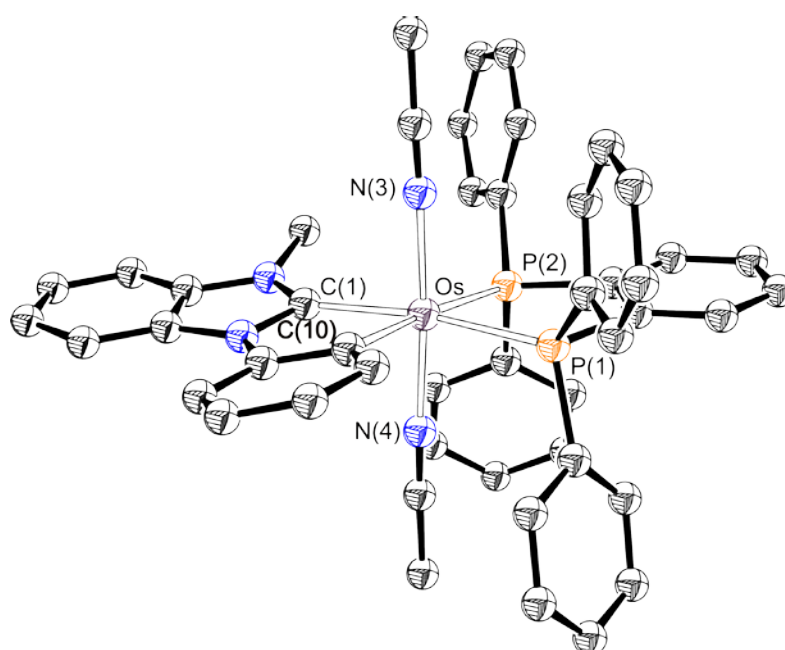


Figura 3.1. Diagrama ORTEP para el catión del complejo **26** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: $\text{Os-P}(1) = 2.3451(11)$, $\text{Os-P}(2) = 2.3748(11)$, $\text{Os-N}(3) = 2.032(4)$, $\text{Os-N}(4) = 2.010(4)$, $\text{Os-C}(1) = 2.093(4)$, $\text{Os-C}(10) = 2.124(4)$; $\text{P}(1)\text{-Os-P}(2) = 82.03(4)$, $\text{P}(1)\text{-Os-C}(1) = 169.93(12)$, $\text{P}(1)\text{-Os-C}(10) = 94.71(11)$, $\text{P}(2)\text{-Os-C}(1) = 106.12(11)$, $\text{P}(2)\text{-Os-C}(10) = 175.83(11)$, $\text{C}(1)\text{-Os-C}(10) = 76.85(16)$, $\text{N}(3)\text{-Os-N}(4) = 176.12(14)$.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **26** y **27**, en diclorometano- d_2 , son consistentes con la estructura que se muestra en la figura 3.1. La característica más destacable de los espectros de RMN de ^1H es la presencia de una sola señal correspondiente a las moléculas de acetonitrilo a 1.6 ppm, de acuerdo con la equivalencia

de estos ligandos. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran dos singletes en torno a 116 (CN) y 4 ppm (CH_3), mientras que los átomos de carbono metalados del ligando NHC ortometalado dan lugar, en torno a 187 (NHC) y 148 (arilo) ppm, a dobletes de dobletes con constantes de acoplamiento C-P cercanas a 90 y 4 Hz y sobre 71 y 6 Hz, respectivamente. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran dobletes en torno a 32 y 24 ppm con constantes de acoplamiento P-P de 17 Hz.

El tratamiento de disoluciones de **26** y **27** en dimetilformamida con 1 equivalente de ioduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio y 1 equivalente de ioduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-5,6-dimetil-bencimidazolio, respectivamente, y 10 equivalentes de NEt_3 , a 110 °C, durante 3 días da lugar a la sustitución de las moléculas de acetonitrilo coordinadas por los ligandos bencimidazolilideno ortometalados respectivos, generando los compuestos objetivo $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeL-C}_6\text{H}_4)\}_2(\text{bppbz})$ (L = BIm (**28**), BIm* (**29**)). Estos complejos se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos moderados del 60% (**28**) y 20% (**29**). El complejo **28** se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. Su estructura (figura 3.2), que se puede describir como un octaedro similar al del complejo **25** con ángulos P-Os-NHC, P-Os-arilo y NHC-Os-arilo de 172.85(12)° (P(1)-Os-C(7)), 172.18(12)° (P(2)-Os-C(24)), y 165.16(15)° (C(1)-Os-(C16)), respectivamente, demuestra que la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ entre los grupos bencimidazolilideno del ligando tetradentado no determina la estereoquímica del complejo **25**, dado que la disposición de los átomos dadores en torno a los centros metálicos de **25** y **28** es la misma, es decir, los esteroisómeros de los complejos **25**, **28** y **29** están controlados termodinámicamente y la razón de la disposición observada para los átomos dadores es de origen electrónico. Sin embargo, la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ parece tener una influencia significativa en algunos parámetros de la estructura octaédrica del complejo **25**. La cadena aproxima los grupos bencimidazolilideno, reduciendo el ángulo NHC-Os-NHC. Así, mientras que este ángulo

es $97.88(15)^\circ$ (C(7)-Os-C(16)) en **28**, disminuye hasta $88.8(3)$ y $89.0(3)^\circ$ en **25**. La aproximación de los grupos bencimidazolilideno tiene también una influencia marcada en el ángulo diedro que contiene a estos grupos, que va de 88.12° en **28** a 65.60 y 62.12 en **25**. En contraste con los ángulos NHC-Os-NHC, los ángulos arilo-Os-arilo son similares: $88.29(15)^\circ$ (C(1)-Os-C(24)) en **28** y $89.5(3)$ y $90.6(3)^\circ$ en **25**. Las distancias de enlace OS-NHC de $2.051(4)$ (Os-C(7)) y $2.059(4)$ Å (Os-C(16)) y Os-arilo de $2.137(4)$ (Os-C(1)) y $2.127(4)$ Å (Os-C(24)) en **28** son similares también a las de **25**. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **28** y **29** a temperatura ambiente están de acuerdo con la estructura mostrada en la Figura 3.2.

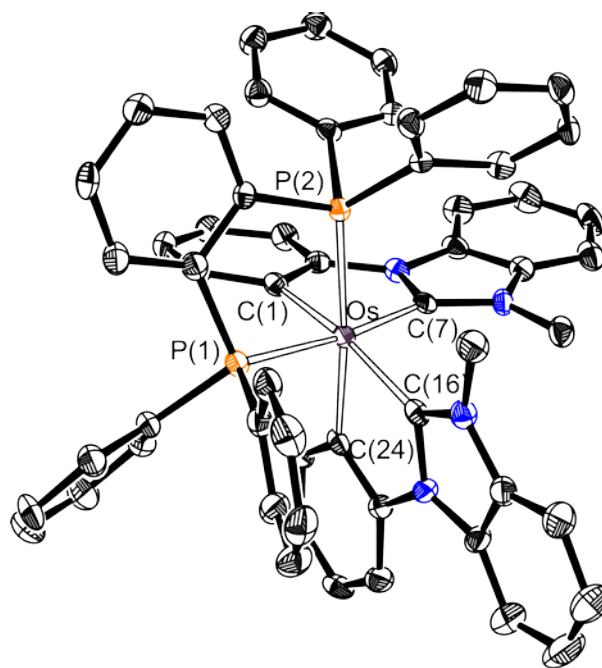


Figura 3.2. Diagrama ORTEP del complejo **28** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grad): Os-P(1) = $2.3161(10)$, Os-P(2) = $2.3113(10)$, Os-C(1) = $2.137(4)$, Os-C(7) = $2.051(4)$, Os-C(16) = $2.059(4)$, Os-C(24) = $2.127(4)$; P(1)-Os-P(2) = $83.59(4)$, P(1)-Os-C(1) = $96.10(11)$, P(1)-Os-C(7) = $172.85(12)$, P(1)-Os-C(16) = $89.15(11)$, P(2)-Os-C(24) = $172.18(12)$, C(1)-Os-C(7) = $77.38(15)$, C(1)-Os-C(16) = $165.16(15)$, C(1)-Os-C(24) = $88.29(15)$, C(7)-Os-C(16) = $97.88(15)$, C(16)-Os-C(24) = $77.30(16)$.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano- d_2 , muestran dos señales para los átomos de carbono metalados de los grupos bencimidazolilideno, entre 200 y 193 ppm, y dos señales para los átomos de carbono metalados de los grupos arilo inequivalentes entre 159 y 152 ppm. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en dimetilformamida, contienen dos dobletes ($^2J_{\text{P-P}} \approx 5$ Hz) a 30 ppm y en torno a 25 ppm.

3.3 Propiedades fotofísicas

Las bandas de los espectros de absorción de disoluciones 2.0×10^{-4} M de los complejos **25**, **28** y **29**, en 2-metiltetrahidrofurano, en la región ultravioleta-visible se recogen en la tabla 3.1. Como era de esperar, los espectros de los tres compuestos son muy similares, mostrando una banda de absorción intensa centrada en torno a 330 nm y otra menos intensa centrada en 404 nm. Estas bandas se asignaron a transiciones de transferencia de carga metal ligando con un remarcable carácter $\pi\text{-}\pi^*$, en base a cálculos dependientes del tiempo en THF.

Los complejos **25**, **28** y **29** emiten luz al ser fotoexcitados en estado sólido a temperatura ambiente y en 2-metiltetrahidrofurano a 77 K,⁹¹ mostrando bandas centradas entre 630 y 549 nm. La figura 3.3 representa los espectros de emisión, mientras que la tabla 3.2 recoge los tiempos de vida y los rendimientos cuánticos, que están en el intervalo 0.24-4.85 μs y entre 0.046 y 0.052, respectivamente. Las emisiones se pueden atribuir a transferencias de carga $\pi\text{-}\pi^*$ metal ligando $\text{S}_0\text{-T}_1$ (osmio-difosfina) del HOMO (65% Os + 38% NHC) al LUMO (94% difosfina). De acuerdo con esto, las longitudes de onda de las emisiones calculadas para **25** y **28**, que han sido estimadas mediante la diferencia de energía entre el triplete excitado optimizado y el estado singlete con la misma geometría que el triplete optimizado, 700 nm para **25** y 620 nm para **28**, está en un acuerdo razonable con los valores experimentales.

Tabla 3.1. Datos experimentales UV/Vis^a para los complejos **25**, **28** y **29** y las correspondientes energías de excitación verticales calculadas mediante métodos TD-DFT en fase gas para los derivados **25** y **28**.^b

Complejo	λ observada (nm) (ϵ (10^4 M ⁻¹ cm ⁻¹))	λ calculada (nm) ^b
25	336 (5.0), 404 (0.6)	338 (0.1163), 341 (0.0088), 400 (0.0119)
28	330 (5.5), 404 (0.4)	321 (0.1222), 401 (0.003), 406 (0.0063)
29	328 (5.4), 404 (0.4)	

^a Los datos de los espectros UV/Vis se obtuvieron a temperatura ambiente en 2-MeTHF con una concentración de $2.0 \cdot 10^{-4}$ M. ^b Los valores correspondientes a la fuerza del oscilador, f , se dan entre paréntesis.

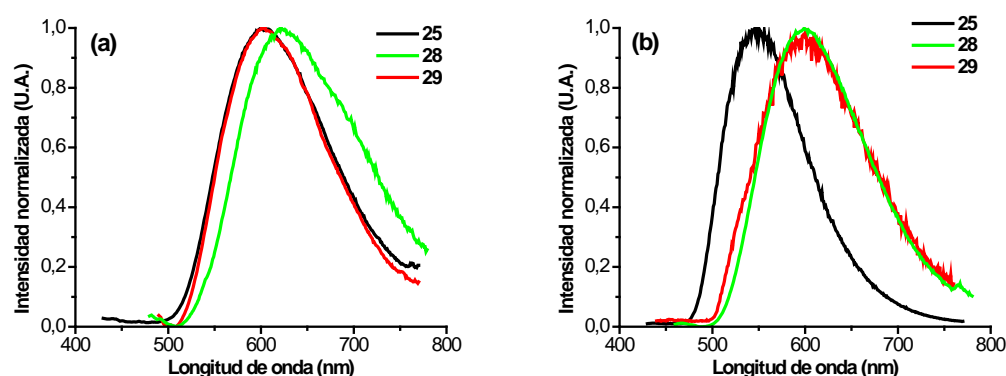


Figura 3.3. Espectros de emisión en estado sólido a 298 (a) y en 2-Me-THF a 77K K (b) para los complejos **25**, **28** y **29**.

Tabla 3.2. Propiedades fotofísicas de los complejos **25**, **28** y **29** en estado sólido 298 K y en 2-MeTHF desoxigenado a 77 K.

Complejo	medio (T/K)	λ_{em} (nm)	τ (μ s)	Φ ^a
25	sólido (298)	600 (λ_{exc} 435)	0.24	0.050
	2-MeTHF (77)	549 (λ_{exc} 337)	4.85	
28	sólido (298)	630 (λ_{exc} 480)	0.17	0.046
	2-MeTHF (77)	599 (λ_{exc} 460)	1.66	
29	sólido (298)	602 (λ_{exc} 460)	0.37	0.052
	2-MeTHF (77)	600 (λ_{exc} 400)	1.22	

^a Medidas en estado sólido dopando al 5% un film de PMMA.

La comparación de los espectros de la figura 3.3 revela que la emisión del complejo **25**, que contiene dos fragmentos N-fenilbencimidazolideno ortometalados unidos por un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, es más estrecha que los de **28** y **29**, que contiene dos

ligandos N-fenilbencimidazolilideno ortometalados separados, y está ligeramente desplazado hacia el azul, en otras palabras, la presencia del puente entre los fragmentos bencimidazolilideno parece dar lugar a una emisión más estrecha y azul.

3.4 Conclusiones

Este estudio revela que la razón por la que el ligando tetradentado evita la coordinación con los cuatro átomos dadores dispuestos en un plano, mientras que favorece una disposición *mer* con el cuarto átomo dador situado en una dirección perpendicular, es electrónica, dado que la disposición observada para los átomos dadores no está determinada por la presencia del puente entre los grupos bencimidazolilideno y también es la que se encuentra en los complejos que contienen dos ligandos N-fenilbencimidazolilideno ortometalados libres. La cadena tiene una modesta influencia en algunos parámetros de las estructuras de los complejos resultantes, como en el ángulo de mordedura Bim-M-Bim y en el ángulo diedro entre los planos que contienen a los grupos bencimidazolilideno. La comparación entre los espectros de emisión del complejo con el ligando tetradentado y los de los complejos con dos grupos fenilbencimidazolilideno libres parece sugerir que la cadena favorece emisiones más estrechas y desplazadas al azul.

CAPÍTULO 4

Síntesis selectiva y propiedades fotofísicas de complejos fosforescentes heterolépticos de Iridio(III) con dos grupos bidentados diferentes y dos ligandos monodentados diferentes.

4.1 Introducción

La naturaleza y energía de los estados excitados en complejos d^6 se puede manipular mediante una síntesis química deliberada. Como consecuencia, hay un interés creciente en los complejos fosforescentes de iridio(III), que pueden alcanzar alta eficiencia cuántica, tiempos de vida cortos y además muestran un fácil ajuste del color.⁹² Con algunas excepciones,⁹³ son compuestos mononucleares, que pueden agruparse en dos grandes clases; especies homolépticas y complejos heterolépticos. Las especies homolépticas son iones o moléculas. Los iones contienen dos ligandos N,N,N-tridentados iguales coordinados a un centro de iridio(III),⁹⁴ mientras que las moléculas están formadas por un núcleo de iridio(III) rodeado por tres ligandos bidentados monoaniónicos idénticos, que habitualmente tienen átomos N- y C-dadores con una disposición que da lugar a la formación de metalaciclos de cinco o seis miembros.^{76b,95} Los complejos heterolépticos también incluyen iones y moléculas. Sin embargo, en este caso, tienen al menos dos ligandos diferentes.^{64c,96}

Los complejos heterolépticos de iridio(III) se pueden modificar para expresar propiedades luminiscentes específicas. La manera tan sencilla en que estas propiedades pueden ajustarse ha colocado a este tipo de compuestos al frente de la fotoquímica moderna. Aunque las sales también se pueden emplear para aplicaciones en OLED⁹⁷ y en la tecnología de células electroquímicas emisoras de luz (LEC),⁹⁸ habitualmente, son los compuestos neutros los que se usan como emisores de luz en la fabricación de dispositivos.^{60,99} Como consecuencia, los compuestos neutros de iridio(III) despiertan más interés que las sales de iridio(III). El centro metálico de estos compuestos octaédricos coordina de 2 a 5 elementos diferentes como átomos dadores. De acuerdo con el número de electrones que da cada ligando y su denticidad, (m = monodentado, b = bidentado, t =

tridentado) los complejos neutros de iridio(III) pueden clasificarse en especies de tipo: $[5t+4t']$,^{94c,100} $[5t+3b+1m]$,¹⁰¹ $[3b+3b+3b']$,¹⁰² $[3b+3b'+3b'']$,¹⁰³ $[3b+3b+2m+1m']$,¹⁰⁴ $[3b+2m+2m+1m'+1m'']$,¹⁰⁵ $[4b+3b'+1m+1m]$, $[4b+3b'+1m+1m']$, $[4b+3b'+2b'']$.¹⁰⁶ Para cada composición son posibles múltiples isómeros con diferentes estereoquímicas, incrementándose el número de isómeros conforme se incrementa el número de átomos dadores diferentes en torno al núcleo de iridio(III). Cada isómero tiene sus propias propiedades fotofísicas. Como resultado, es necesaria la síntesis selectiva de los isómeros deseados. Así, el desarrollo de procedimientos para la preparación selectiva de isómeros específicos es un desafío del más alto nivel.

La dificultad de preparar selectivamente un isómero particular se incrementa conforme se incrementa el número de ligandos diferentes en torno al centro metálico. Esto ha hecho que la familia de complejos heterolépticos fosforescentes de iridio(III) $[3b + 3b + 3b']$ sea la más numerosa con diferencia, dado que son los más fáciles de obtener a partir de dímeros $(3b)_2$ -cloruro. Como consecuencia, los esfuerzos sintéticos para diversificar el rango de colores se han centrado en el diseño de ligandos, en vez de en la búsqueda de nuevas estructuras. Significativamente la relación ligando-estructura-eficiencia cuántica ha recibido menos atención.¹⁰⁷ En un esfuerzo por desarrollar nuevos procedimientos sintéticos para la preparación selectiva de complejos de iridio(III) fosforescentes, con un alto número de átomos dadores diferentes en torno al centro metálico, e interesados en investigar la influencia en el color y en la eficiencia cuántica

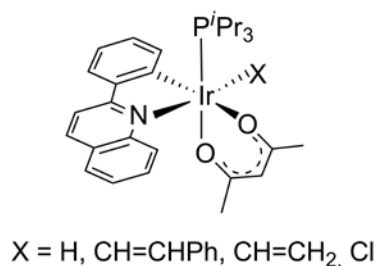


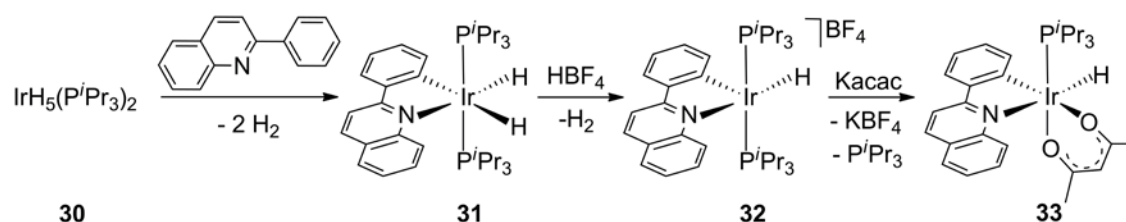
Figura 4.1

de ligandos habituales en química organometálica, pero menos frecuentes en estudios fotofísicos como hidruro y alqueno, ^{58f,79b,108} decidimos preparar una nueva familia de compuestos de iridio(III) de tipo $[3b+3b'+2m+1m']$. En este capítulo se describen los

procedimientos sintéticos para la preparación selectiva del isómero mostrado en la figura 4.1 de los complejos $\text{IrX}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CHPh}, \text{Cl}$) y muestra la relación entre el ligando X y la eficiencia cuántica.

4.2 Complejos hidruro

Los compuestos polihidruro de los metales del grupo del platino pueden llevar a cabo un amplio rango de reacciones de activación de enlaces σ ,^{2a} en particular reacciones de ciclometalación asistidas por quelatación.⁷² Nuestro grupo ha usado previamente esta habilidad de los polihidruros para preparar diferentes tipos de complejos fosforescentes de osmio(IV)^{58f,79b,108} y osmio(II),^{60,109} mediante reacciones de activación de enlaces σ , partiendo desde el hexahidruro- d^2 $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. De manera consistente con el comportamiento del compuesto hexahidruro, nuestro grupo ha observado que el complejo pentahidruro- d^4 $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**30**) promueve la activación soportada por quelatación de un enlace *orto*-C-H del sustituyente fenilo de sales de bis(azolío), para dar diferentes tipos de complejos dinucleares iridio-NHC, que contienen grupos arilo metalados.¹¹⁰ A la vista de estos precedentes, decidimos emplear el complejo **30** para llevar a cabo la ciclometalación directa del ligando 2-fenilquinolina y posteriormente generar el compuesto objetivo, como se muestra en el esquema 4.1.



Esquema 4.1.

El tratamiento de disoluciones del compuesto **30** en tolueno con 1 equivalente del heterociclo, a reflujo, durante 24 h da lugar al dihidruro de iridio(III) $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}$

$C_6H_4\}}(P^iPr_3)_2$ (**31**), como era de esperar. Su formación es el resultado de la eliminación de dos moléculas de hidrógeno y la activación *orto*-CH del sustituyente fenilo de la amina soportada por la quelatación del grupo quinolilo. Este complejo se aisló como un sólido naranja con un rendimiento de 67% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La figura 4.2 muestra una vista de la estructura. El poliedro de coordinación en torno al átomo de iridio se puede racionalizar como un octaedro con los ligandos fosfina dispuestas mutuamente *trans* ($P(1)-Ir-P(2) = 162.24(2)^\circ$). El plano perpendicular está formado por el ligando quelato, que actúa con un ángulo de mordedura $C(1)-Ir-N(1)$ de $77.67(9)^\circ$, y los hidruros. Las distancias de enlace $Ir-C(1)$ y $Ir-N(2)$ de 2.079(3) y 2.209(2) Å, respectivamente, son comparables con las descritas previamente para metalaciclos similares.¹¹¹

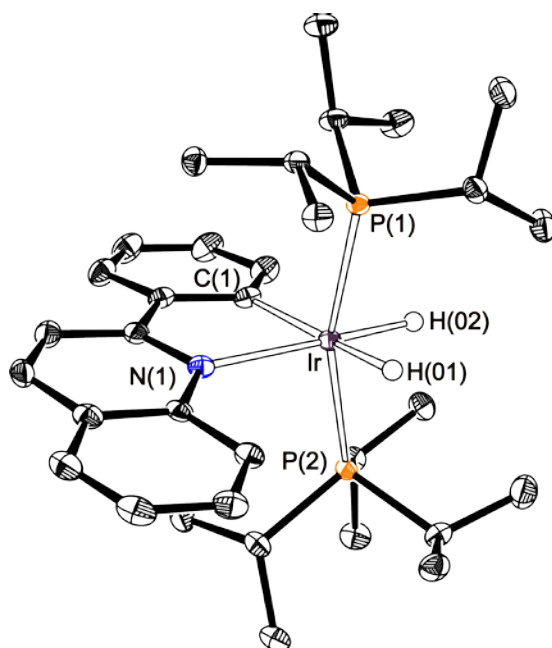


Figura 4.2. Diagrama ORTEP del complejo **31** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno (salvo los ligandos hidruro) se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): $Ir-C(1) = 2.079(3)$, $Ir-N(1) = 2.209(2)$, $Ir-P(1) = 2.3167(7)$, $Ir-P(2) = 2.3041(7)$, $C(1)-Ir-N(1) = 77.67(9)$, $P(1)-Ir-P(2) = 162.24(2)$.

La presencia de dos ligandos hidruro no equivalentes en la molécula está de acuerdo con el espectro de RMN de ^1H en benceno- d_6 , que muestra dos señales a alto campo a -12.17 y -21.20 ppm, que aparecen como tripletes de dobletes con una constante de acoplamiento H-H de 5.0 Hz y constantes de acoplamiento H-P de 20.6 y 18.2 Hz, respectivamente. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la característica más destacable es la presencia de un triplete ($^2J_{\text{C-P}} = 7.0$ Hz) a 181.5 ppm, correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando quelato. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ los ligandos fosfina equivalentes dan lugar a un singlete a 25.5 ppm.

El complejo **31** es una base de Brønsted. Al menos uno de los ligandos hidruro es responsable de este carácter.¹¹² Así, la adición de 1.0 equivalente de $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ a disoluciones del compuesto **31** en dietil éter produce la eliminación de hidrógeno molecular, como resultado de la protonación del hidruro básico, y la formación del derivado monohidruro pentacoordinado $[\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-(qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**32**). La sal se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 59% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La figura 4.3 muestra una vista del catión. La estructura prueba el carácter insaturado del centro metálico. La geometría en torno al átomo de iridio se puede racionalizar como una pirámide de base cuadrada distorsionada con el átomo de carbono metalado del grupo quelado en el ápice. En la base, el átomo de nitrógeno está dispuesto en posición *trans* al ligando hidruro ($\text{N}(1)\text{-Ir-H}(01) = 176.4(13)^\circ$) junto con las fosfinas, que está también dispuestas mutuamente *trans* ($\text{P}(1)\text{-Ir-P}(2) = 159.70(3)^\circ$). Los cuatro átomos que forman la base y el centro metálico están aproximadamente en un plano. Aunque el catión es sin lugar a dudas una especie de 16 electrones, en la sexta posición del octaedro formal, el átomo de iridio está bien protegido por dos grupos metilo, uno de cada fosfina, y el anillo homocíclico del grupo quinolilo. El efecto protector de los grupos metilo está apoyado por la deformación del ángulo $\text{P}(1)\text{-Ir-P}(2)$, que se desvía

significativamente del valor ideal de 180° . El efecto protector también puede explicar la sorprendente estabilidad de este catión de iridio(III) que no contiene ningún ligando π -dador. Las distancias de enlace Ir-C(2) de $1.984(3)$ Å e Ir-N(1) de $2.158(3)$ Å son comparables con los de **31**. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la sal, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura que se muestra en la figura 4.3. En el espectro de RMN de ^1H , la señal correspondiente al ligando hidruro aparece como un triplete ($^2J_{\text{H-P}} = 16.1$ Hz) a -12.88 ppm. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contiene la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando quelato a 121.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.2$ Hz) ppm, desplazado en torno a 60 ppm hacia campo alto respecto de la señal del compuesto **31**. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 27.9 ppm para los ligandos fosfina equivalentes.

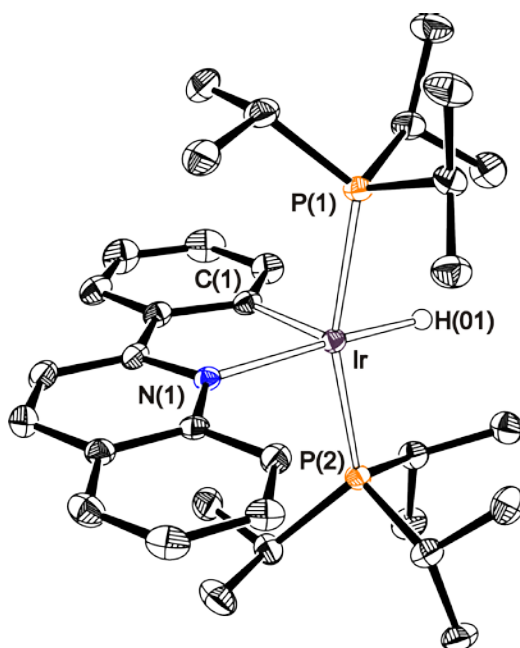


Figura 4.3. Diagrama ORTEP del catión del complejo **32** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno (salvo el ligando hidruro) se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir-C(1) = $1.984(3)$, Ir-N(1) = $2.158(3)$, Ir-P(1) = $2.3470(9)$, Ir-P(2) = $2.3487(8)$, C(1)-Ir-N(1) = $79.83(12)$, P(1)-Ir-P(2) = $159.70(3)$.

El número de coordinación seis se puede alcanzar para el compuesto **32** mediante reacción con acetilacetato de potasio (K(acac)). La entrada del nuevo ligando produce la eliminación de una de las fosfinas. Así, la adición de 1.1 equivalentes de K(acac) a disoluciones de **32** en tetrahidrofurano da selectivamente el compuesto hidruro objetivo $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}\text{(acac)(P}^i\text{Pr}_3\text{)}$ (**33**), tras 12 h, a reflujo. El complejo **33** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 75%. Su estereoquímica se confirmó mediante análisis de difracción de rayos-X. La figura 4.4 muestra una vista de la estructura. El poliedro de coordinación en torno al átomo de iridio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con el ligando hidruro dispuesto en posición *trans* al átomo de nitrógeno del grupo quinolilo ($\text{H}(01)\text{-Ir-N}(1) = 173.7(11)^\circ$). Las distancias de enlace Ir-C(1) e Ir-N(1) de 1.990(3) y 2.228(2) Å, respectivamente, son comparables con las de **31** y **32**. En el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente, la señal correspondiente al ligando hidruro se observa a -19.80 ppm como un doblete con una constante de acoplamiento H-P de 24.3 Hz, mientras que la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del grupo fenilo aparece a 150.8 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, también como un doblete ($^2J_{\text{C-P}} = 8.5$ Hz). El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 12.5 ppm.

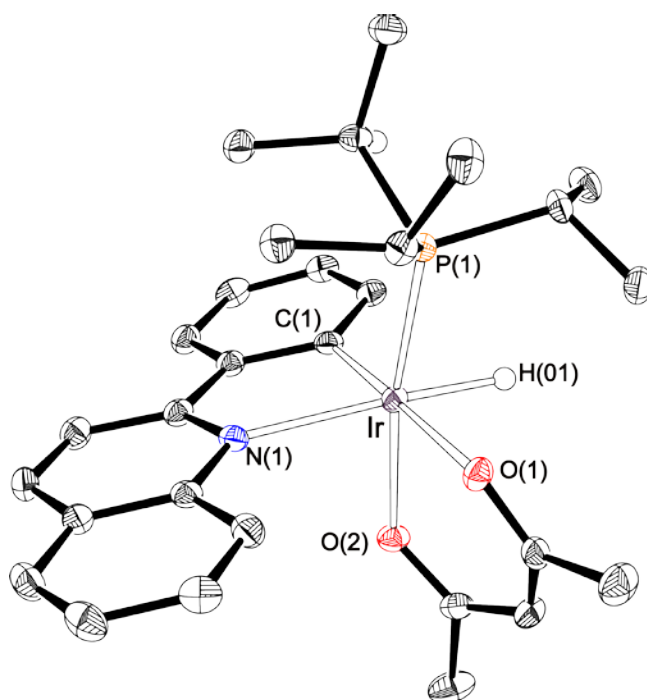
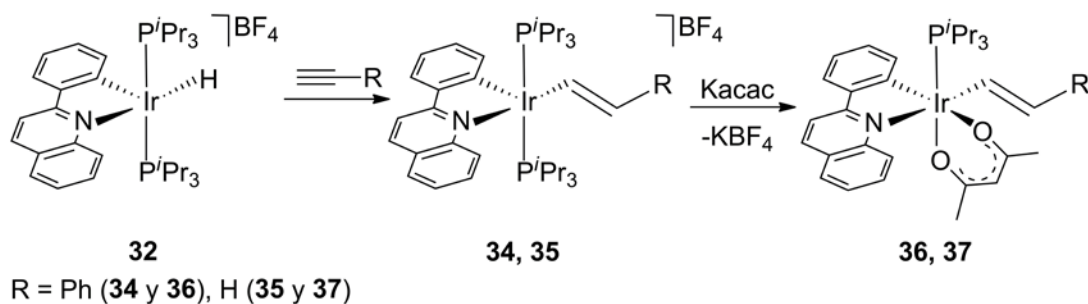


Figura 4.4. Diagrama ORTEP del complejo **33** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno (salvo el ligando hidruro) se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir–C(1) = 1.984(3), Ir–N(1) = 2.158(3), Ir–P(1) = 2.3470(9), Ir–P(2) = 2.3487(8), C(1)–Ir–N(1) = 79.83(12), P(1)–Ir–P(2) = 159.70(3).

4.3 Complejos alqueno

El catión hidruro pentacoordinado de la sal **32** es la llave para preparar los compuestos alqueno análogos de **33**, en dos pasos: inserción de un alquino y posterior coordinación del grupo acetilacetonato al centro metálico (esquema 4.2).



Esquema 4.2

El carácter insaturado de **32** facilita la inserción del enlace triple $C\equiv C$ de los alquinos terminales en el enlace Ir-H del catión. Así, la adición de 1.0 equivalente de fenilacetileno a disoluciones del compuesto **32** en acetona, a temperatura ambiente, da lugar al derivado pentacoordinado estirilo $[\text{Ir}(E\text{-CH=CHPh})\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**34**), tras 1 h, mientras que al agitar disoluciones del compuesto **32** en tetrahidrofurano bajo 1 atmósfera de acetileno, a temperatura ambiente, durante veinte minutos, se forma la especie vinilo $[\text{Ir}(\text{CH=CH}_2)\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**35**). Las sales se aislaron como sólidos rojo y naranja en alto rendimiento (96-66%). La inserción de los hidrocarburos en el enlace metal-hidruro se confirmó mediante la estructura de rayos X del derivado estirilo **34**. La figura 4.5 muestra una vista del catión del compuesto **34**, que es insaturado como su precursor y no contiene ningún ligando π -dador. La geometría en torno al centro metálico es como la de **32** con el grupo estirilo en la posición del ligando hidruro y ángulos N(1)-Ir-C(1) y P(1)-Ir-P(2) de $178.06(8)^\circ$ y $171.93(2)^\circ$, respectivamente. La característica más destacable del ligando alquenilo es la disposición *E* del fragmento metálico y el grupo fenilo respecto al doble enlace $C=C$, que apoya una inserción *cis*. Las distancias de enlace Ir-arilo e Ir-quinolilo de $1.986(2)$ (Ir-C(9)) y $2.1542(19)$ (Ir-N(1)) Å son estadísticamente idénticas a las del compuesto **32**, mientras que la distancia Ir-estirilo de $2.035(2)$ (Ir-C(1)) Å es comparable a las distancias Ir-alquenilo publicadas previamente para compuestos relacionados.¹¹³ Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **34** y **35**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la figura 4.5. De acuerdo con la estereoquímica *E* del ligando estirilo, el espectro de RMN de ^1H del compuesto **34** muestra las señales características correspondientes a los átomos de hidrógeno vinílicos a 9.78 y 6.73 ppm, con una constante de acoplamiento H-H de 17.7 Hz. Para el compuesto **35**, las señales debidas a los átomos de hidrógeno del grupo vinilo se observan a 9.30, 6.13 y

5.41 ppm. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ las señales correspondientes a los átomos C_α y C_β del ligando alqueno aparecen a 134.8 y 133.6 ppm para el compuesto **34** y a 141.8 y 121.2 ppm para el compuesto **35**, como tripletes con constantes de acoplamiento en torno a 10 y 3 Hz, respectivamente, mientras que las señales debidas al átomo de carbono metalado del grupo fenilo del ligando quelato se observa en torno a 119 ppm para ambas sales, como tripletes, con una constante de acoplamiento C-P de 6.4 Hz. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un singlete a 7.0 ppm para **34** y a 6.5 ppm para **35**, como es de esperar para ligandos fosfina equivalentes.

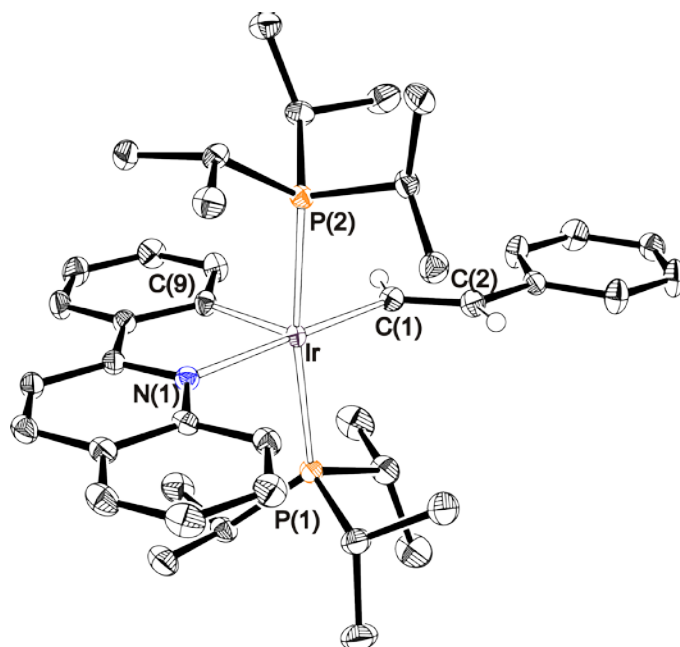


Figura 4.5. Diagrama ORTEP del catión del complejo **34** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno (salvo los átomos de hidrógeno del doble enlace del estirilo) se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir–C(1) = 2.035(2), Ir–C(9) = 1.985(2), Ir–Ir–N(1) = 2.1542(19), Ir–P(1) = 2.4255(6), Ir–P(2) = 2.3776(6), C(1)–Ir–N(1) = 178.06(8), P(1)–Ir–P(2) = 171.93(2).

Los complejos **34** y **35** alcanzan el número de coordinación seis mediante la reacción con K(acac) como su precursor, el complejo **32**. El tratamiento de disoluciones de los compuestos alqueno pentacoordinados en tetrahidrofurano con 1.0 equivalente de K(acac) en metanol, a temperatura ambiente, durante doce horas da lugar a los derivados

alqueno hexacoordinados $\text{Ir}(E\text{-CH=CHR})\{\kappa^2\text{-N,C-(qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**36**), H (**37**)), como resultado de la coordinación quelato del grupo acac y la eliminación de uno de los ligandos fosfina. Los complejos **36** y **37** se aislaron como sólidos amarillos con rendimiento alto (60-70%). El derivado estirilo **36** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. Como en el análogo hidruro, la estructura (figura 4.6) sugiere que la formación de **36** y **37** implica la coordinación inicial de uno de los átomos de oxígeno del ligando entrante en la posición libre de la pirámide del producto de partida y la posterior sustitución de un ligando fosfina por el átomo de oxígeno restante. Así, el octaedro resultante mantiene al ligando alqueno en disposición *trans* al átomo de nitrógeno del grupo N,C-quelato $\text{C}(1)\text{-Ir-N}(1) = 164.01(10)^\circ$. En el plano perpendicular, los átomos de oxígeno O(1) y O(2) del ligando acac están dispuestos en posición *trans* al ligando fosfina y al grupo fenilo, con ángulos O(1)-Ir-P(1) y O(2)-Ir-C(9) de $177.80(6)^\circ$ y $173.36(9)^\circ$, respectivamente. Las longitudes de enlace Ir-C(1), Ir-C(9) y Ir-N(1) de 2.020(3), 2.000(3) y 2.199(2) Å, respectivamente, son comparables a las del compuesto **34**. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **36** y **37**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura que se muestra en la figura 4.6. En el espectro de RMN de ^1H , las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno vinílicos del ligando alqueno aparecen a 9.90 y 4.70 ppm para **36** y a 8.39, 5.47 y 4.91 ppm para **37**, mientras que en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ las señales debidas a los átomos C_α y C_β de este ligando se observan a 132.2 y 132.1 ppm para **36** y a 136.4 y 116.3 ppm para **37**. Las señales correspondientes a los átomos de carbono metalados del grupo fenilo aparecen en torno a 148 ppm para ambos compuestos. Otra característica de estos compuestos es un singlete a 9 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

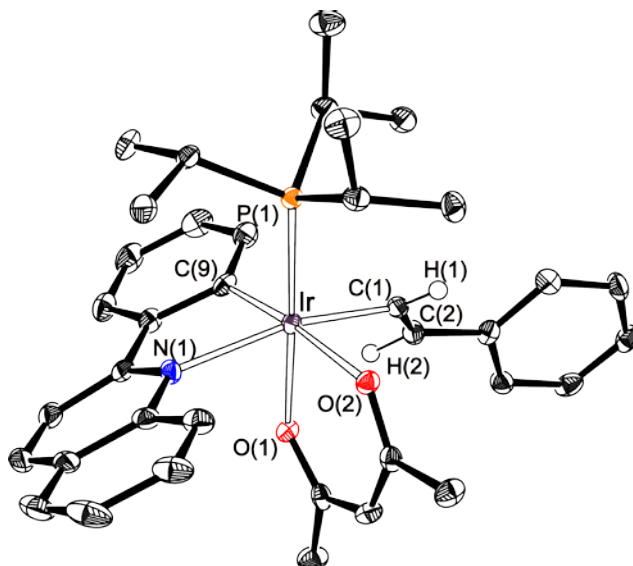
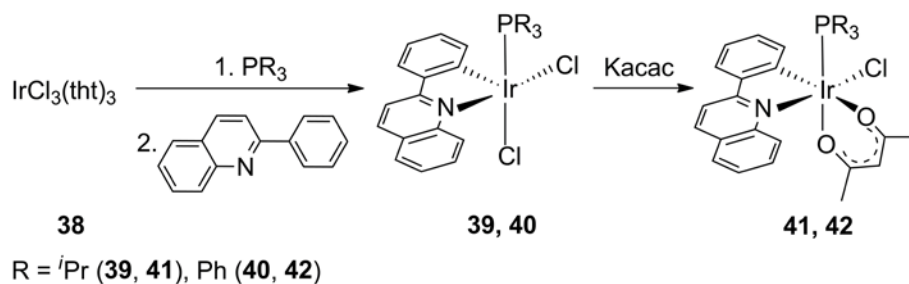


Figura 4.6. Diagrama ORTEP del complejo **36** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno (salvo los átomos de hidrógeno del doble enlace del estirilo) se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir–C(1) = 2.020(3), Ir–C(9) = 2.000(3), Ir–N(1) = 2.199(2), Ir–P(1) = 2.2844 (8), C(1)–Ir–N(1) = 164.01(10), O(1)–Ir–P(1) = 177.80(6), O(2)–Ir–C(9) = 173.36(9).

4.4 Complejos cloruro

El pentahidruro **30** no es un material de partida útil para preparar los compuestos cloruro objetivo análogos a **33**, **36** y **37**. Así, decidimos usar el derivado tetrahidrotiofeno $\text{IrCl}_3(\text{tht})_3$ (**38**), que había demostrado ser efectivo para la preparación de compuestos fosforescentes utilizados en OLED, a través de reacciones de coordinación de ligandos fosfina y reacciones de activación de enlace C–H soportadas mediante quelatación.¹¹⁴ El esquema 4.3 resume el procedimiento usado en este caso.



Esquema 4.3

El compuesto cloruro objetivo se preparó a través del intermedio pentacoordinado *cis*-dicloruro $\text{IrCl}_2\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**39**), que se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 58%, en un procedimiento sintético one-pot, en decalina a reflujo, mediante la adición secuencial de 1.0 equivalentes de triisopropilfosfina y 1.0 equivalentes de 2-fenilquinolina al compuesto **38**. En las mismas condiciones, usando trifenilfosfina en lugar de triisopropilfosfina, el análogo a **39** con trifenilfosfina, $\text{IrCl}_2\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)$ (**40**), se aisló también como un sólido naranja con buen rendimiento, 78%. El carácter insaturado de estos intermedios se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X del compuesto **39** (figura 4.7). Como en las especies pentacoordinadas previas de este capítulo, la geometría en torno al átomo de iridio se puede racionalizar como una pirámide de base cuadrada distorsionada con el átomo de carbono metalado del grupo N,C en el ápice. En la base los ligandos cloruro Cl(1) y Cl(2) están dispuestos en posiciones *trans* al ligando fosfina y al átomo de nitrógeno de grupo quinolilo con ángulos Cl(1)-Ir-P(1) y Cl(2)-Ir-N(1) de $174.63(3)^\circ$ y $170.49(7)^\circ$, respectivamente. En este caso, los cuatro átomos que forman la base están aproximadamente en un plano, mientras que el centro metálico está localizado $0.1750(12)$ Å por encima de este plano en dirección a la zona apical. Las distancias iridio-quelato Ir-C(1) y Ir-N(2) de $1.978(3)$ y $2.040(2)$ Å, respectivamente, son comparables con las observadas en las estructuras previas. Los espectros de RMN de $^{31}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **39** y **40**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente muestran una señal correspondiente al átomo de carbono metalado del grupo fenilo a 126.0 ppm para **39** y a 124.0 ppm para **40**, de acuerdo con los desplazamientos químicos observados para los compuestos **32**, **34** y **35**. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen un singlete a -2.5 ppm para **39** y a -11.09 ppm para **40**.

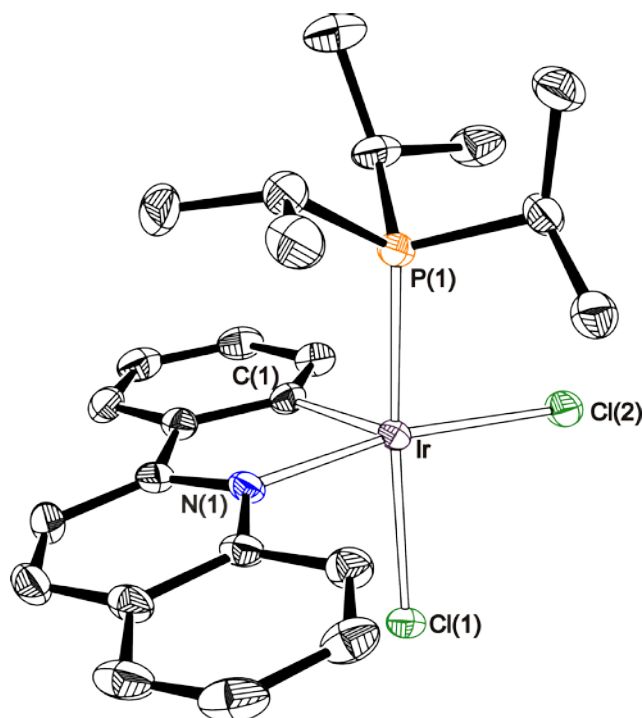


Figura 4.7. Diagrama ORTEP del complejo **39** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir–C(1) = 1.978(3), Ir–N(1) = 2.040(2), Ir–P(1) = 2.2976(8), Ir–Cl(1) = 2.3844(7), Ir–Cl(2) = 2.3478(8), Cl(2)–Ir–N(1) = 170.49(7), Cl(1)–Ir–P(1) = 174.63(3).

Los complejos **39** y **40** reaccionan con K(acac), en las mismas condiciones que **32**, **34** y **35**, para dar los compuestos hexacoordinados IrCl{ κ^2 -N,C-(quin-C₆H₄)}(acac)(PR₃) (PR₃ = P^{*i*}Pr₃ (**41**), PPh₃ (**42**)), que se aislaron como sólidos naranja (**39**) y amarillo (**40**) con rendimientos moderados (40-60%). La estructura de difracción de rayos X de **41** (figura 4.8) confirma que la estereoquímica de estos compuestos es como la de los análogos hidruro y alqueno **33**, **36** y **37**, con el ligando cloruro dispuesto en posición *trans* al átomo de nitrógeno del grupo quinolilo (Cl(1)–Ir–N(1)) = 170.81(8)°. En el plano perpendicular los átomos de oxígeno O(1) y O(2) del grupo acac están en posición *trans* al ligando fosfina y al grupo fenilo con ángulos O(1)–Ir–P(1) y O(2)–Ir–C(1) de 177.12(8)° y 170.87(12)°, respectivamente. Las distancias Ir–C(1) y Ir–N(1) de 1.998(3) y 2.091(3) Å son comparables a las de los compuestos **33**, **36** y **37**. En los espectros de RMN de ¹³C{¹H} de los complejos **31** y **32**, en diclorometano-*d*₂, a

temperatura ambiente, la señal correspondiente a los átomos de carbono metalados del grupo fenilo aparece a 146.0 ppm para **41** y a 144.2 ppm para **42**. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a -16.3 ppm para **41** y a -28.0 ppm para **42**.

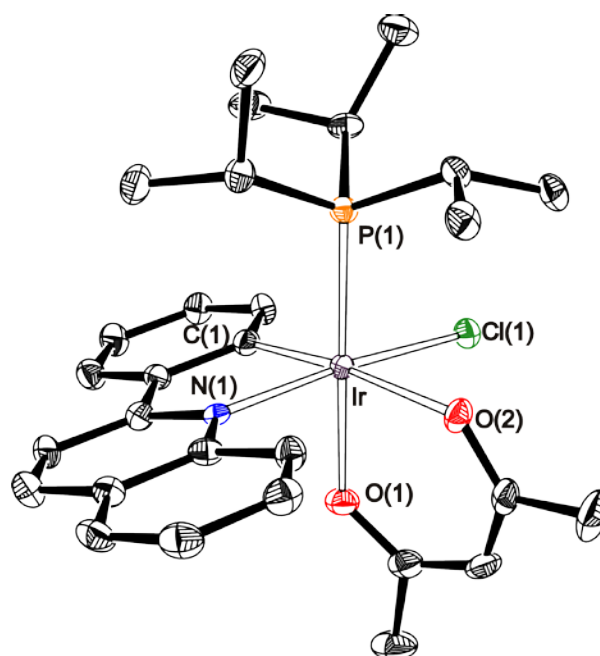


Figura 4.8. Diagrama ORTEP del complejo **41** (elipsoides dibujados con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrogeno se han eliminado por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Ir-C(1) = 1.998(3), Ir-N(1) = 2.091(3), Ir-P(1) = 2.2893(9), Ir-O(1) = 2.096(2), Ir-O(2) = 2.144(2), Ir-Cl(1) = 2.3559(8), C(1)-Ir-N(1) = 80.41(12), Cl(1)-Ir-N(1) = 170.81(8), (O(1)-Ir-P(1) = 177.12(8)°, O(2)-Ir-C(1) = 170.87(12).

4.5 Propiedades fotofísicas de los complejos objetivo.

Los espectros de absorción UV/Vis de disoluciones $4.0 \cdot 10^{-5}$ M de los complejos hexacoordinados **33**, **36**, **37**, **41** y **42** en 2-metiltetrahidrofurano, a temperatura ambiente, están recogidos en la tabla 4.1. Los espectros de los cinco complejos son similares (Tablas S34-S38 en pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.organomet.7b00108/suppl_file/om7b00108_si_001.pdf), mostrando tres zonas diferentes: 240-360 nm, 380-480 nm y >480 nm. Los cálculos DFT dependientes del tiempo (B3LYP-GD3//SDD(f)/6-31G**, calculados en tetrahidrofurano como disolvente) indican que las absorciones a más alta energía corresponden a transiciones centradas en los ligandos que implican

principalmente al grupo quelato N,C. Los espectros, en la región de bandas de absorción moderada entre 380 y 480 nm, muestran cierta dependencia del ligando $1m'$, que parece determinar la contribución del centro metálico al HOMO de los complejos, disminuyendo en la secuencia $H > CH=CH_2 > Cl > CH=CHPh$ (Tablas S1-S11 en el mismo material suplementario, los orbitales frontera de los complejos se muestran en las figuras S39-S43 y tablas S11-S15). El espectro del complejo hidruro **33** muestra una absorción a 440 nm correspondiente a una transición HOMO (44% Ir + 46% N,C)→LUMO (97% N,C). En contraste con **33**, el espectro del complejo estirilo **36** contiene dos bandas a 408 y 486 nm. La primera de ellas corresponde con una transición similar a la mencionada anteriormente, HOMO-1 (41% Ir + 51% N,C)→LUMO (96% N,C), mientras que la segunda implica principalmente al ligando estirilo y al grupo N,C-quelato con una pequeña contribución del metal, HOMO (23% Ir + 70% CH=CHPh)→LUMO (96% N,C). El espectro del derivado vinilo **37** tiene también dos bandas en la región, a 380 y 440 nm. La banda de más alta energía es debida a una transición HOMO-2→LUMO, estando el HOMO-2 centrado principalmente en el metal (39%) y al ligando acac (32%) con cierta contribución del grupo vinilo (16%), mientras que el LUMO está centrado en el ligando N,C-quelato (97%). La banda de menor energía corresponde a una transición HOMO→LUMO. Como en el complejo **36**, el HOMO está centrado en el metal y el grupo alquenilo pero, en este caso, las contribuciones están invertidas, 44% en el Ir y 36% en el grupo CH=CH₂. El espectro del complejo cloruro **41** también contiene dos bandas de absorción a 376 y 440 nm debidas a transiciones HOMO-2→LUMO y HOMO→LUMO. El HOMO-2 está centrado en el centro metálico (40%) y en el ligando cloruro (40%), mientras que el HOMO está centrado en el metal (38%) y en el ligando acac (37%) y tiene además una contribución significativa en el anión cloruro (16%). Como en el caso previo, el LUMO está centrado en el ligando N,C-quelato (96%). La sustitución de la

triisopropilfosfina por trifenilfosfina no produce cambios significativos en la apariencia de esta región del espectro, aunque incrementa el papel del grupo quelato N,C- en la transición mientras que disminuye el del ligando cloruro. La absorciones débiles después de 480 nm se asignan generalmente a transiciones $^3\text{MLCT}$ prohibidas teóricamente, causadas por la gran constante de acoplamiento spin orbita introducida por el centro de iridio.^{102d,102e,107a,115}

Tabla 4.1. Datos experimentales seleccionados de los espectros UV-Vis, energías de excitación verticales TD-DFT en THF y su composición.

Complejo	λ nm (expt)	ϵ $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Energía de excitación, nm	Fuerza del oscilador	Transición	Contribución %
33	266	23.32	267	0.109	HOMO-3→LUMO+1	60
	330	9.97	326	0.1088	HOMO-3→LUMO	80
	440	2.852	442	0.0571	HOMO→LUMO	97
36	530	0.62				
	298	27.48	300	0.1279	HOMO-7→LUMO	26
					HOMO→LUMO+5	15
	320	19.9	320	0.1023	HOMO-4→LUMO	44
					HOMO-1→LUMO+2	35
	408	5.00	430	0.0715	HOMO-1→LUMO	97
37	486	1.10	487	0.0384	HOMO→LUMO	97
	510	0.58				
	266	23.4	260	0.1616	HOMO-4→LUMO+2	48
	310	11.9	320	0.1891	HOMO-4→LUMO	52
	380	3.75	380	0.0438	HOMO-2→LUMO	89
41	440	2.60	450	0.0072	HOMO→LUMO	94
	512	0.40				
	282	26.45	291	0.1021	HOMO-2→LUMO+1	55
	326	13.95	330	0.0832	HOMO-4→LUMO	52
					HOMO→LUMO+1	32
42	376	5.70	388	0.0569	HOMO-2→LUMO	89
	440	3.20	443	0.0129	HOMO→LUMO	98
	486	0.825				
	262	28.28	238	0.0576	HOMO-3→LUMO+3	33
42					HOMO-4→LUMO+1	19
	315	14.50	309	0.0681	HOMO-7→LUMO	23
					HOMO→LUMO+1	21
	410	4.35	405	0.0551	HOMO-1→LUMO	92
	440	3.2	424	0.0131	HOMO→LUMO	96
	480	1.158				

Los complejos **33**, **36**, **37**, **41** y **42** emiten luz de color amarillo-naranja al ser fotoexcitados en estado sólido a temperatura ambiente, en 2-metiltetrahidrofurano a temperatura ambiente y a 77 K, mostrando bandas centradas entre 613 y 525 nm. La figura 4.9 muestra los espectros de emisión, mientras que la tabla 4.2 contiene las longitudes de onda experimentales y calculadas, tiempos de vida y rendimientos cuánticos.

Tabla 4.2. Propiedades fotofísicas de los complejos **33**, **36**, **37**, **41** y **42** y sus emisiones calculadas teóricamente.

Complejo	Emisión calculada (nm)	Medio (T/K)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	τ (μ s)	Φ^a
33	551	solid (298)	575	400	1.2	0.75
		2-MeTHF (298)	562	400	0.6	
		2-MeTHF (77)	525, 564	370	6.6	
36	583	solid (298)	581	400	1.4	0.04
		2-MeTHF (298)	592	400	0.6	
		2-MeTHF (77)	535, 570	400	5.7	
37	553	solid (298)	570, 606	410	1.9	0.64
		2-MeTHF (298)	577	400	0.8	
		2-MeTHF (77)	526, 564	380	4.0	
41	570	solid (298)	613	430	1.2	0.27
		2-MeTHF (298)	605	450	1.4	
		2-MeTHF (77)	551, 591	470	3.1	
42	568	solid (298)	565	400	1.8	0.28
		2-MeTHF (298)	584	400	2.8	
		2-MeTHF (77)	536, 573	420	6.0	

^a Medidos en estado sólido dopando un film de PMMA con un 5% de muestra

La comparación de los datos recogidos en la tabla 4.2 y en los espectros de la figura 4.9 revela tres características destacables de estos compuestos: (i) el ligando 1m' tiene una influencia pequeña en el color, la emisión está ligeramente desplazada del amarillo al naranja en la secuencia H < CH=CH₂ < CH=CHPh < Cl. (ii) En 2-metiltetrahidrofurano, a 77 K, los tiempos de vida se incrementan ligeramente respecto de los tiempos de vida a temperatura ambiente y las emisiones están divididas en dos bandas, lo que es consistente con la notoria contribución de los ligandos al HOMO de los complejos. (iii) En contraste con el color, los rendimientos cuánticos dependen del ligando 1m', incrementándose en la secuencia CH=CHPh < Cl < CH=CH₂ < H.

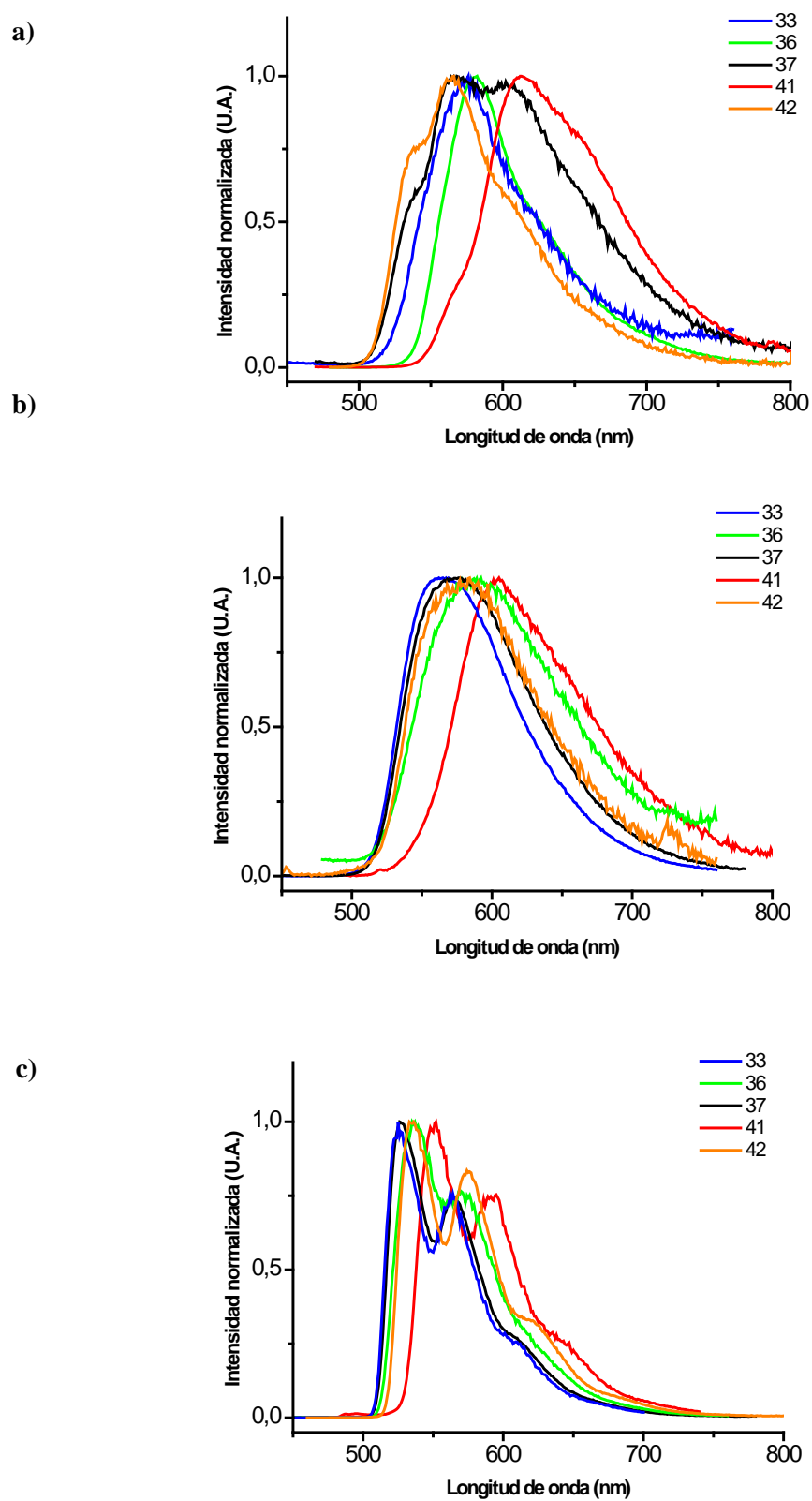


Figura 4.9. Espectros de emisión en el estado sólido a 298 K (a), en 2-MeTHF a 298 (b) y en 2-MeTHF a 77 K (c) para los complejos **33**, **36**, **37**, **41** y **42**.

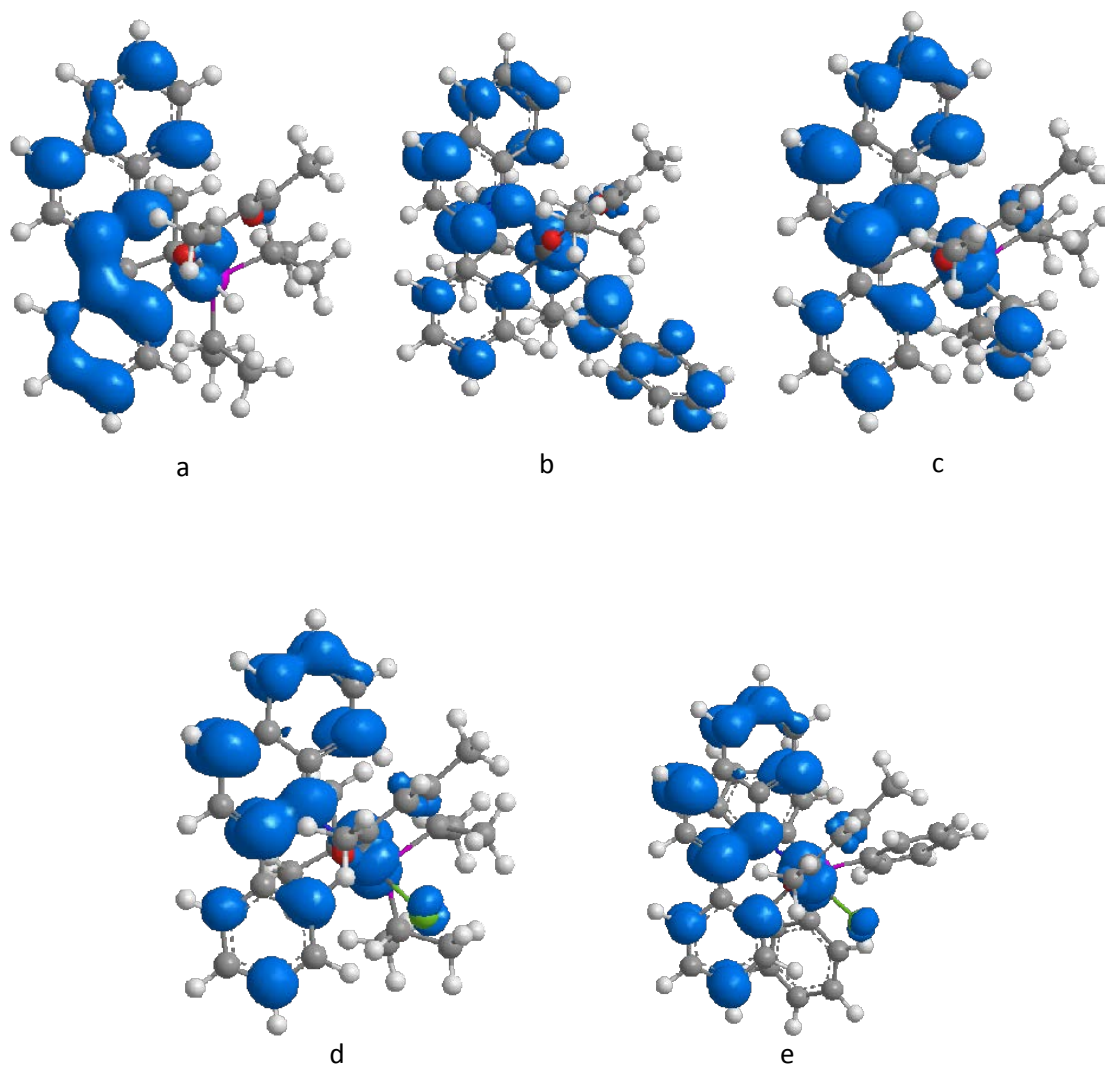


Figura 4.10. Contornos de densidad electrónica de spin desapareada (0.03 a.u.) calculados para el estado T_1 de **33**(a), **36**(b), **37**(c), **41**(d) y **42**(e).

La accesibilidad de los estados excitados calculados 3MC disminuye en la secuencia $H < CH=CHPh \approx CH=CH_2 < Cl$, de acuerdo con la fortaleza del campo de los ligandos de $1m'$. Este resultado es consistente con la disminución del rendimiento cuántico en la secuencia **33** > **36** > **41**, sugiriendo que, para estos complejos, los estados 3MC térmicamente accesibles pueden jugar algún papel en los procesos de decaimiento no radiativo. Sin embargo, el rendimiento cuántico excepcionalmente bajo del complejo **36** parece ser debido a una baja velocidad de emisión como consecuencia de una contribución LLCT más grande en la transición singlete-triplete.¹¹⁶

4.6 Conclusiones.

Este capítulo revela los procedimientos sintéticos para la preparación selectiva de una nueva familia de compuestos de iridio(III) heterolépticos que son emisores fosforescentes y sus propiedades fotofísicas. Los nuevos compuestos son del tipo $[3b+3b'+2m+1m']$ y tienen la fórmula general $\text{IrX}\{\kappa^2\text{-N,C-(qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ ($\text{X} = \text{H, CH=CHPh, CH=CH}_2, \text{Cl}$). Sus estructuras de difracción de rayos X muestran que la estereoquímica en torno al centro de iridio(III) se puede racionalizar en todos los casos como un octaedro con el ligando (X) $1m'$ dispuesto en posición *trans* al átomo de nitrógeno del ligando N,C-quelato. En el plano perpendicular los átomos de oxígeno del ligando acac están en posición *trans* al grupo fenilo y al ligando fosfina.

La preparación de estos compuestos usa reacciones organometálicas típicas como la activación C-H soportada por quelatación y la inserción de alquinos en un enlace M-H, en el caso de los compuestos alquenilo, y tiene lugar vía intermedios pentacoordinados, que coordinan un grupo acac y eliminan un ligando monodentado. Los complejos de partida dependen del ligando $1m'$. El pentahidruro $d^4 \text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ se utiliza para obtener los compuestos hidruro y alquenilo, el complejo solvato $\text{IrCl}_3(\text{tht})_3$ se emplea para formar los análogos cloruro.

Los complejos hexacoordinados son emisores amarillo-naranjas al ser fotoexcitados con tiempos de vida cortos y rendimientos cuánticos en el intervalo 0.04-0.75. El ligando $1m'$, que caracteriza a los complejos, tiene una influencia pequeña en el color de la emisión. Sin embargo, determina el rendimiento cuántico, que se incrementa en la secuencia $\text{CH=CHPh} < \text{Cl} < \text{CH=CH}_2 < \text{H}$, conforme la contribución del centro metálico al HOMO de los complejos también se incrementa.

En conclusión, se han desarrollado procedimientos sintéticos racionales para la preparación selectiva de un determinado isómero de complejos heterolépticos fosforescentes de iridio(III) del tipo $[3b+3b'+2m+1m']$ y se ha analizado la influencia del ligando $1m'$ en el color de la emisión y en el rendimiento cuántico.

CAPÍTULO 5

Activación asistida por un grupo alqueno de un enlace C³-C de un ligando acetilacetonato coordinado a iridio

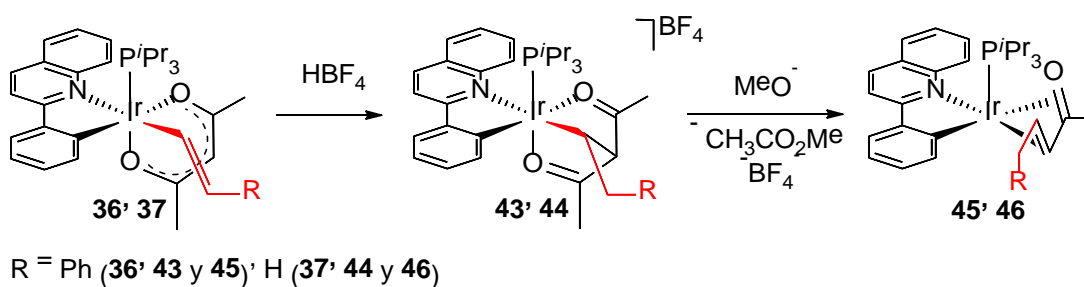
5.1 Introducción

La ruptura de enlaces C-C es la menos frecuente entre las activaciones de enlaces σ promovidos por un metal.^{2a} La notable inercia de los enlaces C-C es principalmente consecuencia de dos características de estos enlaces: la direccionalidad de sus orbitales, que los hace poco favorables para interactuar con los metales de transición, y su baja polaridad que previene la activación heterolítica.^{18,117} Así, a menudo, la ruptura de enlaces C-C se facilita cuando se da lugar a la liberación de la tensión de los anillos,¹¹⁸ a aromatización^{78d,119} o a especies quelato o pinza.^{62c,79b,120} Hay también un puñado de ejemplos en los que enlaces C(sp²)-C(sp) y C(sp³)-C(sp) de alquinos y nitrilos que se rompen previa coordinación del enlace múltiple a un centro metálico. Por ejemplo, Jones ha descrito la adición oxidante de un enlace C(sp²)-C(sp) de difenilacetileno a Pt(0) bajo fotólisis.¹²¹ A diferencia de los alquinos, los nitrilos experimentan adición oxidante de enlaces R-CN a Rh(0),¹²² Rh(I),¹²³ Ni(0)¹²⁴ y Pt(0).¹²⁵ Algunos ligandos facilitan la ruptura activada térmicamente sin cambios en el estado de oxidación del metal, participando directamente en el proceso. Bergman, Brookhart y colaboradores han mostrado que los cationes de Rh(III) [Rh(η^5 -C₅Me₅)(SiPh₃)(CH₂Cl₂)(PMe₃)]⁺ activan el enlace R-CN de aril- y alquilnitrilos para formar complejos de fórmula general [Rh(η^5 -C₅Me₅)(R)(CNSiPh₃)(CH₂Cl₂)(PMe₃)]⁺.¹²⁶ Nuestro grupo de investigación ha descubierto que el complejo borilo plano cuadrado de Rh(I), Rh(Bpin){xant-(PⁱPr₂)₂} (Bpin = pinacolborilo, xant(PⁱPr₂)₂ = 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfina)xanteno), promueve la ruptura de enlaces R-CN de arilnitrilos para dar los derivados plano cuadrados arilo Rh(R){xant(PⁱPr₂)₂} y [CNBpin]_n, mediante intermedios Rh{C(R)=NBpin}{xant(PⁱPr₂)₂}.¹²

Los complejos de metales de transición con ligandos acetilacetonato son compuestos usados tradicionalmente en la química de la coordinación. Algunos de ellos tienen notables aplicaciones en organometálica, catálisis, ciencia de los materiales y medicina, entre otros campos.¹²⁷ Una característica de esta clase de compuestos es su alta estabilidad y la robustez del ligando acetilacetonato (acac), que está relacionada con la tautomería ceto-enólica y deslocalización electrónica que implica. Esta última fortalece los enlaces C³-C, que se hacen más cortos y más estables que un enlace simple. A pesar de su robustez, aquí mostramos que los enlaces C³-C de un grupo acac se pueden romper con la asistencia de un ligando alqueniilo.

5.2 Adición secuencial de un ácido y una base

La estructura de rayos X del compuesto **36** revela que las distancias C³-C del ligando acac son 1.390(5) y 1.396(5) Å, es decir, en torno a 0.15 Å más cortas que los valores esperados para un enlace simple C-C (1.54 Å) y solo 0.05 Å más largas que las esperadas para un enlace doble C-C (1.34 Å). Aunque estas distancias sugieren enlaces C-C robustos, uno de ellos se rompe con facilidad mediante la adición secuencial de un ácido y una base (esquema 5.1).



Esquema 5.1.

El tratamiento de disoluciones de **36** y **37** en diclorometano con 1.1 equivalentes de HBF₄·OEt₂ da lugar a las sales [Ir{κ²-N,C-(qui-C₆H₄)}{κ³-O,O,C-(acac-

$C_2H_2R)(P^iPr_3)BF_4$ ($R = Ph$ (**43**), H (**44**)), como resultado de la adición de un protón del ácido al átomo C_β del ligando alqueno y el acoplamiento intramolecular entre el átomo C_α de este último y el átomo C^3 del grupo acac. Las reacciones son consistentes con la bien conocida transferencia de nucleofilia desde el C_α al C_β en ligandos alqueno unidos a metales de la tercera serie de transición.¹²⁸ Las reacciones entre grupos acac y esqueletos carbonados coordinados son raras. Estas reacciones incluyen el ataque nucleofílico a alquinos π -coordinados,¹²⁹ la adición externa a la posición central de un ligando alilo,¹³⁰ la adición del enlace C^3-H a un enlace doble $C=C$ de un alqueno¹³¹ y el intercambio entre el átomo de hidrógeno C^3H y un sustituyente de un alquilideno.¹³²

Las sales se aislaron con rendimientos altos, 80% (**43**) y 93% (**44**), y se caracterizaron por análisis de difracción de rayos X. Las figuras 5.1 y 5.2 muestran sendas vistas de los cationes de **43** y **44**, respectivamente. Ambas estructuras prueban la formación de un ligando O,O,C-tridentado, que está coordinado en disposición *fac* en un entorno octaédrico con el átomo C(1) dispuesto en posición *trans* al átomo de nitrógeno del heterociclo ortometalado ($C(1)-Ir-N = 159.92(18)^\circ$ (**43**) y $161.47(8)^\circ$ (**44**)) y los átomos de oxígeno O(1) y O(2) situados en posición *trans* a la fosfina ($O(1)-Ir-P = 177.64(10)^\circ$ (**43**) y $178.19(4)^\circ$ (**44**)) y al grupo fenilo metalado del quelato ($O(2)-Ir-C(3) = 170.58(17)^\circ$ (**43**) y $171.32(7)^\circ$ (**44**)). Las distancias de enlace Ir-C(1) de 2.099(5) Å (**43**) y 2.103(2) Å (**44**) y las distancias de enlace Ir-C(3) 2.004(5) Å (**43**) y 2.011(2) Å (**44**) son consistentes con enlaces sencillos Ir-C(sp^3) e Ir-C(sp^2). Como es de esperar para la presencia de un enlace Ir-C(sp^3), los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestran un doblete ($^2J_{C-P} = 6$ Hz) a 34.1 ppm para el complejo **43** y a 28.6 ppm para el complejo **44**. La señal correspondiente al átomo de carbono metalado del grupo fenilo aparece a 132.6 ppm para el complejo **43** y a 133.9 ppm para el complejo **44**, también como un doblete ($^2J_{C-P} = 8$ Hz).

El acoplamiento $C_{\alpha}-C^3$ produce una elongación de los enlaces C^3-C del fragmento acac, que muestran distancias de enlace de 1.497(8) (C(18)-C(19) y 1.513(7) (C(18)-C(21)) Å en **43** y 1.519(3) (C(18)-C(19)) y 1.513(3) (C(18)-C(21)) Å en **44**, es decir, en torno a 0.1 Å más largas que en los complejos de partida. La elongación facilita la ruptura heterolítica de uno de ellos mediante un proceso que recuerda a las condensaciones retroclaisen.¹³³ Así, la adición de 1.0 equivalente de KOH o NEt_3 a disoluciones en metanol de **43** y **44** da lugar a los complejos neutros $Ir\{\kappa^2-N,C-(quin-C_6H_4)\}\{\eta^4-CH(R)CHC(Me)O\}(P^iPr_3)$ (R = Ph (**45**), H (**46**)) y acetato de metilo (δ_H , 1.95 y 3.57). Chan y colaboradores han conseguido la ruptura de enlaces C-CO de cetonas usando derivados porfirínicos de Rh(II) en agua. Sin embargo, a diferencia de la ruptura mostrada aquí, el fragmento acilo resultante permanece unido al centro metálico.¹³⁴

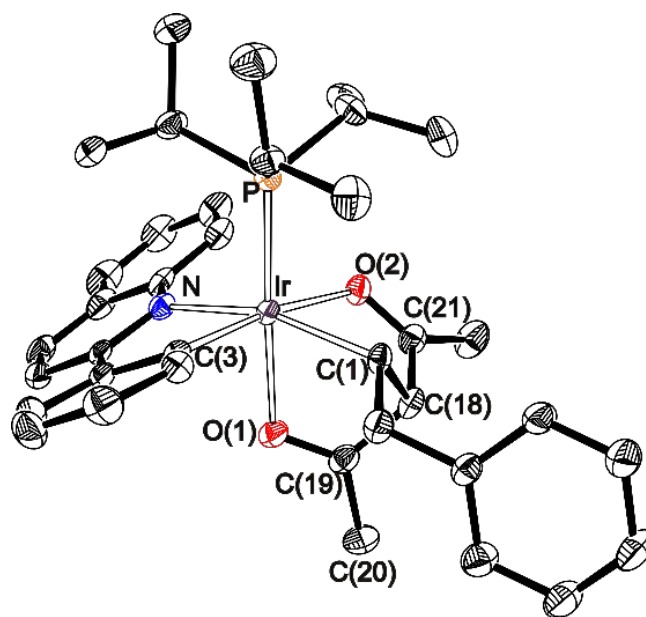


Figura 5.1. Diagrama ORTEP del complejo **43** (elipsoides al 50% probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (grad): Ir-C(1) = 2.099(5), Ir-C(3) = 2.004(5), C(18)-C(19) = 1.497(8), C(18)-C(21) = 1.513(7), C(1)-Ir-N = 159.92(18), O(1)-Ir-P = 177.64(10)°, O(2)-Ir-C(3) = 170.58(17).

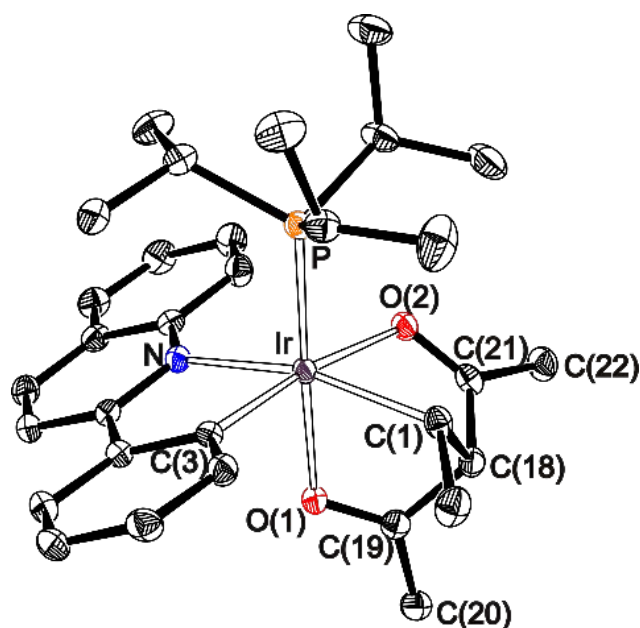


Figura 5.2. Diagrama ORTEP del complejo **44** (elipsoides al 50% probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (grad): Ir–C(1) = 2.103(2), Ir–C(3) = 2.011(2), C(18)–C(19) = 1.519(3), C(18)–C(21) = 1.513(7), C(1)–Ir–N = 161.47(8), O(1)–Ir–P = 178.19(4)°, O(2)–Ir–C(3) = 171.32(7).

Los complejos **45** y **46** se aislaron como sólidos naranjas con unos rendimientos de 57% y 61%, respectivamente. La ruptura del fragmento acac del ligando tridentado de los complejos **43** y **44**, con la formación de una cetona α,β -insaturada, se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X del complejo **46**, que prueba la coordinación de los dobles enlaces C–C y C–O. La figura 5.3 muestra una vista de la molécula. La coordinación del enlace C(4)–C(3) es asimétrica; la distancia iridio-carbono (terminal) de 2.126(4) Å (Ir–C((4))) es en torno a 0.06 Å más corta que la distancia de enlace iridio-carbono (central) de 2.191(4) Å (Ir–C(3)). La última es en torno a 0.08 Å más corta que la distancia Ir–CO de 2.270(4) Å (Ir–C(1), mientras que la distancia de enlace C(4)–C(3) de 1.465(6) Å es en torno a 0.05 Å más larga que la distancia C(3)–C(1) de 1.412(5) Å. Estos datos estructurales apoyan fuertemente una contribución significativa de la forma resonante $\sigma^2\text{-}\pi$ a la unión Ir-cetona.

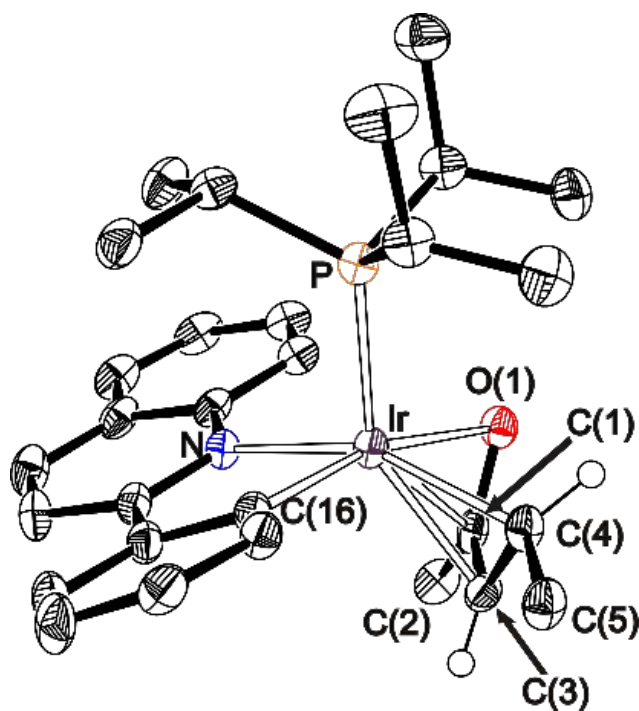


Figura 5.3. Diagrama ORTEP del complejo **46** (elipsoides al 50% probabilidad). La mayor parte de los átomos de hidrógeno se han eliminado por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (grad): Ir–C(4) = 2.126(4), Ir–C(3) = 2.191(2), Ir–C(1) = 2.270(4), C(3)–C(4) = 1.465(6), C(1)–C(3) = 1.412(5), C(4)–Ir–N = 152.15(15), O–Ir–C(16) = 164.52(14).

La coordinación del poliedro en torno al centro metálico se puede racionalizar como una pirámide de base cuadrada distorsionada con el ligando fosfina en el ápice. En la base, el átomo C(4) está dispuesto en posición *trans* al átomo de nitrógeno del heterociclo (C(4)–Ir–N = 152.15(15)°), mientras que el átomo de oxígeno está dispuesto en posición *trans* al grupo fenilo metalado (O–Ir–C(16) = 164.52(14)°). Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **45** y **46**, en benceno- d_6 , también apoyan una contribución significativa de la forma resonante $\sigma^2\text{-}\pi$ a la coordinación de la cetona. De acuerdo con los casos similares,^{63d,135} las señales correspondientes a los grupos CO, CH y CHR aparecen respectivamente a 151.4, 71.5 y 27.8 ppm para el complejo **45** y a 150.1, 73.3 y 20.6 ppm para el complejo **46**.

5.3 Conclusiones.

Se ha llevado a cabo la ruptura de un enlace C^3-C de un grupo acetilacetionato coordinado a un complejo alquénil-acetilacetionato de iridio mediante reacción con un ácido y, posteriormente, con una base. La ruptura está asistida por un ligando alquénilo, que sufre el ataque de un ácido y se une a un grupo acac para debilitar los enlaces C^3-C .

Bajo estas circunstancias, uno de ellos sufre una activación heterolítica promovida por el metal con la base atrapando al catión acilo resultante. Estos resultados revelan que la presencia de un esqueleto carbonado actuando como coligando en los complejos acetilacetionato es un riesgo para la integridad de este ligando, dado que puede ayudar a la ruptura de unos de sus enlaces C^3-C .

CONCLUSIONES GENERALES

En esta memoria se describen distintos procesos de activación de enlaces H-H, C-H y C-C sobre complejos organometálicos de osmio e iridio en la búsqueda de nuevos caminos de síntesis de complejos con ligandos bidentados.

El complejo hexahidruro de osmio $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ reacciona con sales de N-fenilbencimidazolio y N-fenilimidazolio a través de la activación directa de dos enlaces C-H, al menos una de ellas heterolítica, para dar derivados trihidruro de osmio(IV) con ligandos aniónicos $\text{C}_{\text{arilo}}, \text{C}_{\text{NHC}}$. La protonación de estos complejos trihidruro permite preparar derivados bis(dihidrógeno) de osmio(II) que han demostrado ser productos de partida adecuados para la preparación de complejos con tres ligandos bidentados además de permitir el estudio de la naturaleza del enlace Os-NHC.

Hemos desarrollado una ruta racional para la preparación de los complejos octaédricos monoapicados de osmio(IV), del tipo OsHC_6 , mediante tres reacciones secuenciales de activación enlaces C-H carbono-dirigidas partiendo del dímero $[\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$. La eliminación del ligando areno tras la coordinación y posterior activación del primer ligando NHC permite la síntesis de complejos catiónicos de osmio(II) tetra(solvato) que son productos de partida eficaces para la preparación de complejos de osmio(II) con tres ligandos bidentados.

Se ha diseñado un método adecuado para la síntesis de complejos heterolépticos luminiscentes de iridio(III) de la familia $[3b+3b'+2m+1m']$ con dos ligandos bidentados y dos ligandos monodentados distintos a través de reacciones de activación de enlaces C-H soportadas por quelación. Se ha observado que los ligandos monodentados del tipo $1m'$ tienen poco efecto en el color de la emisión, pero su influencia en el rendimiento cuántico de los compuestos es decisiva.

Finalmente, hemos comprobado que complejos de iridio con ligandos alqueno son capaces de activar el enlace C³-C del ligando acetilacetonato coordinado, modificando la idea de estabilidad de este tipo de ligandos e indicando que este tipo de ligandos debe usarse con precaución.

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 CFCl_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, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, ^{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 una lámpara flash coaxial IBH 5000F 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.

E.2. Materiales, disolventes y reactivos

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo 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, con la excepción de la trietilamina que se purificó por destilación.

Los materiales de **partida** $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**),⁵⁷ $[\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ (**12**),⁸⁰ $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**30**)¹¹⁰ e $\text{IrCl}_3(\text{tht})_3$ (**38**)¹¹⁴ se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

E.3. Cálculos computacionales

La optimización de la geometría del complejo **6** fue realizada sin restricciones de simetría usando el conjunto de programas Gaussian09¹³⁶ con el nivel de teoría BP86/def2-SVP usando la corrección de dispersión D3 sugerida por Grimme y colaboradores.¹³⁷ El complejo **6** se caracterizó por cálculos de frecuencia confirmando que la estructura calculada es un mínimo de la superficie de energía potencial.

Las interacciones dador-aceptor y los índices de enlace de Wiberg han sido calculados utilizando el método *natural bond orbital* (NBO).¹³⁸

Todos los resultados de AIM descritos en este trabajo corresponden a cálculos realizado con el nivel de cálculo BP86-D3/6-31+G(d)/WTBS (para Os) con la geometría optimizada obtenida con el nivel BP86-D3/def2-SVP. Los conjuntos de bases WTBS¹³⁹ han sido recomendados para cálculos AIM con metales de transición.¹⁴⁰ La topología de la densidad electrónica se llevó a cabo utilizando el paquete del programa AIMAll.¹⁴¹

Los cálculos fotofísicos se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP¹⁴² con la corrección de dispersión (D3) implementados con el programa Gaussian 09. Los átomos de Os o Ir se describieron mediante el conjunto de bases SDD¹⁴³ complementadas con un conjunto de funciones de polarización f.¹⁴⁴ Se utilizó el conjunto de bases 6-31G** para el resto de átomos.¹⁴⁵ Se comprobaron todos los mínimos mediante un cálculo de frecuencias. Las geometrías se optimizaron completamente en vacío y con disolvente (THF, $\epsilon = 7,4257$) usando el modelo SMD.¹⁴⁶

Se realizaron cálculos de TD-DFT al mismo nivel para las 50 excitaciones más bajas singlete-singlete desde el estado fundamental S0. En los cálculos de TDDFT implementados en G09 las excitaciones de singlete-triplete se suponen de intensidad cero por la prohibición del acoplamiento spin-órbita. La emisión de fosforescencia se calculó como la diferencia de energía entre el triplete optimizado en vacío y el singlete con la misma geometría (aproximación Δ SCF), o como la diferencia entre las energías del punto cero del singlete y triplete optimizados. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron utilizando el software GaussSum 3.¹⁴⁷

E.4. Análisis de rayos-X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros BRUKER SMART APEX CCD o BRUKER SMART APEX 2 CCD, 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 Lorentz y depolarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando el programa SADABS (basado en el método de Blessing).¹⁴⁸ 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 SHELXTL¹⁴⁹ 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 metal-H restringida (1.59(1) \AA CCDC).

En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo R_w 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. Capítulo 1 : <http://dx.doi.org/10.1021/om501275c>;

capítulo 2: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00436>; capítulo 3:
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00776>; capítulo 4:
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00108>; capítulo 5:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.organomet.7b00523>.

E.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos

Preparación de yoduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio ([PhMeBImH]I).

Paso 1: Se disuelve bencimidazol (3.500 g, 0.030 mol), K₂CO₃ (4.100 g, 0.030 mol), CuO (0.310 g, 0.004 mol) y bromobenceno (2.6 mL, 0.025 mol) en dimetilsulfóxido 15 mL) y la mezcla se agita a 150 °C durante 48 horas. La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente y se añade diclorometano (100 mL). Esta suspensión se filtra a través de alúmina básica activada (30 g). La alúmina se lava con una mezcla 1:10 de 2-propanol/diclorometano (20 mL) y el filtrado se concentra a sequedad. La adición de dietil éter (5 mL) al residuo marrón resultante causa la aparición de un sólido blanco. Este sólido se lava con más dietil éter (4 x 3 mL) y se seca a vacío. El polvo blanco obtenido se identifica por RMN de ¹H como *N*-fenilbencimidazol. Rendimiento 4.650 g (81%).

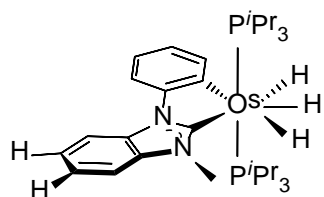
Paso 2: Una mezcla de *N*-fenilbencimidazol (4.650 g, 0.024 mol), yodometano (7.5 mL, 0.120 mol) y acetonitrilo (30 mL) se agita a reflujo durante 4 horas. La disolución se enfría a temperatura ambiente y precipita un sólido amarillo. Tras eliminar los volátiles a vacío, el sólido resultante se lava con una mezcla 2:1 de dietil éter/metanol (3 x 15 mL) y se seca a vacío. El sólido blanco resultante se identifica por RMN de ¹H como yoduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio. Rendimiento: 6.92 g (86%).

Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio ([PhMeBImH]BF₄).

A una mezcla de ioduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio ([PhMeBImH]I); 1.000 g, 2.975 mmol) y AgBF₄ (0.579 g, 2.975 mmol) se añade acetonitrilo (15 mL) en ausencia de luz. La suspensión resultante se agita protegida de la luz a temperatura ambiente durante 2 horas y el disolvente se evapora a vacío. Se añade diclorometano (15 mL) y la disolución se filtra a través de Celite. El Celite se lava con diclorometano (2 x 5 mL) y el filtrado se concentra a sequedad. La adición de dietil éter (5 mL) al residuo resulta en la formación de un sólido blanco, que se lava con porciones adicionales de dietil éter (2 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 0.813 g (92%).

Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-5,6-dimetilbenzimidazolio. Esta sal se preparó como se describe para el tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio, partiendo ioduro de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-5,6-dimetilbenzimidazolio (1.000 g, 2.740 mmol) y AgBF₄ (0.535 g, 0.003 mmol). Se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento: 0.780 g (87%).

Preparación de tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-imidazolio. Esta sal se prepara como se describe para el tetrafluoroborato de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio, partiendo de ioduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-imidazolio (0.250 g, 0.874 mmol) and AgBF₄ (0.179 g, 0.917 mmol). Se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento: 0.200 g (93%).

Preparación de OsH₃(MeBIm-C₆H₄)(P^{*i*}Pr₃)₂ (2**).**

A una disolución de OsH₆(P^{*i*}Pr₃)₂ (**1**; 0.400 g, 0.774 mmol) en tolueno (40 mL) se le añade [PhMeBImH]BF₄ (0.229 g, 0.774 mmol). La suspensión resultante se trata con trietilamina (0.119 mL, 0.860 mmol). Esta mezcla se agita a reflujo durante 4 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, la disolución de color ámbar se filtra a través de Celite y el filtrado se concentra hasta ≈ 1 mL. La adición de metanol (8 mL) a -78 °C causa la formación de un precipitado blanco. Este sólido que se lava con fracciones adicionales de metanol (3 x 4 mL) a 195 K y se seca a vacío. Rendimiento 0.426 g (76%).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de metanol en una disolución saturada de **2** en tolueno a baja temperatura.

Análisis elemental para C₃₂H₅₆N₂OsP₂:

Calculado: C 53.31; H 7.83; N 3.89.

Encontrado: C 53.01; H 8.14; N 3.91.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₃₂H₅₁N₂OsP₂ [M - 5 H]⁺: 719.3295; encontrado: 719.3281.

IR (cm⁻¹): ν(Os-H) 2044 (m).

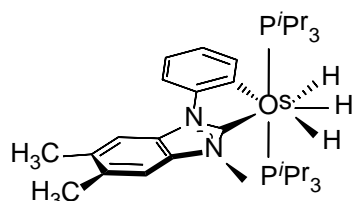
RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.70-8.64 (m, CH_{Ph}), 7.94-7.87 (m, 2H, CH_{Ph} y CH_{BIm}), 7.26-7.20 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.14-7.08 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.07-6.99 (m, 2H, CH_{BIm}), 6.94-6.90 (m, 1H, CH_{BIm}), 3.92 (s, 3H, NCH₃), 1.89-1.70 (m, 6H, PCH), 0.96 (dvt, N = 12.5, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.83 (dvt, N = 12.5, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCH(CH₃)₂), -8.18 (br, 1H, OsH), -9.94 (br, 2H, OsH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 25.7 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 206.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.4$, NCN), 157.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.7$, OsC_{Ph}), 148.9 (s, NC_{Ph}), 148.0 (s, CH_{Ph}), 137.5 y 133.6 (ambos s, C_{BIm}), 124.3 (s, CH_{Ph}), 122.1 (s, CH_{BIm}), 121.3 (s, CH_{BIm}), 119.8 (s, CH_{Ph}), 112.5 (s, CH_{BIm}), 110.4 (s, CH_{Ph}), 109.1 (s, CH_{BIm}), 36.6 (s, NCH₃), 27.9 (vt, $N = 25.0$, PCH), 19.9 y 19.8 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

T_{1(min)} (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 211 K): 141 ± 14 (−8.66 ppm); 102 ± 10 (−10.27 ppm).

Preparación de $\text{OsH}_3(\text{MeBIm}^*-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (3**).**



El complejo **3** se prepara como está descrito para **2**, partiendo de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**; 0.400 g, 0.774 mmol), $[\text{PhMeBIm}^*\text{H}]\text{BF}_4$ (0.251 g, 0.774 mmol), y Et_3N (0.120 mL, 0.860 mmol). Se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento: 0.491 g (84%).

Análisis elemental para $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{OsP}_2$ (CH_3OH):

Calculado: C 53.82; H 8.26; N 3.59.

Encontrado: C 53.99; H 8.51; N 3.67.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M} - \text{H}]^+$: 745.3452; encontrado: 745.3460.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2049 (m), $\nu(\text{Os-H})$ 2027 (m).

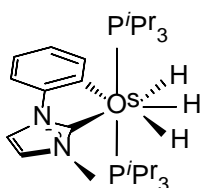
RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.71-8.64 (m, 1H, CH_{Ph}), 8.06-7.99 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.88 (s, 1H, CH_{BIm}), 7.28-7.20 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.15-7.08 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.80 (s, 1H, CH_{BIm}), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 2.13 y 2.12 (ambos s, cada uno 3H, CH_3_{BIm}), 1.92-1.78 (m, 6H, PCH), 0.99 (dvt, $N = 12.5$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (dvt, $N = 12.5$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -8.21 (br, 1H, OsH), -9.96 (br, 2H, OsH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 25.6 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 204.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.6$, NCN), 157.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.7$, OsC_{Ph}), 149.2 (s, NC_{Ph}), 148.0 (s, CH_{Ph}), 136.2, 132.2, 130.3, y 129.6 (todos s, 4 C_{BIm}), 124.2, 119.8, y 112.3 (todos s, 3 CH_{Ph}), 111.6 y 110.2 (s, 2 CH_{BIm}), 36.8 (s, NCH_3), 28.1 (vt, $N = 24.8$, PCH), 20.2 y 20.1 (ambos s, 2 CH_3_{BIm}), 20.0 y 19.8 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

$T_{1(\text{min})}$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 208 K): 181 ± 18 (-8.68 ppm); 128 ± 13 (-10.31 ppm).

Preparación de $\text{OsH}_3(\text{MeIm-C}_6\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**4**).



El complejo **4** se prepara de forma análoga a la descrita para **2**, partiendo de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**; 0.420 g, 0.774 mmol), $[\text{PhMeImH}]\text{BF}_4$ (0.200 g, 0.813 mmol) y Et_3N (0.114 mL, 0.813 mmol). **4** se obtiene como un sólido blanco. Rendimiento: 0.456 g

(74%).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de metanol en una disolución saturada de **4** en tolueno a baja temperatura.

Análisis elemental para C₂₈H₅₄N₂OsP₂:

Calculado: C 50.13; H 8.11; N 4.18.

Encontrado: C 49.81; H 7.70; N 4.03.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para C₂₈H₄₉N₂OsP₂ [M – 5 H]⁺: 667.2981; encontrado: 667.3129.

IR (cm⁻¹): ν (Os–H) 2020 (m), ν (Os–H) 2005 (m).

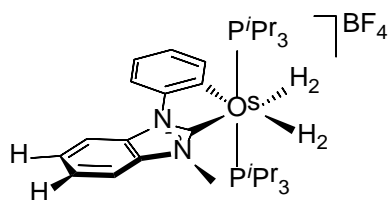
RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.67 (m, CH_{Ph}), 7.2–7.1 (m, 4 H, CH_{Ph} y CH_{im}), 6.39 (s, 1H, CH_{im}), 3.67 (s, 3H, NCH₃), 1.92 (m, 6H, PCH), 1.13 (dvt, $N = 12.4$, $^3J_{H-H} = 6.4$, 18H, PCH(CH₃)₂), 1.00 (dvt, $N = 12.4$, $^3J_{H-H} = 6.4$, 18H, PCH(CH₃)₂), –8.41 (br, 1H, OsH), –10.27 (br, 2H, OsH).

RMN de ³¹P{¹H} (162.0 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 25.0 (s).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (100.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 190.0 (t, $^2J_{C-P} = 6.1$, NCN), 158.1 (t, $^2J_{C-P} = 6.7$, OsC_{Ph}), 148.0 (s, CH_{Ph}), 147.2 (s, NC_{Ph}), 124.6 (s, CH_{Ph}), 120.0 (s, CH_{im}), 119.4 (s, CH_{Ph}), 114.3 (s, CH_{im}), 110.3 (s, CH_{Ph}), 36.3 (s, NCH₃), 28.0 (vt, $N = 24.3$, PCH), 20.1 y 20.0 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

T_{1(min)} (ms, OsH, 400 MHz, CD₂Cl₂, 203 K): 137 ± 13 (–9.01 ppm); 109 ± 13 (–10.76 ppm).

Preparación de $[\text{Os}(\text{MeBIm-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (5).



Una disolución de **2** (0.353 g, 0.490 mmol) en dietil éter (15 mL) se trata con $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (0.087 mL, 0.539 mmol). Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante veinte minutos y después se enfría a -78°C durante cuatro horas. A lo largo de este periodo se observa la formación de un sólido blanco. Este sólido se aísla por decantación, se lava con dietil éter (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 0.403 g (83%).

Análisis elemental para $\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OsP}_2$:

Calculado: C 47.52; H 7.01; N 3.35.

Encontrado: C 47.37; H 6.87; N 3.42.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M} - 6\text{H}]^+$: 717.3138; encontrado: 717.3309.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{B-F})$ 1034 (br, mf).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 8.15-8.04 (m, 1H, CH_{BIm}), 8.03-7.94 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.93-7.85 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.58-7.50 (m, 1H, CH_{BIm}), 7.48-7.39 (m, 2H, CH_{BIm}), 7.35-7.25 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.06-7.96 (m, 1H, CH_{Ph}), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 1.93-1.66 (m, 6H, PCH), 0.86 (dvt, $N = 13.7$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.81 (dvt, $N = 13.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -6.74 (br, 4 H, OsH).

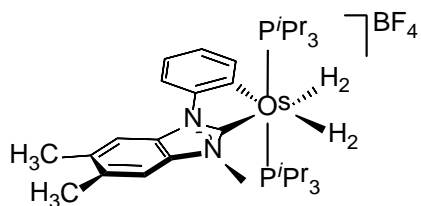
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 14.9 (s).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.3 (br).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 188.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.6$, NCN), 148.2 (br, OsC_{Ph}), 144.8 (s, CH_{Ph}), 135.2 y 131.2 (ambas s, 2 C_{BIm}), 126.0 y 124.4 (ambas s, 2 CH_{Ph}), 123.9 y 123.5 (ambas s, 2 C_{BIm}), 113.8 (s, CH_{Ph}), 111.5 y 111.0 (ambas s, 2 CH_{BIm}), 36.6 (s, NCH_3), 25.4 (vt, $N = 27.8$, PCH), 19.3 y 18.7 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). Nota: La señal correspondiente al carbono NC_{Ph} no se observa presumiblemente debido a superposición con alguna otra.

$T_{1(\text{min})}$ (ms, OsH , 400 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): 12.0 ± 2 (−6.83 ppm).

Preparación de $[\text{Os}(\text{MeBIm}^*-\text{C}_6\text{H}_4)(\eta^2-\text{H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (6**).**



El complejo **6** se prepara de forma similar a **5**, partiendo de **3** (0.100 g, 0.134 mmol) y $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (0.020 mL, 0.147 mmol). **6** se obtiene como un sólido blanco. Rendimiento: 0.098 g (88%).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **6** en diclorometano a baja temperatura.

Análisis elemental para $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OsP}_2$:

Calculado: C 48.80; H 7.35; N 3.35.

Encontrado: C 48.65; H 7.51; N 3.14.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M} - 6\text{H}]^+$: 745.3583; encontrado: 745.3452.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{B-F})$ 1048 (mf), $\nu(\text{B-F})$ 1034 (mf).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 8.03-7.94 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.93-7.86 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.85 (s, 1H, CH_{BIm}), 7.37-7.25 (m, 2H, CH_{BIm} y CH_{Ph}), 7.05-6.95 (m, 1H, CH_{Ph}), 3.90 (s, 3H, NCH_3), 2.42 y 2.38 (ambos s, cada uno 3H, CH_3_{BIm}), 1.92-1.70 (m, 6H, PCH), 0.99 (dvt, $N = 14.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (dvt, $N = 14.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -6.78 (br, 4 H, OsH).

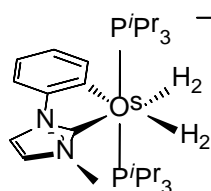
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 15.2 (s).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.3 (br).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 187.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.7$, NCN), 148.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 1.6$, OsC_{Ph}), 145.1 (s, CH_{Ph}), 134.0, 133.5, 133.2, y 129.8 (todos s, 4 CH_{BIm}), 126.1, 125.0, y 114.1 (todos s, 3 CH_{Ph}), 112.3 y 111.4 (ambos s, 2 CH_{BIm}), 36.7 (s, NCH_3) 25.8 (vt, $N = 27.8$, PCH), 20.7 y 20.4 (ambos s, 2 CH_3_{BIm}), 19.6 y 18.9 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). Nota: La señal correspondiente al carbono NC_{Ph} no se observa presumiblemente debido a solapamiento con alguna otra.

$T_{1(\text{min})}$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): 14 ± 1 (-6.79 ppm).

Preparación $[\text{Os}(\text{MeIm}-\text{C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (7**).**



El complejo **7** se prepara como **5** partiendo de **4** (0.150 g, 0.224 mmol) y $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (0.034 mL, 0.246 mmol). **7** se obtiene como un sólido blanco. Rendimiento: 0.151 g (89%).

Análisis elemental para $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OsP}_2$:

Calculado: C 44.33; H 7.31; N 3.69.

Encontrado: C 44.13; H 7.23; N 3.84.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $C_{28}H_{49}N_2OsP_2$ $[M - 6H]^+$: 667.2981; encontrado: 667.3005.

IR (cm^{-1}): $\nu(B-F)$ 1050 (mf); $\nu(B-F)$ 1031 (mf).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 7.89 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$, 1H, CH_{Ph}), 7.57 (s, 1H, CH_{im}), 7.27 (s, 1H, CH_{im}), 7.25 (d, $J_{H-H} = 7.7$, 1H, CH_{Ph}), 7.15 (dd, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 1H, CH_{Ph}), 6.96 (dd, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 1H, CH_{Ph}), 3.75 (s, 3H, NCH_3), 1.81 (m, 6H, PCH), 0.89 (dvt, $N = 13.8$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.80 (dvt, $N = 12.8$, $^3J_{H-H} = 6.5$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -7.22 (br, 4 H, OsH).

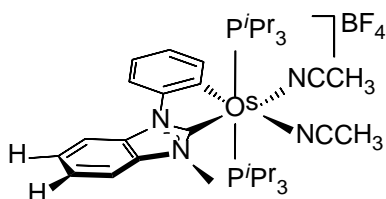
RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 16.4 (s).

RMN de $^{19}F\{^1H\}$ (282.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.6 (br).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, C_6D_6 , 223 K): δ 173.3 (t, $^2J_{C-P} = 6.6$, NCN), 146.7 (t, $^2J_{C-P} = 1.9$, OsC_{Ph}), 144.9 (s, CH_{Ph}), 138.4 (t, $^3J_{C-P} = 10.2$, NC_{Ph}), 126.4 y 124.6 (ambas s, 2 CH_{Ph}), 123.2 y 115.6 (ambas s, 2 CH_{im}), 112.3 (s, CH_{Ph}), 39.2 (s, NCH_3), 25.5 (vt, $N = 28.1$, PCH), 19.6 y 18.8 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

$T_{1(min)}$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): 13 ± 2 (-7.24 ppm).

Preparación de $[Os(MeBIm-C_6H_4)(NCCH_3)_2(P^iPr_3)_2]BF_4$ (**8**).



Una disolución de color ámbar de **5** (0.315 g, 0.376 mmol) en acetonitrilo (20 mL) se agita a temperatura ambiente durante 20 horas bajo una ligera corriente de

argón. Tras filtrar a través de Celite, la disolución amarilla verdosa se concentra a sequedad. Se añade de dietil éter (8 mL) a 195 K al residuo y se forma un sólido verde. Este sólido se lava con dietil éter (2 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 0.292 g (85%).

Análisis elemental para $C_{36}H_{59}BF_4N_4OsP_2$:

Calculado: C 48.76; H 6.71; N 6.32.

Encontrado: C 48.31; H 6.88; N 6.21.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $C_{32}H_{51}N_2OsP_2 [M - 2H - 2(NCCH_3)]^+$: 717.3138; encontrado: 717.3351.

IR (cm^{-1}): $\nu(C\equiv N)$ 2253 (d), $\nu(B-F)$ 1049 (mf), $\nu(B-F)$ 1029 (mf).

RMN de 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.99-7.91 (m, 1H, CH_{BIm}), 7.83-7.76 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.67-7.60 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.37-7.31 (m, 1H, CH_{BIm}), 7.31-7.25 (m, 2H, CH_{BIm}), 6.98-6.90 (dd, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^3J_{H-H} = 7.3$, 1H, CH_{Ph}), 6.89-6.80 (dd, $^3J_{H-H} = 7.3$, $^3J_{H-H} = 7.3$, 1H, CH_{Ph}), 4.07 (s, 3H, NCH_3), 2.74 y 2.69 (ambos s, cada uno 3H, $NCCH_3$), 2.21-2.01 (m, 6H, PCH), 0.94 (dvt, $N = 12.6$, $^3J_{H-H} = 6.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.89 (dvt, $N = 12.6$, $^3J_{H-H} = 6.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$).

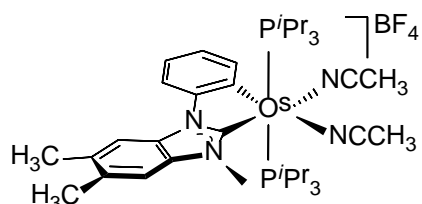
RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -10.2 (s).

RMN de $^{19}F\{^1H\}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.3 (br).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (100.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 188.2 (t, $^2J_{C-P} = 7.6$, NCN), 151.4 (s, NC_{Ph}), 146.6 (t, $^2J_{C-P} = 7.7$, OsC_{Ph}), 139.4 (s, CH_{Ph}), 137.5 y 133.4 (ambos s, C_{BIm}), 124.8 y 123.6 (ambos s, $NCCH_3$), 123.4 (br, CH_{Ph} y CH_{BIm}), 122.4 (s, CH_{BIm}), 120.6 y 112.1 (ambos s, CH_{Ph}), 110.4 y 109.6 (ambos s, 2 CH_{BIm}), 35.2

(s, NCH₃), 25.1 (vt, N = 22.4, PCH), 19.6 y 19.5 (ambos s, PCH(CH₃)₂), 5.4 y 5.3 (ambos s, NCCH₃).

Preparación de [Os(MeBIIm*-C₆H₄)(NCCH₃)₂(PⁱPr₃)₂]BF₄ (9).



El compuesto **9** se prepara como **8**, partiendo de **6** (0.422 g, 0.504 mmol), con la excepción de que la disolución de acetonitrilo se concentra hasta \approx 1 mL antes de añadir dietil éter (8 mL). **9** se obtiene como un sólido verde. Rendimiento: 0.411 g (89%).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **9** en diclorometano a baja temperatura.

Análisis elemental para C₃₈H₆₃BF₄N₄OsP₂:

Calculado: C 49.89; H 6.94; N 6.12.

Encontrado: C 49.85; H 6.95; N 5.99.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para C₃₄H₅₅N₂OsP₂ [M - 2H - 2(NCCH₃)]⁺: 745.3452; encontrado: 745.3489.

IR (cm⁻¹): ν (C \equiv N) 2245 (d); ν (B-F) 1054 (mf), ν (B-F) 1036 (mf), ν (B-F) 1025 (mf).

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.81-7.74 (m, CH_{Ph}), 7.74 (s, 1H, CH_{BIIm}), 7.65-7.58 (m, CH_{Ph}), 7.10 (s, 1H, CH_{BIIm}), 6.96-6.86 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.86-6.78 (m, 1H, CH_{Ph}), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 2.73 y 2.69 (ambos s, cada uno 3H, NCCH₃), 2.43 y

2.39 (ambos s, cada uno 3H, CH₃ BIm), 2.20-2.00 (m, 6H, PCH), 0.93 (dvt, $N = 12.8$, $^3J_{H-H} = 6.5$, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.89 (dvt, $N = 12.8$, $^3J_{H-H} = 6.5$, 18H, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta -10.1$ (s).

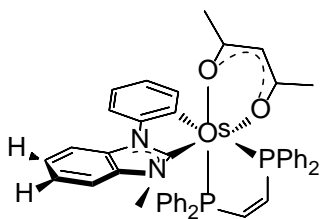
RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta -148.2$ (br).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 186.4 (t, $^2J_{C-P} = 7.7$, NCN), 151.6 (s, NC_{Ph}), 146.6 (t, $^2J_{C-P} = 7.7$, OsC_{Ph}), 139.3 (s, CH_{Ph}), 136.0, 132.1, 131.8, y 131.3 (todos s, 4 C_{BIm}), 124.5 y 123.4 (ambos s, 2 NCCH₃), 123.1, 120.5, y 111.9 (todos s, 3 CH_{Ph}), 111.3 y 110.3 (ambos s, 2 CH_{BIm}), 35.1 (s, NCH₃), 25.0 (vt, $N = 22.4$, PCH), 20.6 y 20.4 (ambos s, CH₃ BIm), 19.5 y 19.4 (ambos s, PCH(CH₃)₂), 5.4 y 5.3 (ambos s, 2 NCCH₃).

Preparación de Os(MeBIm-C₆H₄)(*O,O'*-acac)(*P,P'*-bdppe) (10).

A una disolución de **8** (0.300 g, 0.338 mmol), *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (bdppe; 0.134 g, 0.338 mmol), y pentano-2,4-diona (Hacac; 0.058 mL, 0.580 mmol) en THF (15 mL) se le añade hidróxido de potasio (2.200 mL, 0.259 M en metanol, 0.570 mmol). Tras agitar la mezcla a 323 K durante 5 horas se seca a vacío. Se añade diclorometano (12 mL) y la suspensión resultante se filtra a través de Celite. El filtrado se concentra hasta sequedad y se añade pentano (15 mL) dando un sólido amarillo que se lava con más pentano (10 x 15 mL) y se seca a vacío dando **10a**. Rendimiento: 0.104 g (35%). La disolución de pentano obtenida previamente se filtra a través de Celite y el filtrado se concentra a sequedad dando un sólido naranja (**10b**) que se purifica por cromatografía (silicagel 230-400 mesh y pentano/diclorometano 1:1 como eluyente). Rendimiento: 0.074 g (25%)

Datos experimentales para 10a.



Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **10a** en diclorometano.

Análisis elemental para C₄₅H₄₀N₂O₂OsP₂:

Calculado: C 60.53; H 4.51; N 3.14.

Encontrado: C 60.92; H 4.56; N 2.75.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado. Para C₄₅H₄₀N₂O₂OsP₂ [M]⁺: 894.2177; encontrado: 894.2379.

IR (cm⁻¹): ν(CO) 1580 (m), ν(CO) 1518 (m).

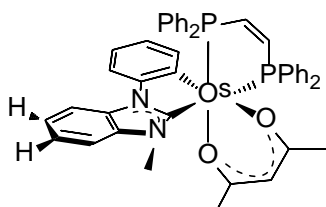
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.21–6.44 (m, 30 H, 22 CH_{bdppe}, 4 CH_{BIm}, y 4 CH_{Ph}), 4.73 (s, 1H, CH_{acac}), 2.64 (s, 3H, NCH₃), 1.50 y 1.24 (ambos s, cada uno 3H, CH_{3 acac}).

RMN de ³¹P{¹H} (121.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 42.7 (d, ²J_{P-P} = 18.5, bdppe), 26.5 (d, ²J_{P-P} = 18.5, bdppe).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 189.6 (dd, ²J_{C-P} = 9.5, ²J_{C-P} = 1.6, NCN), 182.7 y 181.2 (ambos s, CO), 164.6 (dd, ²J_{C-P} = 85.4, ²J_{C-P} = 7.0, OsC_{Ph}), 154.6 (dd, ¹J_{C-P} = 45.5, ²J_{C-P} = 32.5, CH_{etileno-bdppe}), 151.0 (d, ³J_{C-P} = 6.7, NC_{Ph}), 150.6 (dd, ¹J_{C-P} = 35.9, ²J_{C-P} = 21.8, CH_{etileno-bdppe}), 139.3 (d, ¹J_{C-P} = 33.1, C_{Ph-bdppe}), 138.7 (dd, ¹J_{C-P} = 57.2, ³J_{C-P} = 2.6, C_{Ph-bdppe}), 137.9 (dd, ¹J_{C-P} = 30.6, ³J_{C-P} = 1.5, C_{Ph-bdppe}), 137.3 (s, C_{BIm}), 137.3 (d, ¹J_{C-P} = 42.8, C_{Ph-bdppe}), 135.4 (s, CH_{Ph}), 134.3 (d, J_{C-P} = 10.4, CH_{Ph-bdppe}), 133.6 (s, C_{BIm}), 132.7 (d, J_{C-P} = 10.0, CH_{Ph-bdppe}), 130.5 (d, J_{C-P} =

1.7, CH_{Ph}-bdppe), 129.6 (d, $J_{C-P} = 9.3$, CH_{Ph}-bdppe), 129.6 (s, CH_{Ph}-bdppe), 129.0 (d, $J_{C-P} = 9.0$, CH_{Ph}-bdppe), 128.3 (d, $J_{C-P} = 2.0$, CH_{Ph}-bdppe), 128.2 (d, $J_{C-P} = 0.6$, CH_{Ph}-bdppe), 128.0 (d, $J_{P-C} = 9.6$, CH_{Ph}-bdppe), 127.8 (d, $J_{C-P} = 7.9$, CH_{Ph}-bdppe), 127.5 (d, $J_{C-P} = 9.7$, CH_{Ph}-bdppe), 123.1 (d, $J_{C-P} = 4.9$, CH_{Ph}), 121.9 (s, CH_{Ph}), 121.7 y 120.9 (ambos s, CH_{BIm}), 112.2 (d, $^4J_{C-P} = 2.6$, CH_{Ph}), 109.6 y 108.2 (ambos s, CH_{BIm}), 101.2 (s, CH_{acac}), 34.9 (d, $^4J_{C-P} = 4.7$, NCH₃), 27.7 (s, CH_{3 acac}).

Datos experimentales para 10b.



Análisis elemental para C₄₅H₄₀N₂O₂OsP₂:

Calculado: C 60.53; H 4.51; N 3.14.

Encontrado: C 60.58; H 4.70; N 2.95.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para C₄₅H₄₀N₂O₂OsP₂ [M]⁺: 894.2177; encontrado: 894.2208. IR (cm⁻¹): ν(CO) 1578 (m), ν(CO) 1512 (m).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.20-8.05 (m, 2H, CH_{Ph}-bdppe), 7.98-7.86 (m, 2H, CH_{Ph}-bdppe), 7.86-7.05 (m, 15 H, 2 CH_{etileno}-bdppe, 9 CH_{Ph}-bdppe, y 4 CH_{BIm}), 7.02-6.95 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.95-6.83 (m, 2H, CH_{Ph}-bdppe), 6.80-6.69 (m, 1H, CH_{Ph}-bdppe), 6.70-6.62 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.52-6.43 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.39-6.29 (m, 2H, CH_{Ph}-bdppe), 6.24-6.14 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.12-5.99 (m, 2H, CH_{Ph}-bdppe), 5.04 (s, 1H, CH_{acac}), 3.92 (s, 3H, NCH₃), 1.60 y 1.20 (ambos s, cada uno 3H, CH_{3 acac}).

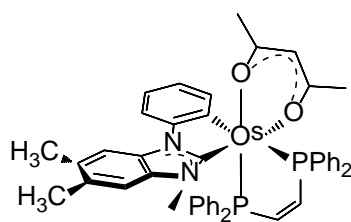
RMN de ³¹P{¹H} (121.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 48.4 (d, $^2J_{P-P} = 10.9$, bdppe), 30.6 (d, $^2J_{P-P} = 10.9$, bdppe).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ 196.8 (dd, $^2J_{C-P} = 104.1$, $^2J_{C-P} = 8.7$, NCN), 184.2 y 183.4 (ambos s, CO), 153.8 (dd, $^1J_{C-P} =$

45.9, $^2J_{C-P} = 28.4$, $CH_{\text{etileno-bdppe}}$), 152.6 (d, $^3J_{C-P} = 2.2$, NC_{Ph}), 147.7 (dd, $^1J_{C-P} = 41.9$, $^2J_{C-P} = 23.4$, $CH_{\text{etileno-bdppe}}$), 145.4 (dd, $^2J_{C-P} = 8.3$, $^2J_{C-P} = 4.3$, OsC_{Ph}), 144.4 (d, $J_{C-P} = 6.3$, CH_{Ph}), 140.9 (d, $^1J_{C-P} = 42.6$, $C_{Ph-bdppe}$), 139.2 (d, $^1J_{C-P} = 35.3$, $C_{Ph-bdppe}$), 137.8, (d, $^1J_{C-P} = 35.3$, $C_{Ph-bdppe}$), 137 (m, C_{BIIm}), 136.2 (d, $J_{C-P} = 11.2$, $CH_{Ph-bdppe}$), 135.2 (dd, $^1J_{C-P} = 34.3$, $^3J_{C-P} = 2.4$, $C_{Ph-bdppe}$), 135.1 (d, $J_{C-P} = 11.0$, $CH_{Ph-bdppe}$), 133.8 (d, $J_{C-P} = 2.3$ C_{BIIm}), 132.6 (d, $J_{C-P} = 10.4$, $CH_{Ph-bdppe}$), 130.5 (d, $J_{C-P} = 1.6$, $C_{Ph-bdppe}$), 130–129 (m, $CH_{Ph-bdppe}$), 128.6 (d, $J_{C-P} = 9.1$, $CH_{Ph-bdppe}$), 128.2 (s, $CH_{Ph-bdppe}$), 127.8 (d, $J_{C-P} = 9.5$, $CH_{Ph-bdppe}$), 127.8 (d, $J_{C-P} = 8.1$, $CH_{Ph-bdppe}$), 127.4 (d, $J_{C-P} = 2.0$, $CH_{Ph-bdppe}$), 126.9 (d, $J_{C-P} = 9.7$, $CH_{Ph-bdppe}$), 122.8 (s, CH_{BIIm}), 122.7 (s, CH_{Ph}), 121.7 (s, CH_{BIIm}), 118.9 (s, CH_{Ph}), 111.6 (s, CH_{Ph}), 111.0 y 109.5 (ambos s, CH_{BIIm}), 101.9 (s, CH_{acac}), 32.1 (s, NCH_3), 28.1 (d, $^4J_{C-P} = 4.2$, CH_3 acac), 27.6 (s, CH_3 acac).

Preparación de $Os(MeBIIm^*-C_6H_4)(O,O'-acac)(P,P'-bdppe)$ (**11**).

El compuesto **11** se prepara de forma similar a **10**, partiendo de **9** (0.600 g, 0.656 mmol), *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (bdppe; 0.260 g, 0.657 mmol), pentano-2,4-diona (Hacac; 0.115 mL, 1.120 mmol), hidróxido de potasio (4.300 mL, 0.259 M en metanol, 1.114 mmol) y THF (24 mL). La mezcla de reacción se agita a 323 K durante 3 horas y se seca a vacío. Se añade diclorometano (25 mL) y la suspensión resultante se filtra a través de Celite. El filtrado se concentra a sequedad y se añade pentano (20 mL) dando un sólido amarillo que se lava con más pentano (9 x 20 mL) y se seca a vacío dando **11a**. Rendimiento: 0.245 g (41%). La disolución de pentano que se obtiene previamente se filtra a través de Celite y se concentra a sequedad dando **11b** como un sólido naranja que se purifica por cromatografía (silicagel 230-400 mesh y pentano/diclorometano 1:1 como eluyente). Rendimiento: 0.154 g (25%).

Datos experimentales para 11a:**Análisis elemental para C₄₇H₄₄N₂O₂OsP₂:**

Calculado: C 61.29; H 4.81; N 3.04.

Encontrado: C 61.77; H 5.00; N 2.83.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para C₄₇H₄₄N₂O₂OsP₂ [M]⁺: 922.2506; encontrado: 922.2491.

IR (cm⁻¹): ν(CO) 1581 (m), ν(CO) 1520 (m).

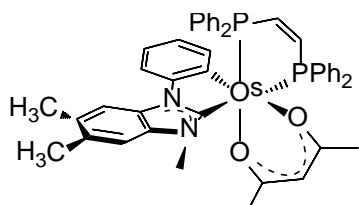
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.20–6.34 (m, 28 H, 22 CH_{Ph}-bdppe, 2 CH_{BIm}, 4 CH_{Ph}), 4.75 (s, 1H, CH_{acac}), 2.57 (s, 3H, NCH₃), 2.35 y 2.22 (ambos s, cada uno 3H, CH₃ BIm), 1.50 y 1.23 (ambos s, cada uno 3H, CH₃ acac).

RMN de ³¹P{¹H} (121.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 42.7 (d, ²J_{P-P} = 18.1, bdppe), 26.6 (d, ²J_{P-P} = 18.1, bdppe).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 188.2 (dd, ²J_{C-P} = 10.1, ²J_{C-P} = 1.5, NCN), 182.7 y 181.2 (ambos s, CO), 164.8 (dd, ²J_{C-P} = 85.5, ²J_{C-P} = 6.9, OsC_{Ph}), 154.8 (dd, ¹J_{C-P} = 45.3, ²J_{C-P} = 32.7, CH_{etileno}-bdppe), 151.3 (d, ³J_{C-P} = 2.2, NC_{Ph}), 150.6 (dd, ¹J_{C-P} = 35.9, ²J_{C-P} = 21.9, CH_{etileno}-bdppe), 139.5 (d, ¹J_{C-P} = 32.8, C_{Ph}-bdppe), 139.0 (dd, ¹J_{C-P} = 57.2, ³J_{C-P} = 2.5, C_{Ph}-bdppe), 138.1 (dd, ¹J_{C-P} = 30.3, ³J_{C-P} = 1.5, C_{Ph}-bdppe), 137.6 (d, ¹J_{C-P} = 42.8, C_{Ph}-bdppe), 135.8 (s, CBIm), 135.5 (s, CH_{Ph}), 134.3 (d, J_{C-P} = 10.4, CH_{Ph}-bdppe), 132.7 (d, J_{C-P} = 10.0, CH_{Ph}-bdppe), 132.2 (s, CBIm), 130.4 (d, J_{C-P} = 1.4, CH_{Ph}-bdppe), 130.1 (s, CBIm), 129.8 (d, J_{C-P} = 9.7, CH_{Ph}-bdppe), 129.5 (d, J_{C-P} = 1.9, CH_{Ph}-bdppe), 129.4 (s, CBIm), 129.0 (d, J_{C-P} = 9.1, CH_{Ph}-bdppe), 128.4 (d, J_{C-P} = 2.0, CH_{Ph}-bdppe), 128.1 (d, J_{C-P} = 1.0, CH_{Ph}-bdppe), 128.0 (d, J_{C-P} = 10.0, CH_{Ph}-bdppe), 127.9 (d, J_{C-P} =

8.3, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 127.6 (s, $J_{\text{C-P}} = 9.7$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 122.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.0$, CH_{Ph}), 121.8 (s, CH_{Ph}), 112.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.6$, CH_{Ph}), 110.8 y 109.1 (ambos s, CH_{BIm}), 101.1 (s, CH_{acac}), 34.8 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 5.0$, NCH_3), 27.7 y 27.6 (ambos s, $\text{CH}_3_{\text{acac}}$), 20.5 y 20.2 (ambos s, 2 CH_3_{BIm}).

Datos experimentales para 11b:



Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **11b** en diclorometano.

Análisis elemental para $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{OsP}_2$:

Calculado: C 61.29; H 4.81; N 3.04.

Encontrado: C 61.08; H 4.70; N 2.95.

HRMS (electrospray, m/z): Calculado para $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{OsN}_2\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$: 922.2506; encontrado: 922.2491.

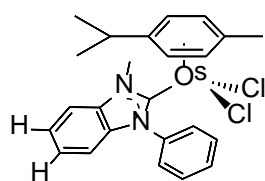
IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1581 (m), $\nu(\text{CO})$ 1515 (m).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.18-8.04 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 7.99-7.86 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 7.85-7.77 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{etileno-bdppe}}$), 7.70-7.00 (m, 12H, 1 $\text{CH}_{\text{etileno-bdppe}}$, 9 $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$, y 2 CH_{BIm}), 7.01-6.93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 1H, CH_{Ph}), 6.94-6.83 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 6.82-6.70 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 6.69-6.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 1H, CH_{Ph}), 6.52-6.41 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.41-6.30 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 6.21-6.12 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 1H, CH_{Ph}), 6.12-6.01 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 5.02 (s, 1H, CH_{acac}), 3.87 (s, 3H, NCH_3), 2.40 y 2.36 (ambos s, cada uno 3H, CH_3_{BIm}), 1.59 y 1.19 (ambos s, cada uno 3H, $\text{CH}_3_{\text{acac}}$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 48.5 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 10.9$, bdppe), 30.7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 10.9$, bdppe).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 195.6 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 103.6$, $^2J_{\text{P-C}} = 7.7$, NCN), 184.1 y 183.3 (ambos s, CO), 153.8 (dd, $^1J_{\text{C-P}} = 45.7$, $^2J_{\text{C-P}} = 28.5$, $\text{CH}_{\text{etileno-bdppe}}$), 152.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.9$, NC_{Ph}), 147.8 (dd, $^1J_{\text{C-P}} = 41.7$, $^2J_{\text{C-P}} = 23.2$, $\text{CH}_{\text{etileno-bdppe}}$), 145.2 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 7.2$, $^2J_{\text{C-P}} = 3.5$, OsC_{Ph}), 144.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.2$, CH_{Ph}), 141.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 42.5$, $\text{C}_{\text{Ph-bdppe}}$), 139.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 35.0$, $\text{C}_{\text{Ph-bdppe}}$), 137.1, 136.4 y 133.5 (todos s, C_{BIm} y 2 $\text{C}_{\text{Ph-bdppe}}$), 136.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 135.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.9$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 132.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 132.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$, C_{BIm}), 131.4 y 130.5 (ambos s, C_{BIm}), 130.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.6$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 129.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.1$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 129.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 0.6$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 128.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.0$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 128.2 (s, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 127.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.4$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 127.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.1$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 127.3 (s, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 126.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.6$, $\text{CH}_{\text{Ph-bdppe}}$), 122.4 y 118.8 (ambos s, CH_{Ph}), 111.9 (s, CH_{BIm}), 111.4 (s, CH_{Ph}), 110.2 (s, CH_{BIm}), 101.9 (s, CH_{acac}), 32.0 (s, NCH_3), 28.0 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.9$, $\text{CH}_3_{\text{acac}}$), 27.6 (s, $\text{CH}_3_{\text{acac}}$), 20.7 y 20.5 (ambos s, CH_3_{BIm}).

Preparación de $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PhMeBIm})$ (**13**).



A una mezcla de yoduro de 1-fenil-3-metil-1-*H*-bencimidazolio ([PhMeBImHI]) (161.6 mg, 0.48 mmol), óxido de plata (55.7 mg, 0.24 mmol) y tamices moleculares (4 Å, 100 mg) se le añade CH_2Cl_2 (30 mL). La suspensión resultante se agita en ausencia de luz durante una hora y se forma una suspensión blanca. A esta mezcla se le añade el dímero de osmio [$\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2$] (**12**, 190 mg, 0.24 mmol) y se agita durante 3 horas dando una disolución naranja que se extrae de las sales de plata. Esta disolución naranja se concentra a vacío hasta ≈ 1 mL y se añade pentano (5 mL). El sólido naranja resultante se lava con pentano (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 231.0 mg (80 %).

Análisis elemental para C₂₄H₂₆Cl₂N₂Os:

Calculado: C, 47.76; H, 4.34; N, 4.64.

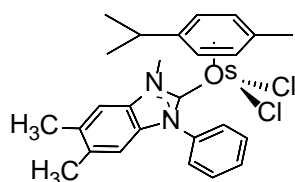
Encontrado: C, 47.69; H, 4.37; N, 4.63.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₄H₂₆ClN₂Os [M - Cl]⁺: 569.1399; encontrado: 569.1384.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.57-7.47 (m, 5H, CH), 7.46-7.40 (m, 1H, CH), 7.34-7.26 (m, 1H, CH), 7.20-7.11 (m, 1H, CH), 6.78-6.72 (m, 1H, CH), 5.41 (d, ³J_{H-H} = 5.8, 2H, CH *p*-cimeno), 5.23 (d, ³J_{H-H} = 5.8, 2H, CH *p*-cimeno), 4.28 (s, 3H, NCH₃), 2.63 (hept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 2.08 (s, 3H, C-CH₃ *p*-cimeno), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 175.2 (s, NCN), 142.0 (s, CH), 138.5 (s, 2 C_q), 135.4 (s, C_q), 131.1 (s, CH), 129.6 (s, CH), 128.5 (s, CH), 123.9 (s, CH), 123.9 (s, CH), 111.7 (s, CH), 110.6 (s, CH), 101.1 (s, C_q), 92.2 (s, C_q), 78.4 (s, CH *p*-cimeno), 75.8 (s, CH *p*-cimeno), 37.5 (s, NCH₃), 31.4 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 23.0 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 19.2 (s, CCH₃ *p*-cimeno).

Preparación de OsCl₂(η⁶-*p*-cimeno)(PhMeBIm*) (14).



El compuesto **14** se prepara de forma similar a **13**, partiendo de ioduro de 1-fenil-3, 5, 6-trimetil-1-*H*-bencimidazolio ([PhMeBIm*H]I) (185.8 mg, 0.50 mmol), óxido de plata (58.6 mg, 0.25 mmol), tamices moleculares (4 Å, 100 mg) y dímero de osmio [OsCl₂(η⁶-*p*-

cimeno)]₂ (**12**, 190 mg, 0.24 mmol) con diclorometano (30 mL). El compuesto se aísla como un sólido naranja. Rendimiento: 260.0 mg (76%).

Análisis elemental para C₂₆H₃₀Cl₂N₂O_s:

Calculado: 49.44; H, 4.79; N, 4.44.

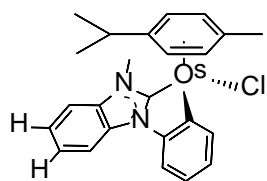
Encontrado: C, 49.35; H, 4.65; N, 4.67.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₆H₃₀ClN₂O_s [M - Cl]⁺: 597.1712; encontrado: 597.1697.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.56-7.45 (m, 5H, 5 CH), 7.19 (s, 1H, CH), 6.80-6.52 (s, 1H, CH), 5.40 (d, ³J_{H-H} = 5.6, 2H, CH *p*-cimeno), 5.21 (d, ³J_{H-H} = 5.6, 2H, CH *p*-cimeno), 4.22 (s, 3H, NCH₃), 2.62 (hept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 2.40 y 2.26 (ambos s, 3H cada uno, CH₃), 2.06 (s, 3H, C-CH₃ *p*-cimeno), 1.15 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 172.8 (s, NCN), 141.9 (s, CH), 138.7 (s, C_q), 137.0 (s, C_q), 133.9 (s, C_q), 133.2 (s, C_q), 131.0 (s, CH), 129.4 (s, CH), 128.4 (s, CH), 111.9 (s, CH), 110.9 (s, CH), 100.7 (s, C_q), 92.1 (s, C_q), 78.2 (s, CH *p*-cimeno), 75.5 (s, CH *p*-cimeno), 37.3 (s, NCH₃), 31.3 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 23.0 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 20.4 y 20.2 (ambos s, CH₃), 19.2 (s, CCH₃ *p*-cimeno).

Preparación de OsCl{ κ^2 -C,C-(MeBIm-C₆H₄)}(η^6 -*p*-cimeno) (15**).**



A una mezcla de [PhMeBImH]I (680.3 mg, 2.02 mmol), óxido de plata (234.5 mg, 1.01 mmol) y tamices moleculares (4 Å, 500 mg) se le añade diclorometano (45 mL). La mezcla de reacción se agita en ausencia de luz durante una hora y se forma una suspensión blanca. A esta suspensión se le añade [OsCl₂(η^6 -*p*-cimeno)]₂ (**12**, 800 mg, 1.01 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 3 h dando una suspensión naranja. La disolución se extrae de las sales de plata a un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de argón. A esta disolución se le añade alúmina básica (8 g) y la mezcla se agita durante 24 h. La disolución naranja resultante se extrae de la alúmina y se concentra hasta \approx 1 mL. A esta disolución de diclorometano se le añade pentano y precipita un sólido amarillo. Este sólido se lava con más pentano (3x3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 1119.1 mg (98 %).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **15** en diclorometano.

Análisis elemental para C₂₄H₂₅ClN₂Os:

Calculado: C 50.83 %; H 4.44 %; N 4.94 %.

Encontrado: C 50.91 %; H 4.72 %; N 5.08 %.

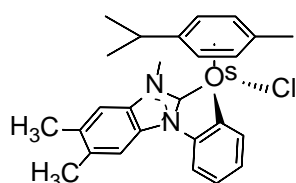
HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₄H₂₅ClN₂Os [M]⁺: 568.1318; encontrado: 568.1306.

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.09-8.04 (m, 1H, CH), 8.04-7.98 (m, 1H, CH), 7.79-7.73 (m, 1H, CH), 7.49-7.41 (m, 1H, CH), 7.38-7.30 (m, 2H, CH), 7.12-7.04 (m, 1H, CH), 6.98-6.90 (m, 1H, CH), 5.61-5.55 (m, 2H, CH *p*-cimeno), 5.51-5.46 (m, 2H, CH *p*-cimeno), 4.27 (s, 3H, NCH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃ *p*-cimeno), 2.18-2.02 (m,

1H, $-CH(CH_3)_2$ *p*-cimeno), 0.85 y 0.73 (ambos d, ambos $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 3H cada uno, $CH(CH_3)_2$ *p*-cimeno).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 185.9 (s, NCN), 148.7 (s, CH), 148.5 (s, CH), 142.0 (s, CH), 136.9 (s, C_q), 132.0 (s, C_q), 125.0 (s, CH), 123.7 (s, CH), 123.0 (s, CH), 122.8 (s, CH), 112.6 (s, CH), 111.7 (s, CH), 110.9 (s, CH), 101.3 (s, C_q *p*-cimeno), 91.3 (s, C_q *p*-cimeno), 86.2 (s, CH *p*-cimeno), 81.9 (s, CH *p*-cimeno), 79.7 (s, CH *p*-cimeno), 76.4 (s, CH *p*-cimeno), 35.7 (s, NCH_3), 31.8 (s, $CH(CH_3)_2$ *p*-cimeno), 23.3 y 22.6 (ambos s, $CH(CH_3)_2$ *p*-cimeno), 18.8 (s, CH_3 *p*-cimeno).

Preparación de $OsCl\{\kappa^2-C,C-(MeBIm^*-C_6H_4)\}(\eta^6-p\text{-cimeno})$ (**16**).



El compuesto **16** se prepara de forma análoga a **15**, partiendo de $[PhMeBImH]I$ (735.7 mg, 2.02 mmol), óxido de plata (234.5 mg, 1.01 mmol), tamices moleculares (4 Å, 500 mg) y dímero de osmio (**12**, 800 mg, 1.01 mmol) con diclorometano (45 mL). El compuesto se aísla como un sólido naranja. Rendimiento: 1052.1 mg (88 %).

Análisis elemental para $C_{26}H_{29}ClN_2Os$:

Calculado: C 52.47 %; H 4.91 %; N 4.71 %

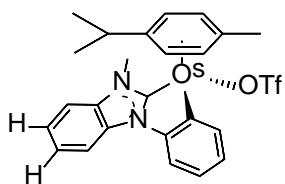
Encontrado: C 52.12 %; H 5.14 %; N 4.84 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{26}H_{29}ClN_2Os$ $[M]^+$: 596.1634; encontrado: 596.1619.

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.11-8.03 (m, 1H, CH), 7.78 (s, 1H, CH), 7.79-7.72 (m, 1H, CH), 7.21 (s, 1H, CH), 7.12-7.05 (m, 1H, CH), 6.98-6.90 (m, 1H, CH), 5.62-5.51 (m, 2H, CH *p*-cimeno), 5.50-5.44 (m, 2H, CH *p*-cimeno), 4.20 (s, 3H, NCH_3), 2.45 y 2.41 (ambos s, 3H cada uno, CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3 *p*-cimeno), 2.15-2.02 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cimeno), 0.84 y 0.71 (ambos d, ambos $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 3H cada uno, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cimeno).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 184.4 (s, NCN), 148.8 (s, CH), 148.7 (s, CH), 141.9 (s, CH), 135.4 (s, C_q), 132.7 (s, C_q), 132.0 (s, C_q), 130.5 (s, C_q), 124.7 (s, CH), 122.8 (s, CH), 112.4 y 112.3 (ambos s, 2 CH), 111.4 (s, CH), 101.1 (s, C_q *p*-cimeno), 91.0 (s, C_q *p*-cimeno), 85.9 (s, CH *p*-cimeno), 81.6 (s, CH *p*-cimeno), 79.5 (s, CH *p*-cimeno), 76.4 (s, CH *p*-cimeno), 35.6 (s, NCH_3), 31.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cimeno), 23.4 y 22.6 (ambos s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ *p*-cimeno), 20.6 y 20.5 (ambos s, CH_3), 18.8 (s, CH_3 *p*-cimeno).

Preparación de $\text{Os}(\text{OTf})\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm-C}_6\text{H}_4)\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno)}$ (17).



A una disolución del complejo **15** (100 mg, 0.176 mmol) en diclorometano (6 mL) se le añade triflato de plata (45.3 mg, 0.176 mmol) usando 3 gotas de acetona para arrastrar esta última. La mezcla se agita en ausencia de luz durante 45 minutos formándose una suspensión. La disolución verde se filtra a través de Celite a otro schlenk y se concentra a sequedad dando un residuo verde. A este residuo se le añade pentano frío (4 mL) y un sólido verde precipita. El sólido se lava con pentano (2 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 95.6 mg (80.0 %)

Análisis elemental para C₂₅H₂₅F₃N₂O₃OsS:

Calculado: C 44.11 %; H 3.70 %; N 4.12 %; S 4.71.

Encontrado: C 43.83 %; H 4.07 %; N 3.98 %; S 4.76 %.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₄H₂₅N₂O₃ [M]⁺: 533.1633; encontrado: 533.1650.

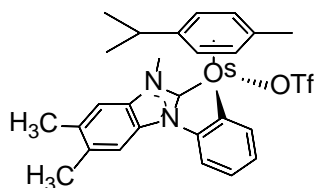
IR (ATR, cm⁻¹): ν(SO) 1223 (f), ν(SO) 1156 (f), ν(SO) 1027 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.24-8.18 (m, 1H, CH), 8.06-8.00 (m, 1H, CH), 7.82-7.73 (m, 1H, CH), 7.56-7.49 (m, 1H, CH), 7.46-7.36 (m, 2H, CH), 7.19-7.10 (m, 1H, CH), 7.08-6.98 (m, 1H, CH), 5.91-5.73 (m, 4H, CH *p*-cimeno), 4.49 (s, 3H, NCH₃), 2.22 (s, 3H, -CH₃ *p*-cimeno), 2.2-1.9 (m, 1H, -CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 0.83 y 0.78 (ambos d, ambos ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H cada uno, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno).

RMN de ¹⁹F{¹H} (282 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -78.9 (s).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 183.0 (s, NCN), 149.3 (s, C_q), 146.8 (s, C_q), 145.5 (s, C_q), 141.7 (s, CH), 136.9 (s, C_q), 125.5 (s, CH), 124.5 y 124.4 (ambos s, 2 CH), 123.5 (s, CH), 112.6 (s, CH), 112.0 (s, CH), 111.4 (s, CH), 100.3 (s, C_q *p*-cimeno), 87.2 (s, C_q *p*-cimeno), 85.0 (s, CH *p*-cimeno), 82.0 (s, CH *p*-cimeno), 81.3 (s, CH *p*-cimeno), 77.5 (s, CH *p*-cimeno), 36.6 (s, NCH₃), 31.9 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 23.0 y 22.5 (ambos s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 19.1 (s, CH₃ *p*-cimeno).

Preparación de Os(OTf){κ²-C,C-(MeBIIm*-C₆H₄)}(η⁶-*p*-cimeno) (18).



El compuesto **18** se prepara de forma análoga a **17**, partiendo de una disolución en diclorometano (35 mL) del compuesto **16** (850 mg, 1.2 mmol) y utilizando 10 gotas de acetona para arrastrar el triflato de plata (308.12 mg, 1.2 mmol). El compuesto se aísla como un sólido verde. Rendimiento: 957.0 mg (94 %).

Análisis elemental para C₂₇H₂₉F₃N₂O₃OsS:

Calculado: C 45.75 %; H 4.12 %; N 3.95 %; S 4.52.

Encontrado: C 45.45 %; H 4.27 %; N 3.91 %; S 4.77 %

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₂₆H₂₉N₂O₃ [M]⁺: 561.1938; encontrado: 561.1941.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(SO) 1226 (f), ν(SO) 1157 (f), ν(SO) 1027 (f).

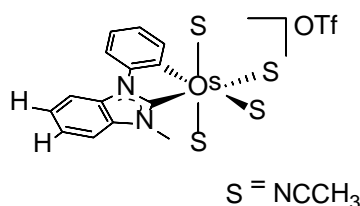
RMN de ¹H (300 MHz CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.25-8.18 (m, 1H, CH), 7.80 (s, 1H, CH), 7.78-7.71 (m, 1H, CH), 7.30 (s, 1H, CH), 7.18-7.08 (m, 1H, CH), 7.05-6.95 (m, 1H, CH), 5.96-5.74 (m, 4H, CH *p*-cimeno), 4.44 (s, 3H, NCH₃), 2.50 y 2.47 (ambos s, 3H cada uno, CH₃), 2.22 (s, 3H, -CH₃ *p*-cimeno), 2.06-1.94 (m, 1H, -CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 0.73 y 0.68 (ambos d, ambos ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H cada uno, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno).

RMN de ¹⁹F{¹H} (282 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -78.8 (s).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 181.4 (s, NCN), 149.5 (s, C_q), 146.8 (s, C_q), 145.6 (s, C_q), 141.6 (s, CH), 135.5 (s, C_q), 133.6 (s, C_q), 132.8 (s, C_q), 125.2 (s, CH), 124.4 (s, CH), 112.5 (s, CH), 112.4 (s, CH), 111.9 (s, CH), 100.2 (s, C_q *p*-cimeno), 86.6 (s, C_q *p*-cimeno), 84.7 (s, CH *p*-cimeno), 81.7 (s, CH

p-cimeno), 81.1 (s, CH *p*-cimeno), 77.3 (s, CH *p*-cimeno), 36.3 (s, NCH₃), 31.9 (s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 23.0 y 22.4 (ambos s, CH(CH₃)₂ *p*-cimeno), 20.7 y 20.5 (ambos s, CH₃), 19.1 (s, CH₃ *p*-cimeno).

Preparación de [Os{κ²-C,C-(MeBIm-C₆H₄)(CH₃CN)₄]OTf (**19**).



Una disolución verde del compuesto **17** (797.3 mg, 1.17 mmol) en acetonitrilo (30 mL) se calienta a 75 °C durante 9 días. La disolución verde resultante se concentra a vacío hasta formar un residuo verde. Se añade dietil éter (4 mL) frío a este residuo y precipita un sólido verde. Este sólido se lava con dietil éter (2x3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 776.7 mg (93 %).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **19** en diclorometano.

Análisis elemental para C₂₃H₂₃F₃N₆O₃OsS:

Calculado: C 38.87 %; H 3.26 %; N 11.82 %; S 4.51.

Encontrado: C 38.89 %; H 3.50 %; N 11.52 %; S 4.68 %.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₁₈H₁₇N₄O_s [M-2(NCCH₃)]⁺: 481.1064; encontrado: 481.1064.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(NCCH₃) 2253 (m), ν(CF) 1262 (mf), ν(SO) 1223 (m), ν(SO) 1149 (f), ν(SO) 1029 (mf).

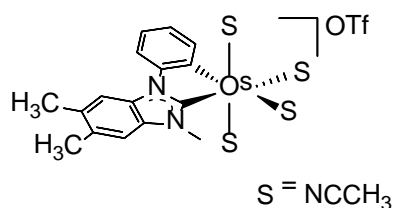
RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.06-7.97 (m, 1H, CH), 7.79-7.70 (m, 2H, CH), 7.45-7.39 (m, 1H, CH), 7.35-7.25 (m, 2H, CH), 7.04-6.90 (m, 2H, CH), 4.13 (s, 3H, NCH_3), 2.74 y 2.69 (ambos s, 3H cada uno, 2 NCCH_3), 2.24 (s, 6H, 2 NCCH_3).

RMN de ^1H (300 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 8.10-7.98 (m, 1H, CH), 7.78-7.70 (m, 2H, CH), 7.52-7.44 (m, 1H, CH), 7.33-7.25 (m, 2H, CH), 6.97-6.83 (m, 2H, CH), 4.13 (s, 3H, NCH_3).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ -79.3 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 187.1 (s, NCN), 153.5 (s, C_q), 148.2 (s, C_q), 138.5 (s, CH), 137.8 (s, C_q), 133.7 (s, C_q), 124.1 (s, C_q), 123.5 (s, CH), 122.6 (s, CH), 121.6 (s, CH), 111.9 (s, CH), 110.7 (s, CH), 110.4 (s, CH), 34.0 (s, NCH_3).

Preparación de $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIIm}^*\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_4\}\text{OTf}$ (20**).**



El compuesto **20** se prepara de forma análoga a **19**, partiendo de una disolución del compuesto **18** (400.0 mg, 0.564 mmol) en acetonitrilo (15 mL). El compuesto se aísla como un sólido verde. Rendimiento: 396.6 mg (95 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{OsS}$:

Calculado: C 40.64 %; H 3.68 %; N 11.38 %; S 4.34.

Encontrado: C 40.33 %; H 3.48 %; N 11.17 %; S 4.63 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Os}$ [$\text{M} - 2\text{NCCH}_3$] $^+$: 509.1381; encontrado: 509.1376.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{NCCH}_3)$ 2261 (m), $\nu(\text{CF})$ 1259 (mf), $\nu(\text{SO})$ 1222 (m), $\nu(\text{SO})$ 1142 (f), $\nu(\text{SO})$ 1028 (mf).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.77 (s, 1H, CH), 7.77-7.66 (m, 2H, 2 CH), 7.16 (s, 1H, CH), 7.03-6.87 (s, 2H, CH), 4.07 (s, 3H, NCH_3), 2.73 y 2.68 (ambos s, 3H cada uno, 2 NCCH_3), 2.46 y 2.40 (ambos s, 3H cada uno, CH_3), 2.23 (s, 6H, 2 NCCH_3).

RMN de ^1H (300 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 7.85 (s, 1H, CH), 7.77-7.71 (m, 2H, 2 CH), 7.29 (s, CH), 6.97-6.83 (m, 2H, 2 CH), 4.09 (s, 3H, NCH_3), 2.46 y 2.41 (ambos s, 3H cada uno, $-\text{CH}_3$), 2.20 (s, 6H, 2 NCCH_3).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ -79.3 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 185.5 (s, NCN), 153.6 (s, CH), 148.1 (s, CH), 138.4 (s, CH), 136.2 (s, C_q), 132.1 (s, C_q), 131.3 (s, C_q), 123.8 (s, CH), 121.5 (s, CH), 120.6 (s, C_q), 118.3 (s, C_q), 115.9 (s, CH), 111.7 (s, CH), 111.4 (s, CH), 111.0 (s, CH), 33.9 (s, NCH_3), 20.2 y 20.1 (ambos s, $-\text{CH}_3$).

Preparación de *mer*-Os $\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm-C}_6\text{H}_4\text{)(PhMeBIm)(CH}_3\text{CN)}_3\}$ OTf (21a y 21b).

A una mezcla de óxido de plata 32.6 mg, 0.14 mmol) y [PhMeBImH]I (94.6 mg, 0.28 mmol) se le añade diclorometano (10 mL) y la suspensión resultante se agita en ausencia de luz durante una hora. El compuesto **19** (200 mg, 0.28 mmol) se añade a la mezcla y esta suspensión se agita durante 6 horas. La disolución verde resultante se extrae a otro schlenk y se concentra a vacío, formándose un residuo verde. Se añade pentano frío (8 mL) a este residuo y precipita un sólido verde que se lava con más pentano (3x3 mL)

y se seca a vacío dando una mezcla de dos isómeros en relación 1:1. Rendimiento: 187.5 mg (76 %).

Análisis elemental para $C_{35}H_{32}F_3N_7O_3OsS$:

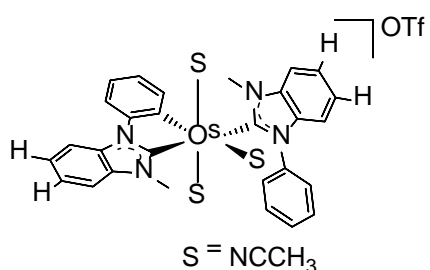
Calculado: C 47.88 %; H 3.67 %; N 11.17 %; S 3.65 %

Encontrado: C 47.53 %; H 3.83 %; N 11.41 %; S 3.98 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{30}H_{26}N_5Os$ $[M - 2NCCH_3]^+$: 648.1799; found: 648.1791.

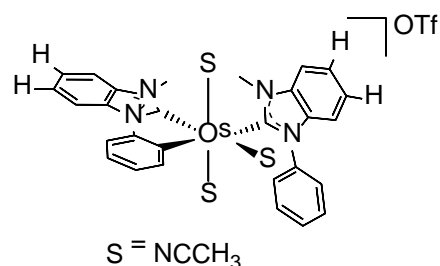
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(NCCH_3)$ 2254 (m), $\nu(CF)$ 1259 (mf), $\nu(SO)$ 1221 (m), $\nu(SO)$ 1148 (f), $\nu(SO)$ 1028 (mf).

Datos espectroscópicos para 21a:



RMN de 1H (500 MHz, $NCCD_3$, 298 K): δ 8.16-8.10 (m, 1H, CH), 7.80-7.77 (m, 1H, CH), 7.76-6.70 (13H, CH), 6.91-6.87 (m, 1H, CH), 6.76-6.73 (m, 1H, CH), 4.11 (s, 3H, NCH_3), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 2.3-1.7 (9H, 3 $NCCH_3$).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (125.76 MHz, $NCCD_3$, 298 K): δ 192.4 (s, NCN), 188.9 (s, NCN), 153.5 (s, C_q), 149.0 (s, C_q), 142.8 (s, CH), 140-133 (4 C_q), 137-110 (16 CH), 37.4 (s, NCH_3), 34.1 (s, NCH_3), 5-4 (2 $NCCH_3$). Nota: Algunas de las señales correspondientes a los ligandos $NCCH_3$ no se observan presumiblemente debido a intercambio con el disolvente deuterado.

Datos espectroscópicos para 21b:

RMN de ^1H (500 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 8.11-8.07 (m, 1H, CH), 7.84-7.81 (m, 1H, CH), 7.76-6.70 (10H, CH), 7.42-7.38 (m, 1H, CH), 7.32-7.25 (m, 2H, CH), 7.05-6.97 (m, 2H, CH), 3.90 (s, 3H, NCH_3), 3.65 (s, 3H, NCH_3), 2.3-1.7 (9H, 3NCCH_3).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ -79.2 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (125.76 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 189.6 (s, NCN), 188.3 (s, NCN), 157.7 (s, C_q), 153.1 (s, C_q), 140-133 (5 C_q), 137-110 (17 CH), 36.3 (s, NCH_3), 34.0 (s, NCH_3), 5-4 (2 NCCH_3). Nota: Algunas de las señales correspondientes a los ligandos NCCH_3 no se observan presumiblemente debido a intercambio con el disolvente deuterado.

Preparación de *mer*-Os $\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm}^*\text{-C}_6\text{H}_4\text{)(PhMeBIm}^*\text{)(CH}_3\text{CN)}_3\}$ OTf (22a y 22b).

El compuesto **22** se prepara de forma análoga a **21**, partiendo del compuesto **20** (400.0 mg, 0.54 mmol), óxido de plata (62.5 mg, 0.27 mmol) y $[\text{PhMeBIm}^*\text{H}]\text{I}$ (197.2 mg, 0.54 mmol) en diclorometano (20 mL). El compuesto se aísla como un sólido verde mezcla de los dos isómeros *mer*. Rendimiento: 434.5 mg (86 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_3\text{OsS}$:

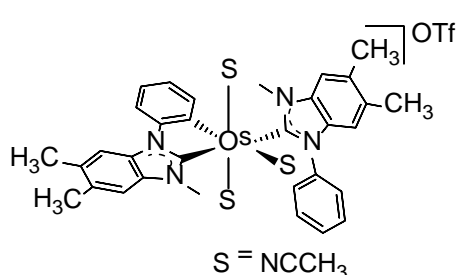
Calculado: C 50.15 %; H 4.32 %; N 10.50 %; S 3.43 %

Encontrado: C 50.38 %; H 4.26 %; N 10.32 %; S 3.42 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{34}H_{34}N_5Os [M-2NCCH_3]^+$: 704.2425; encontrado: 704.2397.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(NCCH_3)$ 2254 (m), $\nu(CF)$ 1261 (mf), $\nu(SO)$ 1222 (m), $\nu(SO)$ 1154 (f), $\nu(SO)$ 1028 (mf).

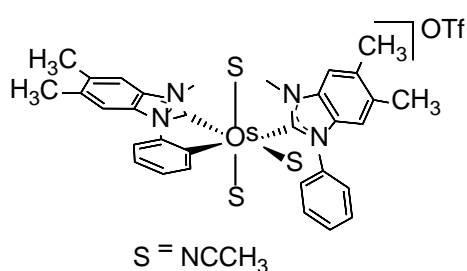
Datos espectroscópicos para 22a:



RMN de 1H (500 MHz, $NCCD_3$, 298 K): δ 7.92 (s, 1H, CH), 7.79-7.76 (m, 1H, CH), 7.74-7.63 (5H, Ph), 7.33 (s, 1H, CH), 7.32 (s, 1H, CH), 7.14-7.11 (m, 1H, CH), 6.89-6.85 (m, 1H, CH), 6.71-6.67 (m, 1H, CH), 6.53 (s, 1H, CH), 4.05 (s, 3H, NCH_3), 3.90 (s, 3H, NCH_3), 2.45-2.34 (s, 12H, 4 CH_3), 2.27-1.70 (9H, 3 $NCCH_3$).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (125 MHz, $NCCD_3$, 298 K): δ 191.0 (s, NCN), 187.4 (s, NCN), 153.6 (s, C_q), 149.0 (s, C_q), 142.6 (s, CH), 140-131 (7 C_q), 137-111 (10 CH), 136.5 (s, C_q), 135.2 (s, C_q), 124.3 (s, CH), 121.3 (s, CH), 119-116 (2 C_q $NCCH_3$), 37.2 (s, NCH_3), 33.8 (s, NCH_3), 21-20 (4 CH_3), 5-4 (2 $NCCH_3$). Nota: Algunas de las señales correspondientes a los ligandos $NCCH_3$ no se observan presumiblemente debido a intercambio con el disolvente deuterado.

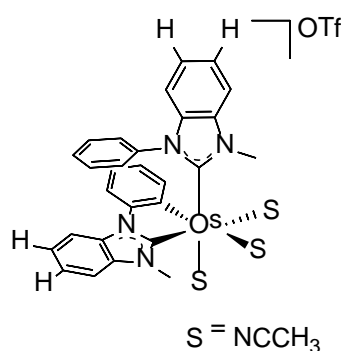
Datos espectroscópicos para 22b:



RMN de 1H (500 MHz, $NCCD_3$, 298 K): δ 7.88 (s, 1H, CH), 7.83-7.80 (m, 1H, CH), 7.74-7.45 (6H, Ph), 7.31 (s, 1H, CH), 7.18 (s, 1H, CH), 7.02-6.98 (m, 2H, CH), 6.58 (s, 1H, CH), 3.84 (s, 3H, NCH_3), 3.58 (s, 3H, NCH_3), 2.45-2.34 (s, 12H, 4 CH_3), 2.27-1.70 (s, 9H, 3 $NCCH_3$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (125 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ 188.3 (s, NCN), 186.9 (s, NCN), 157.7 (s, C_q), 153.2 (s, C_q), 136.3 (s, C_q), 134.8 (s, C_q), 140-131 (7 C_q), 137-111 (11 CH), 124.3 (s, CH), 122.3 (s, CH), 119-116 (2 C_q NCCH_3) 36.2 (s, NCH_3), 33.9 (s, NCH_3), 21-20 (4 CH_3), 5-4 (2 NCCH_3). Nota: Algunas de las señales correspondientes a los ligandos NCCH_3 no se observan presumiblemente debido a intercambio con el disolvente deuterado.

Preparación de *fac*-Os $\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm-C}_6\text{H}_4\text{)(PhMeBIm)(CH}_3\text{CN)}_3\}$ OTf (21c).



Una disolución de los complejos **21a** y **21b** (347.8 mg, 0.396 mmol) en acetonitrilo (30 mL) se agita durante dos días a 75 °C. La disolución verde resultante se concentra a sequedad y se añade dietil éter (4 mL) dando un sólido verde que se lava con más dietil éter (3 x 4 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 296.0 mg (85 %)

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión de pentano en una disolución saturada de **21c** en diclorometano.

Análisis elemental para $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{N}_7\text{O}_3\text{OsS}$:

Calculado: C 47.88 %; H 3.67 %; N 11.17 %; S 3.65 %.

Encontrado: C 48.06 %; H 3.93 %; N 10.88 %; S 3.79 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Os} [\text{M}-3\text{NCCH}_3]^+$: 607.1538; encontrado: 607.1533.

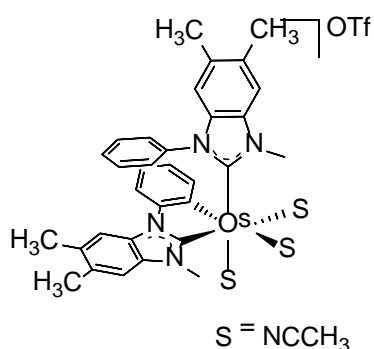
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{NCCH}_3)$ 2251 (m), $\nu(\text{CF})$ 1258 (mf), $\nu(\text{SO})$ 1222 (m), $\nu(\text{SO})$ 1148 (f), $\nu(\text{SO})$ 1028 (mf).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.67-7.56 (m, 1H, CH), 7.54-7.46 (m, 1H, CH), 7.40-7.20 (s, 5H, CH), 7.17-7.09 (m, 1H, CH), 6.97-6.86 (m, 2H, CH), 6.86-6.76 (s, 1H, CH), 6.74-6.60 (m, 1H, CH), 6.70-6.55 (m, 1H, CH), 6.30-6.22 (m, 1H, CH), 6.22-6.12 (m, 1H, CH), 6.13-6.06 (s, 1H, CH), 5.93-5.81 (m, 1H, CH), 4.31 (s, 3H, NCH_3), 3.85 (s, 3H, NCH_3), 2.80 (s, 3H, NCCH_3), 2.74 (s, 3H, NCCH_3), 2.16 (s, 3H, NCCH_3).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, NCCD_3 , 298 K): δ -78.9 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 189.6 (s, NCN), 178.1 (s, NCN), 152.4 (s, C_q), 151.2 (s, C_q), 138.9 (s, C_q), 137.3 (s, CH), 137.2 (s, C_q), 136.9 (s, CH), 136.1 (s, C_q), 133.6 (s, C_q), 128.6 (s, CH), 128.2 (s, CH), 127.6 (s, CH), 127.3 (s, CH), 127.2 (s, CH), 122.9 (s, CH), 122.5 (s, CH), 122.4 (s, C_q), 122.3 (s, CH), 122.2 (s, 2 NCCH_3), 120.5 (s, CH), 118.5 (s, NCCH_3), C 112.5 (s, CH), 110.6 (s, CH), 109.9 (s, CH), 108.4 (s, CH), 35.5 (s, NCH_3), 33.8 (s, NCH_3), 4.8 (s, NCCH_3), 4.6 (s, NCCH_3), 4.2 (s, NCCH_3).

Preparación de *fac*-Os $\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm}^*\text{-C}_6\text{H}_4\text{)(PhMeBIm}^*\text{)(CH}_3\text{CN)}_3\}$ OTf (22c**).**



El compuesto **22c** se prepara de forma análoga a **21c**, partiendo de una disolución de la mezcla de los isómeros **22a** y **22b** (150.0 mg, 0.165 mmol) en acetonitrilo. (10 mL). Rendimiento: 93.8 mg (62 %).

Análisis elemental para C₃₉H₄₀F₃N₇O₃OsS:

Calculado: C 50.15 %; H 4.32 %; N 10.50 %; S 3.43 %.

Encontrado: C 50.15 %; H 4.26 %; N 10.34 %; S 3.74 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₃₂H₃₁N₄O₃ [M-3NCCH₃]⁺: 663.2163; encontrado: 663.2159.

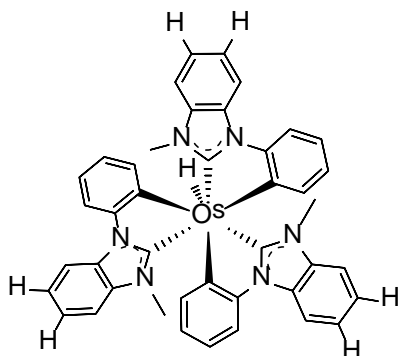
IR (ATR, cm⁻¹): ν (NCCH₃) 2253 (m), ν (CF) 1258 (mf), ν (SO) 1222 (m), ν (SO) 1147 (f), ν (SO) 1029 (mf).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.72-7.70 (m, 1H, CH), 7.48-7.45 (m, 1H, CH), 7.39 (s, 1H, CH), 7.26-7.22 (m, 1H, CH), 7.06 (s, 1H, CH), 7.03 (s, 1H, CH), 6.89-6.84 (m, 1H, CH), 6.79-6.74 (m, 1H, CH), 6.74-6.68 (m, H, CH), 6.68-6.63 (m, 1H, CH), 6.29-6.25 (m, 1H, CH), 6.25- 6.19 (m, 1H, CH), 5.91-5.88 (m, 1H, CH), 5.87 (s, 1H, CH), 4.18 (s, 3H, NCH₃), 3.75 (s, 3H, NCH₃), 2.75 (s, 3H, NCCH₃), 2.69 (s, 3H, NCCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, NCCH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃).

RMN de ¹⁹F{¹H} (282 MHz, NCCD₃, 298 K): δ -79.0 (s).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (125.76 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 188.4 (s, NCN), 176.5 (s, NCN), 152.6 (s, C_q), 151.4 (s, C_q), 137.5 (s, C_q), 137.4 (s, C_q), 137.3 (s, CH), 135.4 (s, C_q), 134.5 (s, C_q), 132.1 (s, C_q), 131.3 (s, C_q), 131.2 (s, C_q), 130.8 (s, C_q), 130.2 (s, C_q), 128.6 (s, CH), 128.1 (s, CH), 127.5 (s, CH), 127.4 (s, CH), 127.3 (s, CH), 122.6 (s, CH), 122.0 (s, NCCH₃), 121.8 (s, NCCH₃), 120.3 (s, CH), 118.1 (s, NCCH₃), 112.2 (s, CH), 111.5 (s, CH), 110.4 (s, CH), 109.9 (s, CH), 109.2 (s, CH), 35.3 (s, NCH₃), 33.6 (s, NCH₃), 20.5 (s, CH₃), 20.4 (s, CH₃), 20.2 (s, CH₃), 19.9 (s, CH₃), 4.7 (s, NCCH₃), 4.6 (s, NCCH₃), 4.2 (s, NCCH₃).

Preparación de OsH{ κ^2 -C,C-(MeBIm-C₆H₄)₃} (23).



Una disolución de los complejos **21a** y **21b** (200.0 mg, 0.227 mmol), [PhMeBimH]I (76.6 mg, 0.227 mmol) y NEt₃ (317.1 μ L, 0.91 mmol) en DMF (5 mL) se agita a 95°C durante 3 horas. La disolución resultante se concentra a sequedad y se añade tolueno (8 mL). La disolución amarilla oscura se extrae y se concentra a vacío hasta \approx 1 mL. Se añade MeOH (5 mL) y precipita un sólido blanco. Este sólido se lava con MeOH (3x3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 122.0 mg (66 %).

Los cristales aptos para análisis de difracción de rayos X se obtienen añadiendo acetonitrilo a **23**.

Análisis elemental para C₄₂H₃₄N₆Os:

Calculado: C 62.05 %; H 4.22 %; N 10.34 %.

Encontrado: C 62.35 %; H 4.08 %; N 10.61 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₄₂H₃₄N₆Os [M]⁺: 814.2457; encontrado: 814.2500.

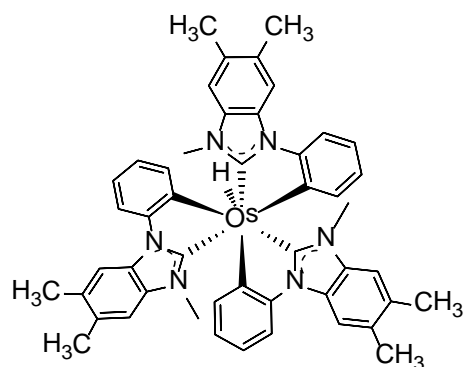
IR (ATR, cm⁻¹): ν (Os-H) 2166 (md).

RMN de ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.22-8.16 (m, 3H, CH), 8.06-8.00 (m, 3H, CH), 7.35-7.27 (m, 3H, CH), 7.27-7.17 (m, 6H, CH), 7.11-7.04 (m, 3H, CH), 6.57-6.51 (m, 3H, CH), 6.29-6.21 (m, 3H, CH), 3.30 (s, 9H, NCH₃), -9.73 (s, 1H, Os-H).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (125.76 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 194.9 (s, NCN), 155.2 y 149.5 (ambos s, 2 C_q), 137.2 (s, C_q), 137.1 (s, CH), 132.7 (s, C_q),

123.7 (s, C_q), 122.4 (s, CH), 122.4 (s, CH), 122.3 (s, C_q), 112.5 (s, CH), 111.4 (s, CH), 110.0 (s, CH), 35.7 (s, NCH₃).

Preparación de OsH{κ²-C,C-(MeBIm*-C₆H₄)₃} (24).



Una disolución de los complejos **22a** y **22b** (150.0 mg, 0.161 mmol), [PhMeBimH]I (58.5 mg, 0.161 mmol) y NEt₃ (317.1 μL, 0.91 mmol) en DMF (5 mL) se agita a 95°C durante tres horas durante los cuales precipita un sólido blanco. Tras decantar el sólido y quitar las aguas, el sólido se lava con

MeOH (3x3 mL). Rendimiento: 135.0 mg (94 %).

Análisis elemental para C₄₈H₄₆N₆Os:

Calculado: C 64.26 %; H 5.17 %; N 9.37 %.

Encontrado: C 64.00 %; H 4.93 %; N 9.35 %.

HRMS (electrospray, *m/z*): calculado para C₄₈H₄₆N₆Os [M]⁺: 898.3397; encontrado: 898.3364.

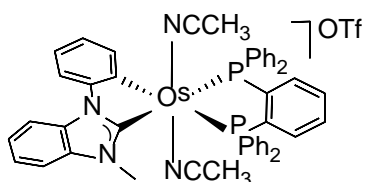
IR (ATR, cm⁻¹): ν(Os-H) 2123 (f).

RMN de ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.03-7.95 (m, 6H, 6 CH), 7.08-6.99 (m, 3H, CH), 6.98 (s, 3H, CH), 6.55-6.45 (m, 3H, CH), 6.25-6.16 (m, 3H, CH), 3.23 (s, 9H, NCH₃), 2.46 y 2.36 (ambos s, 9 H cada uno, ambos -CH₃), -9.89 (s, 1H, Os-H).

RMN de ¹³C{¹H}-APT + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 194.1 (s, NCN), 155.6 y 149.8 (ambos s, 2 C_q), 137.2 (s, CH), 135.9 (s, C_q), 131.4 (s, C_q) 131.2

(s, C_q), 131.0 (s, C_q), 123.4 (s, CH), 122.3 (s, CH), 112.4 (s, CH), 112.3 (s, C_q), 110.6 (s, CH), 35.6 (s, NCH_3), 20.6 y 20.4 (ambos s, 2 CH_3).

Preparación de $Os\{\kappa^2-C,C-(MeBIm-C_6H_4)\}(bdppbz)(NCCH_3)_2\}OTf$ (26).



A una disolución verde del compuesto **19** (125.5 mg, 0.27 mmol) en diclorometano (5 mL) se le añade *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)benceno (bdppbz, 125.5 mg, 0.27

mmol). La disolución verde resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente, tras lo que se concentra a sequedad resultando en un residuo verde. Se añade dietil éter (3 mL) a este residuo dando lugar a un precipitado verde pálido que se lava con más dietil éter (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 290.0 mg (90 %).

Análisis elemental para $C_{49}H_{41}F_3N_4O_3OsP_2S$:

Calculado: C 54.74 %; H 3.84 %; N 5.21 %; S 2.98 %.

Encontrado: C 54.49 %; H 4.12 %; N 5.12 %; S 2.88 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{48}H_{41}N_4OsP_2$ $[M]^+$: 927.2421; encontrado: 927.2439.

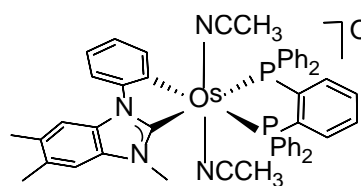
IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(C\equiv N)$ 2259 (m), $\nu(CF)$ 1261 (mf), $\nu(SO)$ 1221 (m), $\nu(SO)$ 1147 (f), $\nu(SO)$ 1030 (mf). $\nu(Os-H)$ 2123 (f).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.30–8.20 (m, 1H, CH), 8.00–7.90 (m, 1H, CH), 7.90–7.80 (s, 1H, CH), 7.60–7.20 (m, 27H, CH), 7.20–7.10 (m, 1H, CH), 6.80–6.70 (m, 1H, CH), 3.80 (s, 3H, NCH_3), 1.60 (s, 6H, 2 $NCCH_3$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 187.8 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 90.2$, $^2J_{\text{C-P}} = 4.4$, NCN), 152.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.5$, C_q), 148.1 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 70.9$, $^2J_{\text{C-P}} = 5.8$, OsC), 148.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 46.0$, $^2J_{\text{C-P}} = 33.3$, C_q), 145.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 47.5$, $^2J_{\text{C-P}} = 33.3$, C_q), 143.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6.8$, CH), 137.0 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.2$, C_q), 135.3 (dd, $J_{\text{C-P}} = 13.4$, $J_{\text{C-P}} = 1.8$, CH), 135.5–134.9 (m, C_q), 134.6 (dd, $J_{\text{C-P}} = 12.9$, $J_{\text{C-P}} = 2.0$, CH), 133.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.7$, CH), 133.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$, CH), 132.3 (dd, $^1J_{\text{C-P}} = 43.9$, $^2J_{\text{C-P}} = 2.3$, C_q), 131.7 (dd, $J_{\text{C-P}} = 4.9$, $J_{\text{C-P}} = 1.6$, CH), 131.5 (dd, $J_{\text{C-P}} = 5.4$, $J_{\text{C-P}} = 1.4$, CH), 130.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.0$, CH), 130.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.8$, CH), 129.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.9$, CH), 129.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.4$, CH), 125.0 (dd, $^3J_{\text{C-P}} = 5.0$, $^3J_{\text{C-P}} = 1.3$, CH), 124.5 (s, CH), 123.7 (s, CH), 123.6 (s, CH), 116.4 (s, NCCH_3), 113.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.8$, CH), 112.6 (s, CH), 111.6 (s, CH), 36.6 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.6$, NCH_3), 3.9 (s, NCCH_3).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -80.7 (s).

Preparación de $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBI}m^*\text{-C}_6\text{H}_4)\}\text{bdppbz}(\text{NCCH}_3)_2\text{]OTf}$ (27).



A una disolución verde del compuesto **20** (500.0 mg, 0.677 mmol) en diclorometano (15 mL) se le añade *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)benzeno (bdppbz, 302.2 mg,

0.677 mmol). La disolución verde resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente y después se lleva a sequedad. La adición de dietil éter 6 mL (3 x 3 mL) da un aceite verde que se agita a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, precipitando un sólido verde pálido. Este sólido se lava con más dietil éter (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 568.5 mg (76 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{OsP}_2\text{S}$:

Calculado: C 55.53 %; H 4.11 %; N 5.08 %; S 2.91 %.

Encontrado: C 55.50 %; H 4.44 %; N 4.86 %; S 2.88 %.

HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{50}H_{45}N_4OsP_2$ $[M]^+$: 955.2734; encontrado: 955.2781.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(C\equiv N)$ 2258 (m), $\nu(CF)$ 1260 (mf), $\nu(SO)$ 1221 (m), $\nu(SO)$ 118 (f), $\nu(SO)$ 1029 (mf).

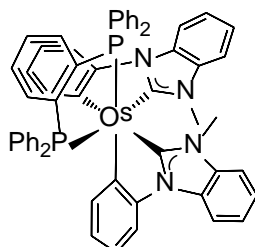
RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.99 (s, 1H, CH), 8.00–7.90 (m, 1H, CH), 7.90–7.80 (m, 1H, CH), 7.50–7.20 (m, 24H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 7.20–7.00 (m, 1H, CH), 6.80–6.60 (m, 1H, CH), 3.70 (s, 3H, NCH_3), 2.51 y 2.44 (ambos s, 3H cada uno, CH_3), 1.57 (s, 6H, 2 $NCCH_3$).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): 186.3 (dd, $^2J_{C-P} = 90.2$, $^2J_{C-P} = 4.5$, NCN), 152.3 (d, $^3J_{C-P} = 2.4$, Cq), 148.1 (d, $^1J_{C-P} = 45.9$, $^2J_{C-P} = 33.5$, Cq), 148.0 (dd, $^2J_{C-P} = 70.9$, $^2J_{C-P} = 5.9$, OsC), 145.2 (d, $^1J_{C-P} = 47.4$, $^1J_{C-P} = 33.4$, Cq), 143.7 (d, $^3J_{C-P} = 6.8$, CH), 135.6 (d, $^4J_{C-P} = 3.6$, Cq), 135.3 (dd, $J_{C-P} = 13.5$, $J_{C-P} = 1.6$, CH), 135.2 (dd, $^1J_{C-P} = 36.4$, $^2J_{C-P} = 2.4$, Cq), 134.6 (dd, $J_{C-P} = 12.9$, $J_{C-P} = 1.9$, CH), 133.8 (d, $J_{C-P} = 9.8$, CH), 133.2 (d, $J_{C-P} = 10.4$, CH), 133.7 (s, Cq), 132.9 (s, Cq), 132.4 (dd, $^1J_{C-P} = 43.7$, $^2J_{C-P} = 2.3$, Cq), 131.7 (dd, $J_{C-P} = 5.0$, $J_{C-P} = 1.6$, CH), 131.6 (d, $^4J_{C-P} = 1.9$, $J_{C-P} = 1.6$, Cq), 131.5 (dd, $J_{C-P} = 5.6$, $J_{C-P} = 1.9$, CH), 130.6 (d, $J_{C-P} = 2.0$, CH), 130.5 (d, $J_{C-P} = 1.8$, CH), 129.4 (d, $J_{C-P} = 8.9$, CH), 129.0 (d, $J_{C-P} = 9.3$, CH), 124.8 (dd, $^3J_{C-P} = 5.0$, $^3J_{C-P} = 1.2$, CH), 123.5 (s, CH), 116.3 (s, $NCCH_3$), 113.2 (s, CH), 113.0 (d, $J_{C-P} = 2.2$, CH), 111.9 (s, CH), 36.5 (d, $^4J_{C-P} = 3.7$, NCH_3), 20.8 y 20.4 (ambos s, ambos CH_3), 3.9 (s, $NCCH_3$).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 32.3 (d, $^2J_{P-P} = 17$), 23.9 (d, $^2J_{P-P} = 17$).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -79.0 (s).

Preparación de $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIIm-C}_6\text{H}_4)\}_2(\text{bdppbz})$ (28**).**



Una disolución verde del compuesto **26** (500 mg, 0.47 mmol), $[\text{PhMeBIImH}]\text{I}$ (157.7 mg, 0.47 mmol) y NEt_3 (630 μL , 4.5 mmol) en dimetilformamida (10 mL) se agita durante tres días a 110°C . La suspensión amarillenta resultante se concentra a vacío hasta sequedad.

La adición de tolueno (40 mL) resulta en una suspensión marrón-amarillenta. La disolución amarilla se extrae y concentra hasta aproximadamente 1 mL y se añade metanol (8 mL) frío precipitando un sólido amarillo. El sólido amarillo se lava con más metanol (2 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 275.0 mg.

Análisis elemental para $\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Os}$:

Calculado: C, 66.27 %; H 4.41 %; N 5.33 %.

Encontrado: C 66.05 %; H 4.53 %; N 5.19 %.

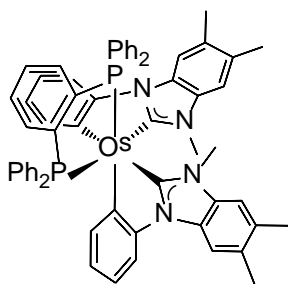
HRMS (electrospray, m/z): calculado para $\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Os} [\text{M}]^+$: 1052.2813; encontrado: 1052.2818.

RMN de ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.01-8.00 (m, 1H, CH), 8.00-7.90 (m, 1H, CH), 7.90-7.80 (m, 1H, CH), 7.90-7.70 (m, 2H, CH), 7.80-7.50 (m, 6H, CH), 7.30-7.10 (m, 11H, CH), 7.10-7.00 (m, 1H, CH), 7.00-6.90 (m, 1H, CH), 6.90-6.80 (m, 1H, CH), 6.90-6.70 (m, 2H, CH), 6.80-6.70 (m, 2H, CH), 6.70-6.60 (m, 1H, CH), 6.60-6.50 (m, 1H, CH), 6.50-6.40 (m, 2H, CH), 6.40-6.20 (m, 5H, CH), 6.20-6.10 (m, 2H, CH), 3.35 (s, 3H, NCH_3), 2.16 (s, 3H, NCH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 199.9 (br, NCN), 195.5 (br, NCN), 158.2 (br, Os-C, Ph), 152.3 (br, C_q), 151.2 (br, C_q), 148.4 (br, C_q), 145.2 (br, C_q), 143.9 (br, C_q), 143.0 (s, CH), 142.5 (s, C_q), 140.6 (s, CH), 138.2 (s, C_q), 137.4 (s, CH), 136.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.6$, CH), 134.4 (m, C_q), 133.7 (s, CH), 133.6 (s, C_q), 133.4 (s, CH), 133.2 (s, C_q), 130.8, 130.3, 130.2, 129.9, 129.3, 128.7, 128.3, 127.8, 127.5, 127.3, 126.4, 123.3 (todos s, 12 CH), 123.0 (br, C_q), 122.5, 121.9, 121.6, 121.2, 120.7 (todos s, 5 CH), 120.2 (br, C_q), 111.7 (br, C_q), 111.5, 111.2, 110.3, 109.5, 109.4 (todos s, 5 CH), 34.2 (s, CH_3), 34.2-34.0 (m, CH_3) (No se observan tres señales correspondientes a átomos de carbono terciarios debido, probablemente, a superposición con otras señales).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.48 MHz, DMF, 298 K): δ 30.0 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 5.0$), 24.7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 5.0$).

Preparación de $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeBIm}^*\text{-C}_6\text{H}_4)\}_2(\text{bdppbz})$ (**29**).



Una disolución verde del compuesto **29** (400 mg, 0.36 mmol), [PhMeBIm*H]I (132.0 mg, 0.36 mmol) y NEt_3 (500 μL , 4.5 mmol) en dimetilformamida (8 mL) se agita durante tres días a 110°C . La suspensión amarillenta resultante se concentra a vacío hasta sequedad y se purificada por cromatografía (silicagel 230-400 mesh y dietil éter como eluyente) dando el compuesto **29** como un sólido amarillo. Rendimiento: 85 mg (21%).

Análisis elemental para $\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{OsP}_2$:

Calculado: C, 67.25 %; H 4.91 %; N 5.06 %.

Encontrado: C 67.58 %; H 4.54 %; N 4.86 %.

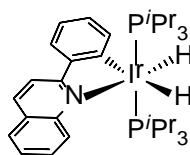
HRMS (electrospray, m/z): calculado para $C_{62}H_{54}N_4OsP_2$ $[M]^+$: 1108.3439; encontrado: 1108.3424.

RMN de 1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.10-8.00 (m, 1H, CH), 7.90-7.80 (m, 1H, CH), 7.80-7.70 (m, 4H, CH), 7.70-7.50 (m, 4H, CH), 7.50 (s, 1H, CH), 7.30-7.10 (m, 7H, CH), 7.00-6.90 (m, 1H, CH), 6.90 (s, 1H, CH), 6.80-6.70 (m, 4H, CH), 6.50-6.40 (m, 5H, CH), 6.40-6.30 (m, 4H, CH), 6.30-6.20 (m, 1H, CH), 6.20-6.10 (m, 2H, CH), 3.24 (s, 3H, NCH_3), 2.40, 2.37, 2.33 y 2.30 (todas s, 3H cada una, $-CH_3$), 2.06 (s, 3H, NCH_3).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ + HMBC+ HSQC (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 197.2 (br, NCN), 193.6 (br, NCN), 157.4 (br, Os-C Ph), 152.0 (br, Os-C Ph), 148.4 (s, C_q), 145.2 (br, C_q), 143.2 (br, CH), 143.0 (br, C_q), 142.8 (C_q), 142.4 (br, C_q), 140.3 (s, CH), 137.3 (s, CH), 137.7 (br, C_q), 136.8 (s, C_q), 136.4 (br, CH), 135.9 (s, C_q), 133.6 (s, CH), 133.4 (s, CH), 132.1 (s, C_q), 131.7 (s, C_q), 130.9 (s, C_q), 130.8 (s, CH), 130.3 (s, CH), 130.2 (s, C_q), 130.0 (s, CH), 129.7 (s, CH), 129.7 (s, C_q), 129.2, 128.7, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 126.3, 126.2, 122.9 (todos s, CH), 122.5 (br, C_q), 120.5, 112.0, 111.3, 111.2 (todos s, CH), 111.0 (br, C_q), 110.1 (s, CH), 110.1 (s, CH), 33.9 (s, 2 CH_3), 20.6, 20.6, 20.3 y 20.3 (todos s, CH_3) (algunas señales no se observan debido, probablemente, a superposición).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (202 MHz, DMF, 298 K): δ 29.6 (br), 26.0 (br).

Preparación de $IrH_2\{\kappa^2-N,C-(qui-C_6H_4)\}(P^iPr_3)_2$ (**31**).



Una disolución amarilla del complejo $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**30**) (400 mg, 0.77 mmol) y 2-fenilquinolina (158.7 mg, 0.77 mmol) en tolueno (6 mL) se agita a reflujo durante un día y evoluciona a una disolución roja. El

tolueno se concentra hasta aproximadamente 1 mL y se añade MeOH (6 mL) resultando

en la precipitación de un sólido naranja que se lava con más MeOH (2 x 3 mL) dando el compuesto **31**. Rendimiento: 321.4 (76 %).

Análisis elemental para C₃₃H₅₄IrNP₂:

Calculado: C, 55.13 %; H 7.57 %; N 1.95 %.

Encontrado: C 55.11 %; H 7.51 %; N 1.86 %.

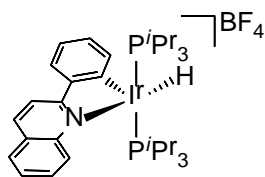
HRMS (electrospray, m/z): calculado para C₆₂H₅₄N₄OsP₂ [M]⁺: 1108.3439; encontrado: 1108.3424.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(Ir-H) 2212 (f), 1911 (f).

RMN de ¹H (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 10.49-10.25 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.62-8.44 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.09-7.94 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.94-7.82 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.68-7.47 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.46-7.35 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.34-7.11 (m, 3H, CH qui-C₆H₄), 2.04-1.85 (m, 6H, PCH), 0.94 (dvt, N = 12.8, ³J_{H-H} = 7.0, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.89 (dvt, N = 12.8, ³J_{H-H} = 7.0, 18H, PCH(CH₃)₂), -12.17 (td, ²J_{H-P} = 20.6, ²J_{H-H} = 5.0, 1H, IrH), -21.20 (td, ²J_{H-P} = 18.2, ²J_{H-H} = 5.0, 1H, IrH).

RMN de ¹³C{¹H} + HMBC+ HSQC (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 181.5 (t, ²J_{C-P} = 7.0, IrC qui-C₆H₄), 171.1 (s, Cq qui-C₆H₄), 150.1 (s, Cq qui-C₆H₄), 150.0 (s, Cq qui-C₆H₄), 144.2 (s, CH qui-C₆H₄), 138.8 (s, CH qui-C₆H₄), 135.7 (s, CH qui-C₆H₄), 128.8 (s, CH qui-C₆H₄), 128.7 (s, CH qui-C₆H₄), 127.6 (s, CH qui-C₆H₄), 127.1 (s, CH qui-C₆H₄), 126.5 (s, Cq qui-C₆H₄), 126.2 (s, CH qui-C₆H₄), 119.7 (s, CH qui-C₆H₄), 118.7 (s, CH qui-C₆H₄), 26.8 (N, ¹J_{C-P} = 27.2, PCH), 20.1 y 19.7 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 25.5 (s).

Preparación de $[\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,\text{C}\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (32**).**

Se añade HBF_4 (52 μL , 0.38 mmol) se añade a una disolución naranja del compuesto **32** (250 mg, 0.35 mmol) en Et_2O (5 mL).

Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 14 h tras lo que precipita un sólido amarillo pálido. La disolución se filtra y el sólido se lava con Et_2O dando el compuesto **32** como un sólido naranja pálido. Rendimiento 165.4 mg (59 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{IrNP}_2\text{BF}_4$:

Calculado: C, 49.25 %; H 6.64 %; N 1.74 %.

Encontrado: C 49.39 %; H 6.42 %; N 1.81 %.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2248 (f), $\nu(\text{B-F})$ 1058 (mf), $\nu(\text{B-F})$ 1028 (mf).

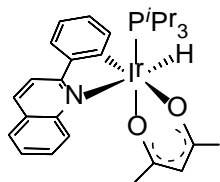
RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.60-8.50 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.29-8.17 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 8.04-7.94 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.87-7.73 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.73-7.64 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.15-7.01 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.0-6.89 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 2.39-2.22 (m, 6H, PCH), 1.00 (dvt, $N = 14.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (dvt, $N = 14.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -12.88 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 16.1$, 1H, IrH).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 163.2 (s, Cq qui- C_6H_4), 149.4 (s, Cq qui- C_6H_4), 139.4, 135.8, 131.9, 131.6 y 130.0 (todos s, 5CH qui- C_6H_4), 128.5 (s, Cq qui- C_6H_4), 128.3, 125.9, 125.0, 123.5 (todos s, 4CH qui- C_6H_4), 121.3 (t, $^2J_{\text{P-C}} = 6.2$, IrC qui- C_6H_4), 118.5 (s, CH qui- C_6H_4), 24.9 (dvt, $N = 27.6$, PCH), 19.7 y 19.2 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 27.9 (s).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.2 (s).

Preparación de $\text{IrH}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (33**).**



Una suspensión naranja del compuesto **32** (300 mg, 0.35 mmol) y $\text{K}(\text{acac})$ (53.2 mg, 0.385 mmol) en THF (5 mL) se agita a reflujo durante una noche. La suspensión amarilla resultante se concentra a sequedad y se le añade tolueno (20 mL). La disolución amarilla se extrae a otro schlenk y se concentra a vacío hasta aproximadamente 1 mL y se añade pentano, resultando en la precipitación de un sólido amarillo. El sólido se lava con pentano (3 x 3 mL). Rendimiento 543.2 mg (75 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{IrNO}_2\text{P}$:

Calculado: C, 53.03 %; H 5.98 %; N 2.13 %.

Encontrado: C 53.35 %; H 6.01 %; N 2.14 %.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2188 (m).

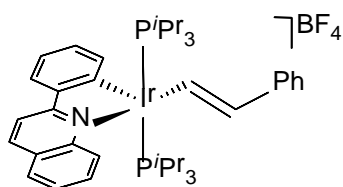
RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.68-8.56 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.26-8.15 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.15-8.07 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.87-7.76 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.72-7.63 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.63-7.55 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.54-7.44 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 5.06 (s, 1H, CH acac), 2.57-2.36 (m, 3H, PCH), 1.91 y 1.36 (ambos s, 3H cada uno, CH₃ acac), 1.09 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.3$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH₃)₂), 0.91 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH₃)₂), -19.8 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 24.3$, 1H, IrH).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 184.8 (s, Cq acac), 184.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 0.8$, Cq acac), 167.0 (s, Cq qui-C₆H₄), 150.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.5$,

IrC qui-C₆H₄), 150.1 (s, Cq qui-C₆H₄), 148.0 (s, Cq qui-C₆H₄), 143.5, 138.0, 130.0 y 129.5 (todos s, 4CH qui-C₆H₄), 128.2 (s, 2CH qui-C₆H₄), 126.3, 126.1, 120.7, 118.3 (todos s, 4CH qui-C₆H₄), 101.1 (s, CH acac), 28.7 (s, CH₃ acac), 27.7 (d, ⁴J_{C-P} = 5.3, CH₃ acac), 24.3 (d, ¹J_{C-P} = 32.1, PCH), 19.4 (d, ²J_{C-P} = 0.6, PCHCH₃), 18.9 (d, ²J_{C-P} = 1.4, PCHCH₃).

RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 12.5 (s).

Preparación de Ir(*E*-CH=CHPh){κ²-N,C-(qui-C₆H₄)}(P^{*i*}Pr₃)₂BF₄ (34**).**



Se añade fenilacetileno (148.9 μL, 1.356 mmol) a una disolución naranja del compuesto **32** (1091.1 mg 1.356 mmol) en acetona (30 mL). La mezcla se agita durante una

hora a temperatura ambiente y la disolución cambia a color rojo oscuro. La disolución se concentra hasta aproximadamente 1 mL y se añade Et₂O (6 mL). El aceite resultante se agita hasta que un sólido naranja precipita. El sólido se lava con Et₂O (3 x 5 mL) dando el compuesto **34**. Rendimiento 1180.4 mg (96 %).

Análisis elemental para C₄₁H₅₉BF₄IrNP₂:

Calculado: C, 54.30 %; H 6.56 %; N 1.54 %.

Encontrado: C 54.22 %; H 6.39 %; N 1.52 %.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(B-F) 1049 (mf), ν(B-F) 1032 (mf).

RMN de ¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.78 (d, ²J_{H-H} = 17.7, 1H, IrCH), 8.61-8.55 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.34-8.14 (m, 3H, CH qui-C₆H₄), 8.09-8.00 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.91-7.68 (m, 3H, CH qui-C₆H₄), 7.53-7.35 (m, 4H, CH Ph), 7.26-7.10 (m,

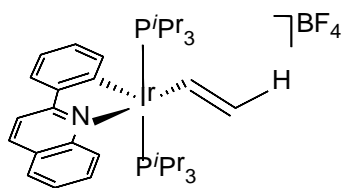
3H, 2CH qui-C₆H₄ y CH Ph), 6.73 (d, ³J_{H-H} = 17.7, 1H, IrCHCH), 2.46-2.26 (br, 6H, PCH), 0.90 (dvt, N = 13.7, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.87 (dvt, N = 13.7, ³J_{H-H} = 6.9, 18H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} + HMBC+ HSQC (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 163.8 (s, Cq qui-C₆H₄), 149.5 (s, Cq qui-C₆H₄), 141.4 (s, Cq qui-C₆H₄), 140.6 (t, ⁴J_{C-P} = 1.7, Cq Ph), 140.5 (s, CH qui-C₆H₄), 134.8 (t, ³J_{C-P} = 10.8, IrCH), 133.9 (s, CH qui-C₆H₄), 133.6 (t, ⁴J_{C-P} = 3.5, IrCHCH), 132.0 y 131.1 (ambos s, 2CH qui-C₆H₄), 130.4 (s, 2CH qui-C₆H₄ asignados indirectamente mediante HSQC), 129.3 (s, CH Ph), 129.0 (s, Cq qui-C₆H₄), 128.7, 126.8, 126.1 (s, 3CH qui-C₆H₄), 125.4 (s, CH Ph), 125.2 (s, CH Ph), 124.8 (s, CH qui-C₆H₄), 119.0 (t, ²J_{C-P} = 6.4, IrC qui-C₆H₄), 23.5 (dvt, N = 25.6, PCH), 20.1 y 19.7 (ambos, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.0 (s).

RMN de ¹⁹F{¹H} (282.33 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -154.4 (s).

Preparación de Ir(*E*-CH=CH₂){κ²-N,C-(qui-C₆H₄)}(PⁱPr₃)₂BF₄ (35**).**



Una suspensión naranja del compuesto **32** (1190.0 mg, 1.48 mmol) en THF (20 mL) se agita en atmósfera de acetileno (1 atm) a temperatura ambiente durante 20 minutos y se

forma una suspensión oscura. La suspensión oscura se extrae a través de Celite. La disolución roja resultante se concentra hasta 1 mL. Tras añadir Et₂O frío (5 mL) precipita un sólido naranja. El sólido naranja se lava con Et₂O (4 x 3 mL). Rendimiento: 808.6 mg (66 %).

Análisis elemental para C₃₅H₅₉BF₄IrNP₂:

Calculado: C, 50.60 %; H 6.67 %; N 1.69 %.

Encontrado: C 50.98 %; H 6.28 %; N 1.78 %.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{B-F})$ 1055 (mf), $\nu(\text{B-F})$ 1023 (mf).

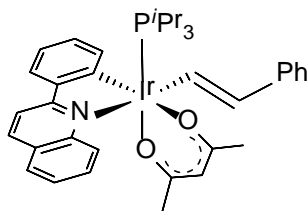
RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.30 (tdd, $^3J_{\text{H-H}} = 15.7$, $^3J_{\text{H-H}} = 15.7$, $^3J_{\text{H-P}} = 1.6$, 1H, IrCH), 8.60-8.50 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.29-8.11 (m, 3H, CH qui- C_6H_4), 8.06-7.95 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.89-7.79 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.75-7.63 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.24-7.15 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.15-7.04 (m, 1H, CH), 6.21-5.57 (br, 2H, IrCHCH₂), 2.54-2.37 (m, 6H, PCH), 0.88 (dvt, $N = 14.2$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 18H, PCH(CH_3)₂), 0.83 (dvt, $N = 13.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 18H, PCH(CH_3)₂). Nota: la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno IrCHCH₂ se separa a 223 K en dos dobletes a 6.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12.7$) y 5.45 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 18.6$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 163.9 (s, Cq qui- C_6H_4), 149.6 (s, Cq qui- C_6H_4), 141.8 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 10.1$, IrCH), 141.4 (s, Cq qui- C_6H_4), 140.4, 134.1, 131.9, 131.0, 130.4, 128.7, 126.7, 125.3, 125.1 (todos s, 9CH qui- C_6H_4), 121.2 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 3.3$, IrCHCH₂), 119.1 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.4$, IrC qui- C_6H_4), 118.6 (s, CH qui- C_6H_4), 23.7 (dvt, $^1J_{\text{C-P}} = 25.6$, PCH), 20.4 y 20.0 (ambos s, PCH(CH_3)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 6.5 (s).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.33 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.4 (s).

Preparación de $\text{Ir}(E\text{-CH=CHPh})\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (36**).**



Se añade una disolución de KOH en MeOH (2.55 mL, 0.258 M) a 68 μL de acetilacetona (0.66 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y entonces se añade a una suspensión naranja del compuesto **34** (400 mg, 0.44 mmol) en THF (15 mL). La mezcla se agita durante una noche y cambia a una disolución naranja. El THF se concentra a sequedad y se añade diclorometano (20 mL). La disolución naranja resultante se extrae y concentra hasta aproximadamente 1 mL tras lo que se añade pentano (5 mL) frío. El sólido amarillo resultante se lava con más pentano (3 x 3 mL). Rendimiento: 265.0 (70%).

Análisis elemental para $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{IrNO}_2\text{P}$:

Calculado: C, 58.56 %; H 5.98 %; N 1.85 %.

Encontrado: C 58.25 %; H 6.18 %; N 2.06 %.

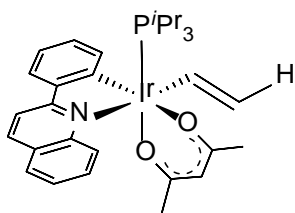
RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.19 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 16.2$, $^3J_{\text{H-P}} = 4.9$, 1H, IrCH), 8.79-8.72 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.24-8.17 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.18-8.11 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.94-7.85 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.86-7.80 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.68-7.60 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.60-7.46 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.34-7.26 (m, 2H, CH Ph), 7.26-7.18 (m, 2H, CH Ph), 7.14-7.04 (m, 1H, CH Ph), 7.04-6.98 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 6.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16.2$, 1H, IrCHCH), 4.93 (s, 1H, CH acac), 2.65-2.50 (m, 3H, PCH), 1.97 y 1.32 (ambos s, 3H cada uno, ambos CH₃ acac), 1.14 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH₃)₂), 1.05 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 184.1 (s, Cq acac), 183.7 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.2$, Cq acac), 167.8 (s, Cq qui-C₆H₄), 149.5 (s, Cq qui-C₆H₄),

148.8 (d, $^2J_{C-P} = 8.6$, IrC qui-C₆H₄), 148.8 (s, Cq qui-C₆H₄), 142.9 (s, Cq Ph), 139.2 (s, CH qui-C₆H₄), 139.2 (s, CH qui-C₆H₄), 132.2 (d, $^3J_{C-P} = 9.6$, IrC IrCH), 132.1 (s, IrCHCH), 130.1 (s, CH qui-C₆H₄), 128.9 (s, CH qui-C₆H₄), 128.6 (s, CH Ph), 128.5 (s, CH qui-C₆H₄), 128.0 (s, CH qui-C₆H₄), 127.8 (s, Cq qui-C₆H₄), 126.6 (s, CH qui-C₆H₄), 126.2 (s, CH qui-C₆H₄), 125.2 (s, CH Ph), 124.3 (s, CH Ph), 122.0 (s, CH qui-C₆H₄), 118.4 (s, CH qui-C₆H₄), 100.2 (s, CH acac), 28.7 (s, CH₃ acac), 28.1 (d, $^4J_{C-P} = 5.8$, CH₃ acac), 25.5 (d, $^1J_{C-P} = 30.3$, PCH), 20.1 (d, $^2J_{C-P} = 3.0$, PCH(CH₃)₂), 19.7 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -8.8 (s).

Preparación de Ir(*E*-CH=CH₂){ κ^2 -N,C-(qui-C₆H₄)}(acac)(P^{*i*}Pr₃) (37).



Se añade una disolución de KOH en MeOH (5.5 mL, 0.258 M) a 150 μL de acetilacetona (1.46 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y entonces se añade a una suspensión naranja del compuesto **35** (808.6 mg, 0.973 mmol) en THF (25 mL). La mezcla se agita durante una noche y cambia a una disolución de color naranja rojizo. El THF se concentra a sequedad y se añade diclorometano (20 mL). La disolución naranja rojiza resultante se extrae. Tras concentrarla hasta aproximadamente 1 mL se añade pentano (5 mL) frío. El sólido naranja resultante se lava con más pentano (3 x 3 mL). Rendimiento: 455.8 (60%).

Análisis elemental para C₃₁H₄₁IrNO₂P:

Calculado: C, 54.53 %; H 6.05 %; N 2.05 %.

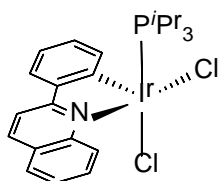
Encontrado: C 54.15 %; H 6.10 %; N 1.76 %.

RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.72-8.63 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.39 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 17.4$, $^2J_{\text{H-H}} = 10.5$, $^3J_{\text{H-P}} = 4.9$, 1H, IrCH), 8.22-8.08 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.94-7.77 (m, 3H, CH qui- C_6H_4), 7.66-7.56 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.55-7.45 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.11-7.00 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 5.47 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.5$, $^2J_{\text{H-H}} = 3.1$, $^3J_{\text{H-P}} = 1.2$, 1H, IrCHCH $_2$), 4.91 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 17.4$, $^2J_{\text{H-H}} = 3.1$, 1H, IrCHCH $_2$) 4.92 (s, 1H, CH acac), 2.64-2.43 (m, 3H, PCH), 1.94 y 1.26 (ambos s, 3H cada uno, ambos CH_3 acac), 1.09 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH_3) $_2$), 0.99 (dd $^3J_{\text{H-P}} = 13.0$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, PCH(CH_3) $_2$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC+ HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 183.7 (s, Cq acac), 183.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.4$, Cq acac), 167.2 (s, Cq qui- C_6H_4), 149.6 (s, Cq qui- C_6H_4), 148.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.6$, IrC qui- C_6H_4), 148.8 (s, Cq qui- C_6H_4), 138.9 (s, CH qui- C_6H_4), 138.0 (s, CH qui- C_6H_4), 136.4 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9.2$, IrCH), 130.0 (s, CH qui- C_6H_4), 128.5 (s, CH qui- C_6H_4), 128.4 (s, CH qui- C_6H_4), 128.1 (s, CH qui- C_6H_4), 127.8 (s, Cq qui- C_6H_4), 126.5 (s, Cq qui- C_6H_4), 126.2 (s, CH qui- C_6H_4), 121.9 (s, CH qui- C_6H_4), 118.4 (s, CH qui- C_6H_4), 116.3 (s, IrCHCH $_2$), 100.0 (s, CH acac), 28.7 (s, CH_3 acac), 28.1 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 5.9$ CH_3 acac), 25.5 (d, (d, $^1J_{\text{C-P}} = 30.3$ PCH), 20.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.9$, PCH(CH_3) $_2$), 18.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.3$ PCH(CH_3) $_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -8.9 (s).

Preparación de $\text{IrCl}_2\{\kappa^2\text{-}N,\text{C}\text{-}(\text{qui-}\text{C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (39).



Se añade P^iPr_3 (170.0 μL , 0.888 mmol) a una suspensión amarilla de $\text{IrCl}_3(\text{THT})_3$ (500 mg, 0.888 mmol) en decalina (5 mL). La suspensión amarilla resultante se agita durante 90 minutos a 185 $^\circ\text{C}$, obteniéndose una disolución roja. Se añade 2-fenilquinolina (200.2 mg, 0.888 mmol) a la

mezcla resultante y se agita durante una noche. El sólido naranja resultante se separa por decantación y se lava con pentano (3 x 4 mL). Rendimiento 379.8 (58 %).

Análisis elemental para $C_{24}H_{31}Cl_2IrNP$:

Calculado: C, 45.93 %; H 4.98 %; N 2.23 %.

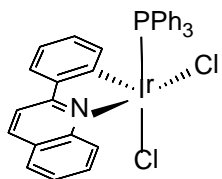
Encontrado: C 45.61 %; H 4.97 %; N 2.32 %.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.50-8.33 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.21-8.10 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.94-7.76 (m, 4H, CH qui- C_6H_4), 7.69-7.57 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.58-7.47 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.09-7.01 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.02-6.94 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 2.49-2.31 (m, 3H, PCH), 1.03 (dd, $^3J_{H-P} = 14.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 9H, PCHCH₃), 1.03 (dd, $^3J_{H-P} = 13.4$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 9H, PCHCH₃).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.8 (s, Cq qui- C_6H_4), 149.3 (s, Cq qui- C_6H_4), 144.2 (s, Cq qui- C_6H_4), 139.6 (s, CH qui- C_6H_4), 137.8 (s, CH qui- C_6H_4), 131.6 (s, CH qui- C_6H_4), 130.6 (s, CH qui- C_6H_4), 129.4 (s, CH qui- C_6H_4), 128.3 (s, Cq qui- C_6H_4), 127.6 (s, CH qui- C_6H_4), 126.2 (s, 2CH qui- C_6H_4), 126.0 (IrC qui- C_6H_4 asignado indirectamente mediante HMBC), 124.1 (s, CH qui- C_6H_4), 117.2 (s, CH qui- C_6H_4), 20.1 (d, $^2J_{C-P} = 30.3$, PCH), 19.3 (d, $^3J_{C-P} = 1.0$, PCHCH₃), 20.0 (d, $^3J_{C-P} = 2.7$, PCHCH₃).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -2.5 (s).

Preparación de $\text{IrCl}_2\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}(\text{qui-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)$ (40).



Se añade decalina (5 mL) a una mezcla de PPh_3 (139.8 mg, 0.53 mmol) y $\text{IrCl}_3(\text{THT})_3$ (300 mg, 0.533 mmol). La suspensión amarilla resultante se refluxe durante una hora y cambia a una suspensión naranja. Se añade 2-fenilquinolina (120.3 mg, 0.533 mmol) a la mezcla resultante y se agita durante una noche. El sólido naranja resultante se separa por decantación y se lava con CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) y pentano (2 x 3 mL). Rendimiento 303.0 (78 %).

Análisis elemental para $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{IrNP}$:

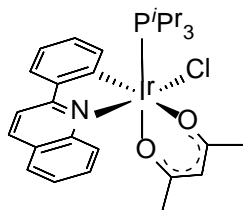
Calculado: C, 54.32 %; H 3.45 %; N 1.92 %.

Encontrado: C 53.94 %; H 3.60 %; N 2.15 %.

RMN de ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 8.17-8.13 (m, 1 H, CH qui-C₆H₄), 7.98-7.93 (m, 1 H, CH qui-C₆H₄), 7.79-7.75 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.65-7.59 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.58-7.52 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.42-7.38 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.38-7.31 (m, 3H, CH PPh_3), 7.30-7.22 (m, 6H, CH PPh_3), 7.20-7.14 (m, 6H, CH PPh_3), 7.10-7.04 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 6.95-6.89 (m, 1H, CH qui-C₆H₄).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC + HSQC (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 165.9 (s, Cq qui-C₆H₄), 147.8 (s, Cq qui-C₆H₄), 143.7 (s, Cq qui-C₆H₄), 138.8 (s, CH qui-C₆H₄), 138.5 (s, CH qui-C₆H₄), 134.2 (d, $^3J_{\text{H-P}}=9.3$, CH PPh_3), 131.5 (s, CH qui-C₆H₄), 131.2 (d, $^3J_{\text{H-P}}=2.2$ CH PPh_3), 130.5 (s, CH qui-C₆H₄), 129.0 (s, CH qui-C₆H₄), 128.6 (d, $^3J_{\text{H-P}}=10.7$ CH PPh_3), 128.1 (d, $^1J_{\text{H-P}}=21.4$, Cq PPh_3), 128.00 (s, CH qui-C₆H₄), 127.5 (s, CH qui-C₆H₄), 126.0 (s, CH qui-C₆H₄), 125.3 (s, CH qui-C₆H₄), 124.4 (s, CH qui-C₆H₄), 124.0 (d, $^2J_{\text{H-P}}=7.7$, IrC qui-C₆H₄), 117.3 (s, CH qui-C₆H₄).

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -11.1 (s).

Preparación de IrCl{ κ^2 -*N,C*-(qui-C₆H₄)}(acac)(P^{*i*}Pr₃) (41).

Una disolución de KOH en MeOH (2.6 mL, 0.254 M) se añade a un schlenk con acetilacetona (69.1 μ L, 0.67 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y se añade a una suspensión naranja del compuesto **39** (241.2 mg, 0.337 mmol) en THF (10 mL). La disolución se agita durante una noche a temperatura ambiente tras lo que precipita un sólido naranja. El sólido naranja se decanta y se lava con MeOH (3 x 3 mL). Rendimiento: 115 mg (43 %).

Análisis elemental para C₂₉H₃₈ClIrNO₂P:

Calculado: C, 50.39 %; H 5.54 %; N 2.03 %.

Encontrado: C 50.33 %; H 5.21 %; N 1.77 %.

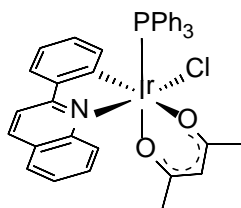
RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 9.04-8.91 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.30-8.19 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.17-8.08 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.07-7.97 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.88-7.75 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.73-7.62 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.61-7.51 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.21-7.07 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 5.09 (s, 1H, CH acac), 2.65-2.42 (m, 3H, PCH), 2.08 y 1.42 (ambos s, 3H cada uno, CH₃ acac), 1.11 (dd, ³J_{H-P} = 13.0, ³J_{H-H} = 7.2, 9H, PCHCH₃), 0.97 (dd, ³J_{H-P} = 13.1, ³J_{H-H} = 7.2, 9H, PCHCH₃).

RMN de ¹³C{¹H} + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 184.7 (d, ³J_{H-P} = 1.5, Cq acac), 184.5 (s, Cq acac), 150.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 148.7 (s, Cq qui-C₆H₄), 146.0 (d, ²J_{C-P} = 7.8, Cq IrC qui-C₆H₄), 139.2 (s, CH qui-C₆H₄), 138.9 (s, CH qui-C₆H₄), 130.9 (s, CH qui-C₆H₄), 129.2 (s, CH qui-C₆H₄), 128.9 (s, CH qui-C₆H₄), 127.8 (d, Cq qui-C₆H₄), 127.4 (s, CH qui-C₆H₄), 126.8 (s, CH qui-C₆H₄), 126.4 (s, CH qui-C₆H₄), 122.9 (s, CH qui-C₆H₄), 117.9 (s, CH qui-C₆H₄), 100.1 (s, CH acac), 28.5 (s, CH₃ acac),

28.1 (d, $^4J_{C-P} = 6.2$, CH₃ acac), 26.0 (d, $^2J_{C-P} = 30.5$, PCH), 20.5 (d, $^3J_{C-P} = 2.8$, PCHCH₃), 20.0 (d, $^3J_{C-P} = 1.4$, PCHCH₃).

RMN de ^{31}P { 1H } (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -16.3 (s).

Preparación de IrCl{ κ^2 -*N,C*-(qui-C₆H₄)}(acac)(PPh₃) (42**).**



Una disolución de KOH en MeOH (3.0 mL, 0.254 M) se añade a un schlenk con acetilacetona (79 μ L, 0.77 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y se añade a una suspensión naranja del compuesto **40** (300.0 mg, 0.439 mmol) en THF (15 mL). La disolución se agita durante una noche a temperatura ambiente tras lo que precipita un sólido amarillo. El sólido amarillo se decanta y se lava con MeOH (3 x 3 mL). Rendimiento: 225.5 mg (65 %).

Análisis elemental para C₃₈H₃₂ClIrNO₂P:

Calculado: C 57.53 %; H 4.07 %; N 1.77 %.

Encontrado: C 57.28 %; H 4.01 %; N 1.82 %.

RMN de 1H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.47-8.40 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.00-7.89 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.80-7.76 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.59-7.48 (m, 8H, 2CH qui-C₆H₄ 6CH PPh₃), 7.36-7.26 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.23-7.14 (m, 3H, 3CH PPh₃), 7.13-7.04 (m, 7H, CH qui-C₆H₄ 6CH PPh₃), 6.87-6.79 (m, 1H, qui-C₆H₄), 5.12 (s, 1H, CH acac), 2.11 y 1.47 (ambos s, 3H cada uno, CH₃ acac).

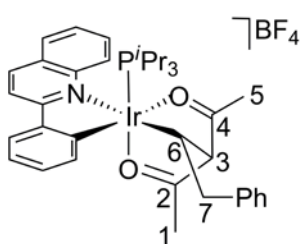
RMN de ^{13}C { 1H } + **HMBC** + **HSQC** (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 185.0 (d, $^3J_{C-P} = 1.6$, Cq acac), 185.0 (s, Cq acac), 170.4 (s, Cq qui-C₆H₄), 148.3 (s, Cq qui-C₆H₄), 148.1 (s, Cq qui-C₆H₄), 144.2 (d, $^2J_{C-P} = 9.6$, Cq IrC qui-C₆H₄), 139.2 (s, CH qui-C₆H₄), 138.9 (s, CH qui-C₆H₄), 134.7 (d, $^3J_{C-P} = 9.2$, CH PPh₃), 131.4 (d, $^1J_{C-P} = 59.6$, Cq PPh₃),

130.4 (s, CH qui-C₆H₄), 130.2 (d, ⁵J_{C-P} = 2.6, CH PPh₃), 129.0 (s, CH qui-C₆H₄), 128.3 (s, CH qui-C₆H₄), 127.6 (d, ⁴J_{C-P} = 10.5, CH Ph), 127.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 126.8 (s, CH qui-C₆H₄), 126.4 (s, CH qui-C₆H₄), 125.8 (s, CH qui-C₆H₄), 123.0 (s, CH qui-C₆H₄), 117.7 (s, CH qui-C₆H₄) 100.5 (s, CH acac), 28.9 (s, CH₃ acac), 28.0 (d, ⁴J_{C-P} = 6.8 CH₃ acac).

RMN de ³¹P {¹H} (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -28.0 (s).

Preparación de [Ir{κ²-N,C-(qui-C₆H₄)}{κ³-O,O,C-(acac-C₂H₂Ph)}(P^tPr₃)]BF₄

(43).



Una disolución roja del complejo **36** (251 mg, 0.34 mmol) en diclorometano (5 mL) torna a color marrón rojizo con la adición de HBF₄ (51 μL, 0.37 mmol). La disolución se agita durante 30 minutos y se concentra a vacío hasta ≈ 0.5 mL. Tras añadir Et₂O

(3 mL) precipita un sólido naranja. El sólido se lava con Et₂O (3x3 mL). Rendimiento: 224.3 mg (80 %).

Análisis elemental para C₃₇H₄₆BF₄IrNO₂P:

Calculado: C 52.48 %; H 5.48 %; N 1.65 %.

Encontrado: C 52.82 %; H 5.49 %; N 1.65 %.

RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.84-8.74 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.49-8.40 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.33-8.23 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.08-7.90 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.90-7.80 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.71-7.60 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.60-7.54 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.45-7.12 (m, 5H, 2CH qui-C₆H₄, 3CH Ph), 7.12-7.00 (m, 2H, CH Ph), 4.36 (s, 1H, H³), 4.18 (dd, ³J_{H-H} = 13.8, ³J_{H-H} = 4.1 1H, H⁶), 3.64 (dd, ²J_{H-H} =

13.8, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ 1H, H⁷), 2.75-2.55 (m, 3H, PCH), 2.59 (s, 3H, H⁵), 2.28 (s, 3H, H¹), 2.12 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$, $^3J_{\text{H-H}} = 13.8$, 1H, H⁷), 1.2-1.0 (m, 18H, PCH(CH₃)₂).

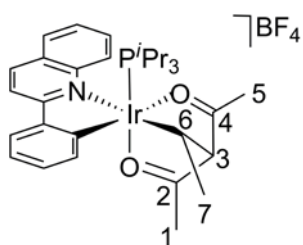
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 223.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.8$, C²), 219.1 (s, C⁴), 166.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 149.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 148.9 (s, Cq qui-C₆H₄), 140.4 (s, Cq Ph), 140.3 (s, CH qui-C₆H₄), 139.4 (s, CH qui-C₆H₄), 132.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.6$, IrC qui-C₆H₄), 131.9 (s, CH qui-C₆H₄), 130.2 (s, CH qui-C₆H₄), 126.7 (s, CH Ph), 129.4 (s, CH qui-C₆H₄), 128.7 (s, Cq qui-C₆H₄), 127.7 (s, CH qui-C₆H₄), 127.5 (s, CH qui-C₆H₄), 127.3 (s, CH Ph), 127.0 (s, CH qui-C₆H₄), 124.5 (s, CH qui-C₆H₄), 118.4 (s, CH qui-C₆H₄), 86.4 (s, C³), 42.8 (s, C⁷), 34.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.9$, IrCH, C⁶), 31.3 (s, C⁵), 31.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 3.0$, C¹), 26.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 32.5$, PCH), 19.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.1$, PCH(CH₃)₂), 19.4 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -2.5 (s).

RMN de ^{19}F NMR $\{^1\text{H}\}$ (282.33 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -152.2 (s)

Preparación de $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{-N,C-(qui-C}_6\text{H}_4)\}\{\kappa^3\text{-O,O,C-(acac-C}_2\text{H}_3)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$

(44).



Una disolución roja del complejo **37** (400 mg, 0.59 mmol) en diclorometano (10 mL) torna marrón amarillenta con la adición de HBF₄ (88 μL , 0.64 mmol). La disolución se agita durante 30 minutos y se concentra a vacío hasta aproximadamente ≈ 0.5

mL. Tras añadir Et₂O (4 mL) precipita un sólido amarillo. El sólido amarillo se lava con Et₂O (3x3 mL). Rendimiento: 426.3 mg (93 %).

Análisis elemental para C₃₁H₄₂BF₄IrNO₂P:

Calculado: C, 48.31 %; H, 5.49 %; N, 1.82 %.

Encontrado: C, 48.68 %; H, 5.86 %; N, 1.94 %.

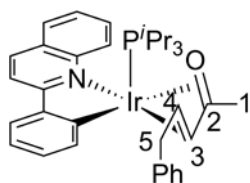
RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 8.91-8.82 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.49-8.39 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.31-8.23 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 8.04-7.94 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 7.92-7.80 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.71-7.61 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.58-7.49 (m, 1H, CH qui- C_6H_4), 7.28-7.13 (m, 2H, CH qui- C_6H_4), 4.82 (s, 1H, H^3), 3.97 (q, $^3J_{\text{H-P}} = 7.5$, 1H, H^6), 2.77 (s, 3H, H^5), 2.34 (s, 3H, H^1), 2.67-2.48 (m, 3H, PCH), 1.11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 3H, H^7), 1.06 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.3$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 14.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 9H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ + HMBC + HSQC (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 224.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 3.0$, C^2), 219.2 (s, C^4), 166.2 (s, Cq qui- C_6H_4), 149.0 (s, Cq qui- C_6H_4), 148.8 (s, Cq qui- C_6H_4), 140.1 (s, CH qui- C_6H_4), 139.6 (s, CH qui- C_6H_4), 133.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.6$, IrC qui- C_6H_4), 131.8 (s, CH qui- C_6H_4), 130.1 (s, CH qui- C_6H_4), 129.3 (s, CH qui- C_6H_4), 128.7 (s, Cq qui- C_6H_4), 127.8 (s, CH qui- C_6H_4), 127.4 (s, CH qui- C_6H_4), 126.7 (s, CH qui- C_6H_4), 124.4 (s, CH qui- C_6H_4), 118.4 (s, CH qui- C_6H_4), 91.4 (s, C^3), 31.4 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2.8$, C^1), 31.1 (s, C^5), 28.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 6.1$, IrCH, C^6), 26.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 32.5$ PCH), 23.2 (s, C^7), 19.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.3$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.3 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -2.3 (s).

RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.33 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -152.3 (s).

Preparación de Ir{ κ^2 -N,C-(quin-C₆H₄)}{ η^4 -CH(Ph)CHC(Me)O}(P^tPr₃) (45).



A una disolución de KOH en MeOH (4.2 mL, 1.09 M) se le añade acetilacetona (112 μ L, 1.09 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y a continuación se añade a una suspensión amarilla del complejo **43** (301.4 mg, 0.36 mmol) en THF (6 mL). La mezcla resultante evoluciona a una disolución marrón rojiza que se agita durante 30 minutos. La disolución se concentra a vacío hasta sequedad y se añade tolueno (15 mL). La disolución roja resultante se extrae y concentra hasta sequedad. El residuo rojizo resultante se lava con pentano frío (3x2 mL) dando un sólido naranja. Rendimiento: 169.0 mg (57 %).

Análisis elemental para C₃₅H₄₃IrNOP:

Calculado: C, 58.64 %; H, 6.05 %; N, 1.95 %.

Encontrado: C, 58.34 %; H, 5.77 %; N, 1.97 %.

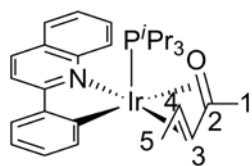
RMN de ¹H (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 9.67-9.57 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.04-7.94 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.88-7.82 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.81-7.74 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.66-7.55 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.54-7.45 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.36-7.14 (m, 7H, 2CH qui-C₆H₄ 5CH Ph), 4.09 (t, ²J_{P-H} = 5.4, ²J_{H-H} = 5.4, 1H, H³), 3.54 (d, ²J_{P-H} = 10.8, 1H, H⁵), 3.34-3.22 (m, 2H, H⁵ y H⁴), 2.64 (qd, ²J_{P-H} = 14.4, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, PCH), 1.51 (d, ³J_{H-H} = 3.1, 3H, H¹), 1.09 (dd, ³J_{H-P} = 13.1, ³J_{H-H} = 7.2, 9H PCH(CH₃)₂), 1.01 (dd, ³J_{H-P} = 13.1, ³J_{H-H} = 7.2, 9H PCH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} + HMBC + HSQC (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 166.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 151.4 (s, C²), 150.6 (s, Cq qui-C₆H₄), 145.6 (d, ²J_{C-P} = 6.6, IrC qui-C₆H₄), 145.4 (s, Cq qui-C₆H₄), 144.3 (s, Cq Ph), 139.0 (s, CH qui-C₆H₄), 135.8 (s, CH qui-C₆H₄), 131.4 (s, CH qui-C₆H₄), 129.6 (s, CH qui-C₆H₄), 128.7 (s, CH Ph), 128.7 (s, CH Ph),

128.5 (s, CH qui-C₆H₄), 128.5 (Cq qui-C₆H₄, asignado indirectamente mediante HSQC), 127.8 (s, CH qui-C₆H₄), 126.3 (s, CH qui-C₆H₄), 126.1 (s, CH qui-C₆H₄), 125.8 (s, CH Ph), 120.3 (s, CH qui-C₆H₄), 117.0 (s, CH qui-C₆H₄), 71.5 (d, ²J_{P-C} = 7.4, C³), 40.5 (s, C⁵), 27.8 (C⁴, asignado indirectamente mediante HSQC), 27.6 (d, ¹J_{C-P} = 23.9 PCH), 19.5 (s, PCH(CH₃)₂), 19.3 (s, PCH(CH₃)₂), 19.3 (C¹, asignado indirectamente mediante HSQC).

RMN de ³¹P {¹H} (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): 11.7 (s).

Preparación de Ir{κ²-N,C-(quin-C₆H₄)}{η⁴-CH₂CHC(Me)O}(PⁱPr₃) (**46**).



A una disolución de KOH en MeOH (2.26 mL, 0.584 M) se le añade acetilacetona (60 μL, 0.584 mmol). La disolución se agita durante 10 minutos y entonces se añade a una suspensión amarilla del complejo **44** (150 mg, 0.34 mmol) en THF (3 mL). La mezcla resultante evoluciona hasta una disolución marrón rojiza y se agita durante 30 minutos. La disolución se concentra a vacío hasta sequedad y se le añade tolueno (10 mL). La disolución roja resultante se extrae y concentra hasta sequedad. El residuo rojo se lava con pentano frío (3x1 mL) dando un sólido naranja. Rendimiento: 89.0 mg (61 %).

Análisis elemental para C₃₅H₄₃IrNOP:

Calculado: C, 54.35 %; H, 6.13 %; N, 2.19 %.

Encontrado: C, 54.32 %; H, 5.99 %; N, 2.28 %.

RMN de ¹H (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 9.76-9.63 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 8.02-7.88 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.88-7.74 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 7.69-7.57 (m, 2H, CH qui-

C₆H₄), 7.57-7.49 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.31-7.22 (m, 1H, CH qui-C₆H₄), 7.22-7.11 (m, 2H, CH qui-C₆H₄), 3.96 (dd, ³J_{H-H} = 5.7, ³J_{H-P} = 5.7, 1H, H³), 3.11-3.00 (m, 1H, H⁴), 2.59 (qd, ²J_{H-P} = 14.8, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, PCH), 1.67 (d, ³J_{H-H} = 6.5, 3H, H⁵), 1.63 (d, ³J_{H-P} = 2.7, 3H, H¹), 1.07 (dd, ³J_{H-P} = 12.7, ³J_{H-H} = 7.2, 9H PCH(CH₃)₂), 0.99 (dd, ³J_{H-P} = 13.0, ³J_{H-H} = 7.2, 9H PCH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} + HMBC + HSQC (100.61 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 166.2 (s, Cq qui-C₆H₄), 150.6 (s, Cq qui-C₆H₄), 150.1 (s, C²), 146.0 (d, ²J_{C-P} = 6.6, IrC qui-C₆H₄), 145.3 (s, CH qui-C₆H₄), 138.3 (s, CH qui-C₆H₄), 135.7 (s, CH qui-C₆H₄), 131.4 (s, CH qui-C₆H₄), 129.4 (s, CH qui-C₆H₄), 128.4 (s, CH qui-C₆H₄), 127.9 (s, CH qui-C₆H₄), 126.2 (s, CH qui-C₆H₄), 126.1 (s, CH qui-C₆H₄), 120.1 (s, CH qui-C₆H₄), 117.0 (s, CH qui-C₆H₄), 73.3 (d, ²J_{P-C} = 7.1, C³), 27.6 (d, ¹J_{C-P} = 23.8, PCH), 20.6 (d, ²J_{C-P} = 2.2, C⁴), 19.4 (s, PCH(CH₃)₂), 19.2 (s, PCH(CH₃)₂), 19.2 (C¹, asignado indirectamente mediante HSQC), 17.9 (s, C₅).

RMN de ³¹P {¹H} (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K): 12.6 (s).

E.6 Determinación de los valores de pK_a de los complejos **5**, **6** y **7**.

Tres tubos de RMN se llenan con disoluciones 0.036 M de **5**, **6** y **7** en (CH₃)₂CO (0.5 mL), respectivamente. La evolución de estas disoluciones se sigue por espectroscopía de RMN de ³¹P{¹H}. Los valores de pK_a se determinan midiendo la aparición de **2-4** y la desaparición de **5-7** mediante experimentos de fósforo integrables hasta que se alcanza el equilibrio (En este caso tras 30 horas a temperatura ambiente en los tres casos). Las concentraciones en el equilibrio son 3.27×10⁻² / 3.27×10⁻³ mol·L⁻¹ (**5** / **2** y **6** / **3**) y 3.36×10⁻² / 2.26×10⁻³ mol·L⁻¹ (**7** / **4**).

REFERENCIAS

- (1) (a) Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879-5918. (b) Partyka, D. V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1529-1595. (c) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315-1345. (d) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147-1169.
- (2) (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770-8847. (b) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779.
- (3) Morris, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8588-8654.
- (4) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- (5) (a) Ros, A.; Fernandez, R.; Lassaletta, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229-3243. (b) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.
- (6) St. John A., G. K. I., Heinekey D.M. en *Top. Organometal. Chem.*; van Koten, G., Milstein, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 40, p 271-287.
- (7) Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2-24.
- (8) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.
- (9) Huang, L.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Heydt, H.; Gooßen, L. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596-2697.
- (10) van der Vlugt, J. I. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302-2322.
- (11) (a) Piers, W. E. *Organometallics* **2011**, *30*, 13-16. (b) Ozerov, O. V. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83-88.
- (12) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12321-12329.
- (13) Kubas, G. J. en *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*; Kluwer Academic, New York, 2000.
- (14) (a) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071. (b) Gutsulyak, D. V.; Vyboishchikov, S. F.; Nikonov, G. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950-5951. (c) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237. (d) Freeman, S. T. N.; Lemke, F. R.; Brammer, L. *Organometallics* **2002**, *21*, 2030-2032.
- (15) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- (16) Perutz, R. N.; Sylviane, S.-E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578-2592.
- (17) (a) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *P Natl Acad Sci USA* **2007**, *104*, 6908-6914. (b) Lawes, D. J.; Geftakis, S.; Ball, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4134-4135. (c) Hall, C.; Perutz, R. N. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125-3146.
- (18) Harvey, B. G.; Ernst, R. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1205-1226.
- (19) Waterman, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 7249-7263.
- (20) Cummins, C. C.; Baxter, S. M.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731-8733.
- (21) Walsh, P. J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729-8731.
- (22) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749-823.
- (23) Thanh, T.; Olafs, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11677-11679.

- (24) Friedel, J. M. C., C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci* **1877**, *84*.
- (25) Jones, W. D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4475-4484.
- (26) Belt, S. T.; Dong, L.; Duckett, S. B.; Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 266-269.
- (27) Churchill, D. G.; Janak, K. E.; Wittenberg, J. S.; Parkin, G. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1403-1420.
- (28) Nadine, K.; N., H. M.; Joanna, W.-D.; Frank, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236-10254.
- (29) (a) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 995-1023. (b) Martin, A.; Gerard, v. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- (30) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638-655.
- (31) Parthasarathy, G.; Chien-Hong, C. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 824-838.
- (32) Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature* **1993**, *366*, 529-531.
- (33) Shi, G.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1419-1442.
- (34) (a) Padala, K.; Jeganmohan, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4092-4097. (b) Zhu, C.; Wang, R.; Falck, J. R. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1502-1514. (c) Lutz, A.; V., L. A.; Nora, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6379-6382. (d) Ackermann, L.; Lygin, A. V.; Hofmann, N. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6503-6506. (e) Lei, G.; Yanyu, C.; Rong, Z.; QiuJun, P.; Lanting, X.; Xianhua, P. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 289-292.
- (35) (a) Luo, C.-Z.; Gandeepan, P.; Jayakumar, J.; Parthasarathy, K.; Chang, Y.-W.; Cheng, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14181-14186. (b) Li, X.; Zhao, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8530-8536. (c) Kim, M.; Kwak, J.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8935-8939.
- (36) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. *Organometallics* **2015**, *34*, 4908-4921.
- (37) Zhang, X.; Kanzelberger, M.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13192-13193.
- (38) Pfeffer, M. *Pure Appl Chem* **1992**, *64*, 335-342.
- (39) (a) Kurzeev, S. A.; Vilesov, A. S.; Fedorova, T. V.; Stepanova, E. V.; Koroleva, O. V.; Bukh, C.; Bjerrum, M. J.; Kurnikov, I. V.; Ryabov, A. D. *Biochemistry-Ur* **2009**, *48*, 4519-4527. (b) Dyson, P. J.; Sava, G. *Dalton Trans.* **2006**, 1929-1933. (c) Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529-6532. (d) Kay, S.; Ralph, B.; Wolfgang, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1634-1654.
- (40) (a) Zhao, Q.; Cao, T.; Li, F.; Li, X.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 2077-2081. (b) Martin, A.; Gerard, v. K. *Adv Mater* **1999**, *11*, 171-174.

- (41) Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv Mater* **2005**, *17*, 1109-1121.
- (42) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- (43) (a) Frenking, G.; Solà, M.; Vyboishchikov, S. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178-6204. (b) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883. (c) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703. (d) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- (44) (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309. (b) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246. (c) Nolan, S. P. en *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006. (d) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813. (e) Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440-1449. (f) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676. (g) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742. (h) Nasr, A.; Winkler, A.; Tamm, M. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 68-124.
- (45) (a) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273. (b) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610-641. (c) Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1700-1716. (d) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892. (e) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677-3707. (f) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478. (g) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- (46) (a) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903-1912. (b) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551-3574.
- (47) (a) Penny A. Chaloner; Miguel A. Esteruelas; Ferenc Joó; Oro, L. A. en *Homogeneous Hydrogenation*; Springer Netherlands 1994. (b) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588.
- (48) Council, N. R.; Engineering, N. A. o. en *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*; The National Academies Press 2004.
- (49) (a) Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284. (b) Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205. (c) Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394. (d) Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2648-2653. (e) Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33-49.
- (50) (a) Paul, A.; Musgrave, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153-8156. (b) Marziale, A. N.; Friedrich, A.; Klopsch, I.; Drees, M.; Celinski, V. R.; Schmedt auf der Günne, J.; Schneider, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342-13355. (c) Waterman, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641. (d) Butera, V.; Russo, N.; Sicilia, E. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1104-1113.

(51) (a) Giunta, D.; Hölscher, M.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Wirtz, C.; Leitner, W. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139-1145. (b) Chatwin, S. L.; Davidson, M. G.; Doherty, C.; Donald, S. M.; Jazzar, R. F. R.; Macgregor, S. A.; McIntyre, G. J.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2006**, *25*, 99-110. (c) Burling, S.; Häller, L. J. L.; Mas-Marzá, E.; Moreno, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10912-10923. (d) Dobereiner, G. E.; Nova, A.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Miller, S. J.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7547-7562. (e) Schultz, K. M.; Goldberg, K. I.; Gusev, D. G.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1429-1437.

(52) (a) Nielsen, D. J.; Magill, A. M.; Yates, B. F.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Chem. Commun.* **2002**, 2500-2501. (b) Clement, N. D.; Cavell, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3845-3847. (c) Bacciu, D.; Cavell, K. J.; Fallis, I. A.; Ooi, L.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282-5284. (d) Graham, D. C.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *Dalton Trans.* **2005**, 1093-1100. (e) Graham, D. C.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *Dalton Trans.* **2006**, 1768-1775.

(53) Kubas, G. J. en *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes; Structure, Theory and Reactivity*; Kluwer: New York 2001.

(54) (a) Webster, C. E.; Gross, C. L.; Young, D. M.; Girolami, G. S.; Schultz, A. J.; Hall, M. B.; Eckert, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15091-15101. (b) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2677-2686.

(55) (a) Goff, S. E. J.; Nolan, T. F.; George, M. W.; Poliakoff, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2730-2737. (b) Gusev, D. G.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 1001-1007. (c) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 4498-4509. (d) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Moncho, S.; Ujaque, G.; Lledós, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6035-6057.

(56) (a) Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonneviot, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032-4037. (b) Arliguie, T.; Chaudret, B.; Morris, R. H.; Sella, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 598-599. (c) Moreno, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Rodriguez-Fernandez, A.; Jalon, F.; Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2635-2636. (d) Moreno, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Rodriguez, A.; Jalon, F.; Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7441-7451. (e) Smith, K.-T.; Tilset, M.; Kuhlman, R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9473-9480. (f) Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180, Part 1*, 381-407. (g) Abdur-Rashid, K.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 1652-1660. (h) Borowski, A. F.; Donnadiou, B.; Daran, J.-C.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Chem. Commun.* **2000**, 543-544. (i) Wang, X.; Andrews, L. J. *Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 570-578. (j) Grellier, M.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Mason, S.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592-17593. (k) Ingleson, M. J.; Brayshaw, S. K.; Mahon, M. F.; Ruggiero, G. D.; Weller, A. S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3162-3171.

- (l) Namura, K.; Kakuta, S.; Suzuki, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4305-4311. (m) Shima, T.; Namura, K.; Kameo, H.; Kakuta, S.; Suzuki, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 337-346.
- (57) (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1340-1348. (b) Esteruelas, M. A.; Forcén, E.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 6188-6192. (c) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612-11613. (d) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 4606-4609. (e) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 3700-3709. (f) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3844-3852. (g) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522-9528. (h) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975-5984. (i) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820-1833.
- (58) (a) Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oñate, E.; Tomàs, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 442-452. (b) Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 2635-2638. (c) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 3627-3639. (d) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5140-5152. (e) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Herrera, A.; Martín-Ortiz, M.; Martínez-Álvarez, R.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A.; Valencia, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 976-986. (f) Crespo, O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328-5330. (g) Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Molina, P.; Oliván, M.; Oton, F.; Sierra, M. A.; Valencia, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3597-3608.
- (59) (a) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556-6563. (b) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 445-450. (c) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658-1667.
- (60) Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. *Organometallics* **2014**, *33*, 5582-5596.
- (61) Webb, J. R.; Bolaño, T.; Gunnoe, T. B. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37-49.
- (62) (a) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 795-798. (b) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3240-3247. (c) Bolaño, T.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4517-4523. (d) Buil, M. L.; Cadierno, V.; Esteruelas, M. A.; Gimeno, J.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 6861-6867. (e) Buil, M. a. L.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Izquierdo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 2744-

2752. (f) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 2689-2692.

(63) (a) Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **2000**, *19*, 275-284. (b) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 4875-4886. (c) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 414-425. (d) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 5989-6000. (e) Cerón-Camacho, R.; Morales-Morales, D.; Hernandez, S.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4988-4995.

(64) (a) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **1998**, *17*, 4065-4076. (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 2491-2503. (c) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2472-2485. (d) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 3008-3015.

(65) (a) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 1428-1438. (b) Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J. J. *Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7496-7504.

(66) McClelland, R. A.; Reynolds, W. F. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 718-725.

(67) Petrucci, R.; Herring, F.; Madera, J. en *General chemistry: Principles and modern applications*, 10th Ed; Pearson Education: Canada 2011.

(68) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. en *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science 2005.

(69) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187-191.

(70) (a) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932. (b) Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526. (c) Cho, S. H.; Kim, J. Y.; Kwak, J.; Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068-5083.

(71) (a) Rouquet, G.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726-11743. (b) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Murai, S. *Synlett* **2014**, *25*, 2390-2414.

(72) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576-623.

(73) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.

(74) (a) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. *Organometallics* **2015**, *34*, 778-789. (b) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902-3908.

(75) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9106-9110.

(76) (a) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992-8003. (b) Tsuchiya, K.; Yagai, S.;

- Kitamura, A.; Karatsu, T.; Endo, K.; Mizukami, J.; Akiyama, S.; Yabe, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 926-933. (c) Xia, C.; Tsai, J.-Y.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Gómez, R.; Oliván, M.; Oñate, E., Patent appl. US201313950591, 2013.
- (77) Crabtree, R. H.; Mingos, D. M. P. en *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Eds.; Elsevier: Oxford 2007.
- (78) (a) Lewis, D. L.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2697-2702. (b) Brant, P.; Cotton, F. A.; Sekutowski, J. C.; Wood, T. E.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6588-6593. (c) LaRue, W. A.; Anh Thu, L.; San Filippo, J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 315-320. (d) Szalda, D. J.; Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3851-3857. (e) Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1682-1684. (f) Dewan, J. C.; Mialki, W. S.; Walton, R. A.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 133-136. (g) Barybin, M. V.; Brennessel, W. W.; Kucera, B. E.; Minyaev, M. E.; Sussman, V. J.; Young, V. G.; Ellis, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1141-1150. (h) Minyaev, M. E.; Ellis, J. E. *Acta Crystallographica Section E* **2015**, *71*, 431-434.
- (79) (a) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199-6213. (b) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998-11006.
- (80) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 4343-4346.
- (81) Newman, C. P.; Clarkson, G. J.; Rourke, J. P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4962-4968.
- (82) Hudson, Z. M.; Blight, B. A.; Wang, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1700-1703.
- (83) Buil, M. a. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 547-550.
- (84) Atwood, J. D. en *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism*; VCH; New York: 1997.
- (85) (a) Le Lagadec, R.; Rubio, L.; Alexandrova, L.; Toscano, R. A.; Ivanova, E. V.; Meškys, R.; Laurinavičius, V.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4820-4832. (b) Bernet, L.; Lalrempuia, R.; Ghattas, W.; Mueller-Bunz, H.; Vigara, L.; Llobet, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8058-8060. (c) Schweinfurth, D.; Das, H. S.; Weisser, F.; Bubrin, D.; Sarkar, B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1150-1159. (d) Nussbaum, M.; Schuster, O.; Albrecht, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17517-17527. (e) Delgado-Rebollo, M.; Canseco-Gonzalez, D.; Hollering, M.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4462-4473.
- (86) (a) Freedman, D. A.; Magneson, D. J.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2617-2624. (b) Freedman, D. A.; Gill, T. P.; Blough, A. M.; Koefod, R. S.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 95-102. (c) Hafner, A.; Mühlebach, A.; van der Schaaf, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121-2124. (d) Wang, R.; Eberspacher, T. A.; Hasegawa, T.; Day, V.; Ware, D. C.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 593-600. (e) Batuecas, M.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 2166-2175.

- (87) (a) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2129-2132. (b) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 3082-3084.
- (88) (a) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534. (b) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896. (c) Yang, F.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4805-4809. (d) Gamez, P.; Mooibroek, T. J.; Teat, S. J.; Reedijk, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 435-444. (e) Grimme, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430-3434. (f) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201. (g) Zhang, F.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2442-2449.
- (89) Trujillo, C.; Sánchez-Sanz, G. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 395-405.
- (90) (a) Wong, C.-Y.; Lai, L.-M.; Pat, P.-K.; Chung, L.-H. *Organometallics* **2010**, *29*, 2533-2539. (b) Chung, L.-H.; Chan, S.-C.; Lee, W.-C.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8693-8703. (c) Chung, L.-H.; Cho, K.-S.; England, J.; Chan, S.-C.; Wieghardt, K.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9885-9896.
- (91) en Las emisiones a temperatura ambiente son extremadamente débiles, debido a una eficiente disipación energética a consecuencia del incremento de las vibraciones moleculares.
- (92) (a) Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970-7977. (b) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143-203. (c) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. *Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099. (d) Wong, W. Y.; Ho, C. L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1709-1758. (e) You, Y.; Park, S. Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1267-1282. (f) Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *28*, 113-142. (g) Powell, B. J. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 46-79. (h) Zannoni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14559-14573. (i) Kapturkiewicz, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 7013-7033. (j) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 154-169.
- (93) Yang, X.; Xu, X.; Dang, J.-s.; Zhou, G.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1720-1727.
- (94) (a) Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016. (b) Flamigni, L.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857-871. (c) Tinker, L. L.; Bernhard, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507-10511. (d) Chen, J.-L.; Wu, Y.-H.; He, L.-H.; Wen, H.-R.; Liao, J.; Hong, R. *Organometallics* **2010**, *29*, 2882-2891.
- (95) (a) Feldman, J.; Vo, G. D.; McLaren, C. D.; Gehret, T. C.; Park, K.-H.; Meth, J. S.; Marshall, W. J.; Buriak, J.; Bryman, L. M.; Dobbs, K. D.; Scholz, T. H.; Zane, S. G. *Organometallics* **2015**, *34*, 3665-3669. (b) Hisamatsu, Y.; Shibuya, A.; Suzuki, N.; Suzuki, T.; Abe, R.; Aoki, S. *Bioconjugate Chem.* **2015**, *26*, 857-879. (c) Kando, A.; Hisamatsu, Y.; Ohwada, H.; Itoh, T.; Moromizato, S.; Kohno, M.; Aoki, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5342-5357.

- (96) (a) Monti, F.; La Placa, M. G. I.; Armaroli, N.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Kessler, F. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3031-3042. (b) Connell, T. U.; White, J. M.; Smith, T. A.; Donnelly, P. S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2776-2790. (c) Ponce, J.; Aragó, J.; Vayá, I.; Magenti, J. G.; Tatay, S.; Ortí, E.; Coronado, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1851-1859. (d) Sarma, M.; Chatterjee, T.; Bodapati, R.; Krishnakanth, K. N.; Hamad, S.; Venugopal Rao, S.; Das, S. K. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3530-3540. (e) Zhao, K.-Y.; Shan, G.-G.; Fu, Q.; Su, Z.-M. *Organometallics* **2016**, *35*, 3996-4001.
- (97) (a) Ma, D.; Zhang, C.; Qiu, Y.; Duan, L. *Org. Electron.* **2016**, *39*, 16-24. (b) Suhr, K. J.; Bastatas, L. D.; Shen, Y.; Mitchell, L. A.; Frazier, G. A.; Taylor, D. W.; Slinker, J. D.; Holliday, B. J. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17807-17823. (c) Zhang, F.; Li, W.; Wei, D.; Dong, X.; Li, S.; Li, Z.; Zhang, F.; Wei, X.; Wei, B.; Cao, G.; Zhai, B. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, *453*, 115-121.
- (98) (a) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178-8211. (b) Hu, T.; He, L.; Duan, L.; Qiu, Y. *J Mater Chem* **2012**, *22*, 4206-4215.
- (99) (a) Duan, T.; Chang, T.-K.; Chi, Y.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Hung, W.-Y.; Chen, C.-H.; Lee, G.-H. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14613-14624. (b) Kuei, C.-Y.; Tsai, W.-L.; Tong, B.; Jiao, M.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. *Adv Mater* **2016**, *28*, 2795-2800. (c) Umamahesh, B.; Karthikeyan, N. S.; Sathiyarayanan, K. I.; Malicka, J. M.; Cocchi, M. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10053-10060.
- (100) (a) Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513-6515. (b) Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8685-8699. (c) Lin, J.; Chau, N.-Y.; Liao, J.-L.; Wong, W.-Y.; Lu, C.-Y.; Sie, Z.-T.; Chang, C.-H.; Fox, M. A.; Low, P. J.; Lee, G.-H.; Chi, Y. *Organometallics* **2016**, *35*, 1813-1824.
- (101) (a) Obara, S.; Itabashi, M.; Okuda, F.; Tamaki, S.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Nozaki, K.; Haga, M.-a. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8907-8921. (b) Brulatti, P.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3813-3826. (c) Gildea, L. F.; Batsanov, A. S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10388-10393.
- (102) (a) Stringer, B. D.; Quan, L. M.; Barnard, P. J.; Wilson, D. J. D.; Hogan, C. F. *Organometallics* **2014**, *33*, 4860-4872. (b) Kim, T.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *Organometallics* **2015**, *34*, 3455-3458. (c) Lee, Y. H.; Park, J.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8018-8021. (d) 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. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 161-173. (e) Nguyen, V. H.; Khoo, R. S.; Yip, J. H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2264-2277. (f) Radwan, Y. K.; Maity, A.; Teets, T. S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122-7131. (g) Zhou, Y.; Gao, H.; Wang, X.; Qi, H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1446-1453. (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. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15758-15765. (i) Kumar, S.; Hisamatsu, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani,

O.; Aoki, S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3829-3843. (j) Lee, H. J.; Ha, Y. *Polym. Bull* **2016**, *73*, 2501-2509. (k) Shang, X.; Han, D.; Zhang, H.; Zhou, L.; Zhang, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1541-1547. (l) 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. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3324-3331.

(103) (a) Edkins, R. M.; Wriglesworth, A.; Fucke, K.; Bettington, S. L.; Beeby, A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9672-9678. (b) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 215-224. (c) Xu, X.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, C.; Wong, W.-Y. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 252-262.

(104) (a) Shen, X.; Hu, X.-H.; Wang, F.-L.; Sun, F.; Yang, Y.-Q.; Xu, Y.; Chen, S.; Zhu, D.-R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1096-1099. (b) Chen, Z.-Q.; Shen, X.; Xu, J.-X.; Zou, H.; Wang, X.; Xu, Y.; Zhu, D.-R. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 152-156. (c) Shang, X.; Han, D.; Zhou, L.; Wan, N.; Zhang, G. *Polyhedron* **2015**, *98*, 196-202. (d) Sanner, R. D.; Cherepy, N. J.; Young Jr, V. G. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, *440*, 165-171.

(105) (a) Eum, M.-S.; Chin, C. S.; Kim, S. y.; Kim, C.; Kang, S. K.; Hur, N. H.; Seo, J. H.; Kim, G. Y.; Kim, Y. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6289-6295. (b) Alam, P.; Karanam, M.; Roy Choudhury, A.; Rahaman Laskar, I. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9276-9279.

(106) 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. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10811-10821.

(107) (a) Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713-1727. (b) Urinda, S.; Das, G.; Pramanik, A.; Sarkar, P. *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, *96-97*, 100-106. (c) Urinda, S.; Das, G.; Pramanik, A.; Sarkar, P. *Comp. Theor. Chem* **2016**, *1092*, 32-40.

(108) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lledós, A.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1898-1910.

(109) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. *Organometallics* **2016**, *35*, 3981-3995.

(110) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. *Organometallics* **2017**, *36*, 699-707.

(111) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 2276-2284.

(112) Wiedner, E. S.; Chambers, M. B.; Pitman, C. L.; Bullock, R. M.; Miller, A. J. M.; Appel, A. M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8655-8692.

(113) (a) Werner, H.; Hohn, A.; Schulz, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777-781. (b) Ghosh, R.; Zhang, X.; Achord, P.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**,

- 129, 853-866. (c) Sola, E.; García-Camprubí, A.; Andrés, J. L.; Martín, M.; Plou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9111-9121.
- (114) Lin, C.-H.; Chiu, Y.-C.; Chi, Y.; Tao, Y.-T.; Liao, L.-S.; Tseng, M.-R.; Lee, G.-H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4349-4355.
- (115) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704-1711.
- (116) Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
- (117) Rybtchinski, B.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 870-883.
- (118) (a) Perthuisot, C.; Edelbach, B. L.; Zubris, D. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2016-2023. (b) Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843-2853. (c) Iverson, C. N.; Jones, W. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 5745-5750. (d) Webster, C. E.; Hall, M. B. *Organometallics* **2001**, *20*, 5606-5613. (e) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Mozo, S.; Oñate, E.; Saya, L. a. *Organometallics* **2013**, *32*, 4851-4861. (f) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781-16785.
- (119) (a) Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1324-1331. (b) Crabtree, R. H.; Dion, R. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1260-1261. (c) Crabtree, R. H.; Dion, R. P.; Gibboni, D. J.; McGrath, D. V.; Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222-7227.
- (120) (a) Suggs, J. W.; Jun, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054-3056. (b) Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064-9077. (c) Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4295-4300.
- (121) (a) Müller, C.; Iverson, C. N.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9718-9719. (b) Gunay, A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8729-8735. (c) Gunay, A.; Müller, C.; Lachicotte, R. J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 6524-6530.
- (122) Grochowski, M. R.; Morris, J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5604-5610.
- (123) Evans, M. E.; Li, T.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16278-16284.
- (124) (a) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547-9555. (b) Schaub, T.; Doring, C.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002. (c) Swartz, B. D.; Reinartz, N. M.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8548-8554. (d) Li, T.; García, J. J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2010**, *29*, 2430-2445.
- (125) Swartz, B. D.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 1523-1529.

- (126) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808-9813.
- (127) (a) Aromí, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 964-989. (b) Fan, C.; Yang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6439-6469. (c) Kljun, J.; Turel, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1655-1666.
- (128) (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 3584-3613. (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795-840.
- (129) (a) Barlex, D. M.; Evans, J. A.; Kemmet, R. D. W.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc. D* **1971**, 331b-332. (b) Russell, D. R.; Tucker, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1749-1752. (c) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. *Organometallics* **1996**, *15*, 823-834.
- (130) García-Yebra, C.; Janssen, J. P.; Rominger, F.; Helmchen, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 5459-5470.
- (131) Morales-Ceron, J. P.; Salazar-Pereda, V.; Mendoza-Espinosa, D.; Alvarado-Rodriguez, J. G.; Cruz-Borbolla, J.; Andrade-Lopez, N.; Vasquez-Perez, J. M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13881-13889.
- (132) Bernal, M. J.; Torres, O.; Martín, M.; Sola, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19008-19015.
- (133) Marko, J.; Damjan, S.; Zdenko, C. *Current Organic Synthesis* **2012**, *9*, 488-512.
- (134) Lee, S. Y.; Feng, S.; Chan, K. S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3522-3527.
- (135) (a) Jia, G.; Meek, D. W.; Gallucci, J. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 2549-2555. (b) Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; Lopez, A. M.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Schluenken, C.; Valero, C.; Werner, H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5580-5587. (c) Kanaya, S.; Imai, Y.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiya, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 1059-1061.
- (136) M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian, Inc., Wallingford CT: 2009.
- (137) Grimme S., A. J., Ehrlich S., Krieg H. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- (138) (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218. (b) Reed, A. E.; Weinhold, F. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 1736-1740. (c) Reed, A. E.; Weinstock, R.

- B.; Weinhold, F. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735-746. (d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- (139) (a) Huzinaga, S.; Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 289-291. (b) Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 260-264.
- (140) (a) Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 3666-3672. (b) Fernández, I.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 1155-1160.
- (141) Keith, T. A.; Software, T. G., Ed. Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com) 2017.
- (142) (a) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623-11627.
- (143) Andrae, D. H., U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 123-141.
- (144) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- (145) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654-3665.
- (146) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6378-6396.
- (147) O'boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. *J Comput Chem* **2008**, *29*, 839-845.
- (148) Blessing, R. *Acta. Crystallogr. A.* **1995**, *51*, 33-38.
- (149) Sheldrick, G. *Acta. Crystallogr. A.* **2008**, *64*, 112-122.