

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 642 114**

21 Número de solicitud: 201630610

51 Int. Cl.:

C07D 235/06	(2006.01)	C09K 11/06	(2006.01)
C07D 263/57	(2006.01)	C01G 55/00	(2006.01)
C07D 277/06	(2006.01)		
C07D 215/40	(2006.01)		
C07D 401/04	(2006.01)		
C07D 401/12	(2006.01)		
C07D 413/04	(2006.01)		
C07D 417/04	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.05.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.11.2017

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(30.0%)**Campus Universitario, s/n****02071 ALBACETE ES y****UNIVERSIDAD DE BURGOS (70.0%)**

72 Inventor/es:

ESPINO ORDÓÑEZ, Gustavo;**CARBAYO MARTÍN, Arancha;****MARTÍNEZ ALONSO, Marta;****AGUIRRE MÉNDEZ, Larry Danilo;****BERLANGA SANZ, Leticia;****GALERÓN RODRÍGUEZ, Natalia;****FIDALGO ZORRILLA, Jairo;****JALÓN SOTÉS, Félix Ángel;****MANZANO MANRIQUE, Blanca Rosa;****CARRIÓN NUÑEZ DE ARENAS, M^a Del Carmen;****GARCÍA RUIZ, Begoña y****TORRES HERNÁNDEZ, Javier**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel54 Título: **COMPLEJOS DE IRIDIO(III) DE FÓRMULA GENERAL $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ o $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]\text{A}$**

57 Resumen:

La presente invención describe un complejo de Ir(III) de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ o $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]\text{A}$, donde A es un anión, cada (C[∧]N) es un ligando ciclometalado independiente y (N[∧]O) o (N[∧]N') es un ligando arilazol. La gran diversidad de ligandos que comprenden estos complejos son capaces de modular la energía de la luminiscencia en un rango muy amplio, cubriendo gran parte del espectro visible.

ES 2 642 114 A1

DESCRIPCIÓN

COMPLEJOS DE IRIDIO(III) DE FÓRMULA GENERAL $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ o $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]\text{A}$

5 **SECTOR TÉCNICO**

Los complejos luminiscentes de Ir(III) de la presente invención tienen aplicación potencial en campos muy diversos. En el sector farmacológico, para el desarrollo de nuevos fármacos eficaces en el tratamiento quimioterapéutico de algunos tipos de cáncer con resistencia intrínseca o adquirida a los tratamientos disponibles. En biotecnología, en el diseño de nuevas bio-sondas luminiscentes para la visualización de orgánulos y procesos celulares mediante microscopía de fluorescencia confocal. En química analítica, para la obtención de nuevos sensores útiles en la detección selectiva de determinados analitos de interés por procedimientos luminiscentes. En la Industria electrónica, para el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes de tipo OLED y LEC útiles en la fabricación de pantallas planas o de lámparas y otros elementos de iluminación. En el sector energético, para el desarrollo de fotocatalizadores eficientes en la generación de hidrógeno, como vector energético a partir de agua y también en la fabricación de células fotovoltaicas más eficientes.

20 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los complejos trisquelato de Ir(III) tanto bisciclotometalados como trisciclotometalados presentan propiedades luminiscentes que los hacen prometedores componentes en sistemas optoelectrónicos. Particularmente importantes son las propiedades de los compuestos de Ir(III) monocatiónicos con ligandos ortometalados (Ch. D. Sunesh, G. Mathai, Y. Choe. "Constructive effects of Long Alkyl Chains on the Electroluminescent Properties of Cationic Iridium Complex-Based Light-Emitting Electrochemical Cells". ACS, Applied Materials & Interfaces 2014, 6, 17416-17425).

La solicitud WO 2006/51810 A1 describe compuestos de Ir(III) de fórmula general $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CN})_3]$ con ligandos tridentados de tipo terpiridina ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$) y ligandos cianuro aplicados a la fabricación de dispositivos que emiten luz azul. Estos compuestos se diferencian de los descritos en la presente invención en los ligandos neutros, que son terpiridinas en vez de los arilazoles de la invención, y también en los ligandos formalmente aniónicos que son cianuros en vez de los fenilpiridinato de la invención.

US 2010/0108994 A1 describe la preparación de complejos de Ir(III) con aril-benzotriazoles ortometalados de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{N})]$ o bien $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) = arilbenzotrizolato, ($\text{O}^{\wedge}\text{O}$) = β -dicetonato, ($\text{O}^{\wedge}\text{N}$) = hidroxifenilbenzoazol) para uso en la preparación de dispositivos OLEDs, como indicadores sensibles al oxígeno o fosforescentes en bioensayos y como catalizadores.

La patente US 8,039,123 B2 también utiliza benzotriazoles para construir sistemas moleculares heterodinucleares de Ir(III)-Cu(I) con una buena eficacia como emisores en el color rojo. Por el contrario, los complejos de la presente invención son mononucleares de Ir(III), cuya utilización no está en modo alguno sugerida por el documento.

La solicitud WO 2010/056066 A1 describe varios compuestos neutros de Ir(III) de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$ con ligandos de tipo ciclometalado heterolépticos, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) = arilpiridinato, ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) = piridilimidazolato) y $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) = arilpiridinato, ($\text{O}^{\wedge}\text{O}$) = β -dicetonato), donde la energía de emisión es modulada desde el azul hasta el rojo. Todos los complejos obtenidos son neutros. El alcance de la presente invención incluye algunos complejos neutros, pero difieren en el tipo de ligandos auxiliares (($\text{O}^{\wedge}\text{N}$) = hidroxifenilazolatos) de los descritos en la publicación aunque el espectro de luz en que emiten es muy amplio en ambos casos.

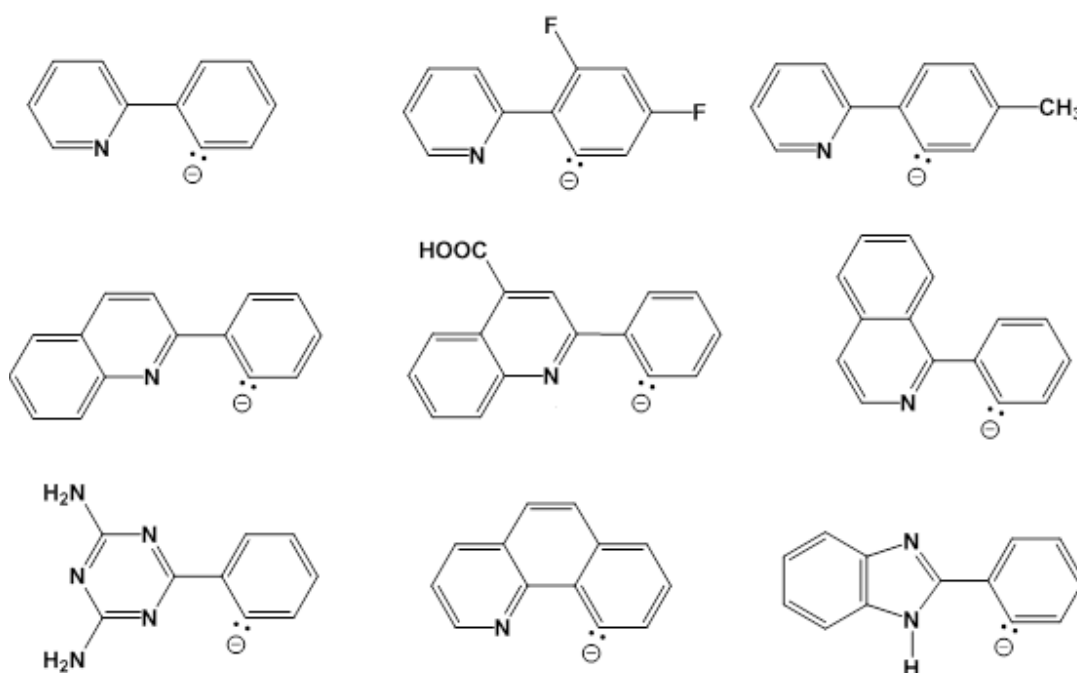
US 2013/0056716 A1 describe complejos catiónicos bis-ciclometalados de Ir(III) de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{C})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]\text{A}$, donde ($\text{C}^{\wedge}\text{C}$) es un ligando ciclometalado de tipo carbeno, ($\text{N}^{\wedge}\text{N}'$) en un ligando auxiliar de tipo di-imina y A es un contraión. Estos complejos se aplican en la elaboración de dispositivos emisores capaces de convertir energía eléctrica en luz de forma muy eficiente, para uso en la manufactura de pantallas digitales y paneles de iluminación. La presencia de ligandos ciclometalados de tipo carbeno ($\text{C}^{\wedge}\text{C}$) es la principal diferencia respecto de la presente invención, que incorpora ligandos ciclometalados de tipo ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$). Los ligandos auxiliares ($\text{N}^{\wedge}\text{N}'$) de tipo arilazol también difieren de los utilizados en la invención, que presentan una mayor variabilidad.

Por lo tanto, el problema que se plantea en la técnica es la obtención de complejos de Ir(III) alternativos a los existentes. La solución que aporta la presente invención es la

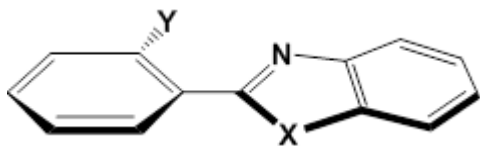
inclusión de nuevos ligandos auxiliares ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$) para obtener complejos de fórmula general $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}O)]$ o $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N')]A$.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 5 La invención son unos complejos de Ir(III) de fórmula general $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}O)]$ o $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N')]A$, en que A es un anión, cada ($C^{\wedge}N$) es un ligando ciclometalado independiente y ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$) es un ligando arilazol. Los ligandos arilazoles son típicamente neutros en el caso de ($N^{\wedge}N'$) o aniónicos para los ($N^{\wedge}O$).
- 10 En un aspecto preferible de la invención dicho anión es un anión monoaniónico. La estructura de la molécula acepta cualquier anión monoaniónico, pero la invención contempla preferiblemente haluro, hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-), tetrafenilborato (BPh_4^-) o tosilato (TsO^-). En otro aspecto preferible más, dicho haluro es cloruro.
- 15 En un aspecto muy preferible, la invención es un complejo de Ir(III) de fórmula general $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}O)]$ o $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N')]A$ donde A es un anión seleccionado entre un haluro, hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-), tetrafenilborato (BPh_4^-) o tosilato (TsO^-), cada ($C^{\wedge}N$) es un ligando ciclometalado seleccionado independientemente de
- 20 entre:

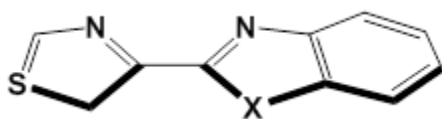


Y (N^O) o (N^N') es un ligando arilazol seleccionado del grupo formado por:

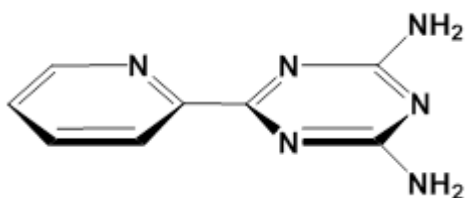


en que Y es OH o NH₂, y

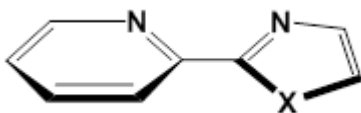
5 X es NH, N-Me, S u O;



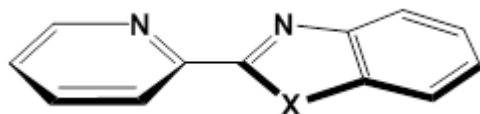
en que X es NH, N-Me, S u O;



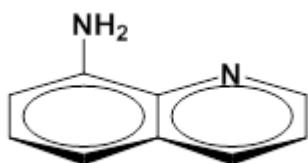
10 ;



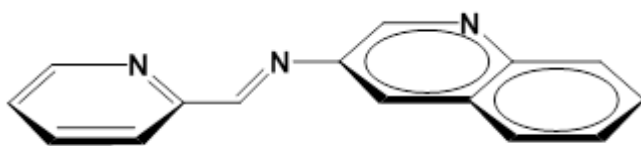
en que X es N-H, N-CH₃, N-CH₂Ph, O o S;



15 en que X es N-CH₂Ph, O o S;



, y



;

siendo que los ligandos ($N^{\wedge}O$) forman parte del complejo en su forma desprotonada.

La forma desprotonada de dicho ligando ($N^{\wedge}O$) corresponde a la forma aniónica una vez eliminado el hidrógeno del grupo hidroxilo, capaz de reaccionar con el Ir(III) para formar el complejo.

Todos los complejos de la invención presentan unas propiedades foto-físicas sorprendentes, como elevados desplazamientos de Stokes, largos tiempos de vida para los estados excitados, excelentes rendimientos cuánticos y gran versatilidad en la modulación de la longitud de onda de emisión.

Los ligandos ortometalados ($C^{\wedge}N$) suministran una gran estabilidad a los complejos y durabilidad a los dispositivos fabricados a partir de ellos, participando también como moduladores en las propiedades de emisión de luz. Los ligandos ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$) característicos de la invención amplían la capacidad de modulación de la energía emitida por el compuesto sin decaer en la excelente intensidad de la fosforescencia y mejoran los tiempos de emisión y la eficacia de la energía absorbida.

Independientemente de su modulación, la diversidad de ligandos ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$) empleados permite disponer de una familia de compuestos que emiten luz desde el azul al naranja, cubriendo gran parte del espectro visible. Además, algunos ligandos ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$), y también otros ($C^{\wedge}N$), presentan grupos NH u OH ácidos que pueden ser desprotonados de forma reversible o que pueden interaccionar con otras especies químicas mediante enlaces de hidrógeno. Estas modificaciones en las estructuras o los entornos químicos de estos compuestos se traducen en variaciones de las correspondientes propiedades fotofísicas, particularmente en el color de la emisión y el rendimiento cuántico, lo cual abre un amplio abanico de posibilidades de aplicación tecnológica permitiendo mejorar la conversión corriente-fotón en dispositivos LEC, la acción fotocatalítica de los complejos al alterar y modular sus potenciales electroquímicos, la actividad fotoluminiscente en dispositivos de aplicación biológica (sondas fosforescentes en células vivas, citotoxicidad fotodinámica, marcado y

señalización de proteínas para su seguimiento, etc) o analítica (sondas de protón y de iones o moléculas).

La estructura modular de los compuestos de la invención permite modificar de forma independiente los 2 tipos de ligandos ($C^{\wedge}N$) y ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$). Los ligandos arilazol ($N^{\wedge}O$) o ($N^{\wedge}N'$) pueden ser funcionalizados fácilmente en distintas posiciones y utilizando distintas estrategias de síntesis, lo cual da acceso a un gran número de compuestos y permite una modulación a la carta de las propiedades físico-químicas y fotofísicas.

El procedimiento de síntesis descrito en la técnica para compuestos fluorescentes de iridio de estructura similar a la invención comprende dos etapas que se llevan a cabo por reacciones de reflujo convencionales a T elevadas y con tiempos de reacción largos.

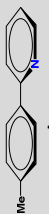
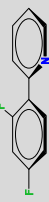
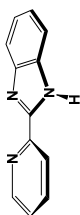
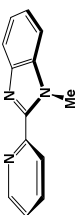
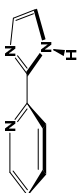
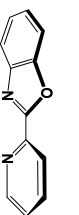
Los compuestos de Ir(III) de la invención, tanto catiónicos, $[Ir(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N')]A$, como neutros, $[Ir(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}N)]$ (donde $C^{\wedge}N$ = ligando monoaniónico ciclometalado de tipo fenil-piridinato, $N^{\wedge}N'$ = ligando neutro de tipo di-imina, $N^{\wedge}O$ = ligando monoaniónico de tipo aril-fenolato, todos ellos bidentados), comprenden una gran diversidad de ligandos que son capaces de modular la energía de la luminiscencia en un rango amplio, cubriendo gran parte del espectro visible.

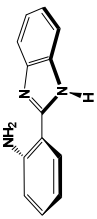
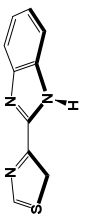
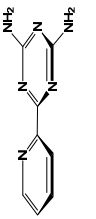
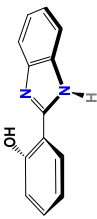
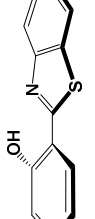
En particular, los ligandos ($N^{\wedge}O$) se unen al centro metálico en su forma monoaniónica azolilfenolato obtenida por desprotonación a partir de los correspondientes pro-ligandos neutros tipo hidroxifenilazol. En este caso, los complejos resultantes son muy sensibles al pH y pueden experimentar degradación por protonación y posterior disociación del ligando a pH ácido. Los ligandos $C^{\wedge}N$ por el contrario se unen al centro metálico de forma más robusta y no sufren disociación a pH ácido. Conviene tener en cuenta esta circunstancia en las posibles aplicaciones de los mencionados derivados metálicos.

La tabla 1 recoge las principales propiedades fotofísicas de los ligandos utilizados y de los complejos preparados. Estas propiedades se han registrado utilizando las longitudes de onda de excitación indicadas en la tabla para disoluciones 10^{-4} M en acetonitrilo. El rendimiento cuántico de los compuestos de la invención es siempre

superior al 10%, en algunos casos superior al 30% o incluso más alto, superior al 80%, tal como se puede apreciar en la Tabla.

Tabla 1

Ligando (C^N)	 ppy	 tpy	 dfppy	 bq	 piq
Dímero de Partida [IrCl(C^N) ₂] ₂	λ_{exc} (nm) = 375 λ_{em} (nm) = 509 $\phi(\%)$ = 1,55		385 476 1,69	397 546 1,22	
Ligando Auxiliar (N^O)' o (N^N)'	[Ir(ppy) ₂ (N^N)]Cl [Ir(tpy) ₂ (N^N)]Cl [Ir(dfppy) ₂ (N^N)]Cl [Ir(bq) ₂ (N^N)]Cl [Ir(piq) ₂ (N^N)]Cl				
 λ_{exc} (nm) = 329 λ_{em} (nm) = 359 (UV) $\phi(\%)$ = 129,82	376 563 (amar-verde) 14,78	381 570 (amarillo) 11,59	381 504 (verde) 31,45	378 558 (verde) 12,10	469 594 (naranja) 37,98
 λ_{exc} (nm) = 329 λ_{em} (nm) = 361 (UV) $\phi(\%)$ = 132,45	382 576 (amar.) 17,12	382 587 (amarillo-naranja) 12,75			
	398 511 (verde) 89,03				
 λ_{exc} (nm) = 320 λ_{em} (nm) = 351 (UV) $\phi(\%)$ = 62,87	397 628 (naranja) 0,68				

 λ_{exc} (nm) = 369 λ_{em} (nm) = 400 (viol.) $\phi(\%) = 10,19$	NO SOLUBLE	359 402, 531 4,99	354 404 (violeta) 6,47	372 537 (verde) 5,97	
 λ_{exc} (nm) = 317 λ_{em} (nm) = 352 (UV) $\phi(\%) = 8,60$	385 482 (azul) 25,39	398 481 (ciano) 26,88	340 483 (ciano) 14,79	361 532 (verde) 52,95	469 593 (naranja) 37,32
 λ_{exc} (nm) = 286 λ_{em} (nm) = 311 (UV) $\phi(\%) = 0,10$	378 591 (naranja) 0,33	400 533 (verde) 0,71	359 533 (verde) 9,68	397 577 (amarillo) 0,51	440 590 (naranja) 12,22
 λ_{exc} (nm) = 338 λ_{em} (nm) = 457 (azul) $\phi(\%) = 63$	420 533 (verde) 95	399 527 (verde) 75	399 512 (verde) 85		
 λ_{exc} (nm) = 311 λ_{em} (nm) = 363 (UV) $\phi(\%) = 0,2$	469 605 (naranja) 11	469 607 (naranja) 9	451 580 (naranja) 30		

El procedimiento para obtener los complejos catiónicos de Ir(III) de la invención comprende dos etapas:

5

- a) **Primera etapa de la síntesis.** Obtención de los productos de partida diméricos de fórmula general $[(C^N)_2Ir(\mu-Cl)]_2$.

10

El procedimiento de la técnica para preparar este tipo de productos implica el uso de reflujos en una mezcla de 2-etoxietanol y agua como disolventes con temperaturas de reacción elevadas y con tiempos de reacción superiores a las 24 horas.

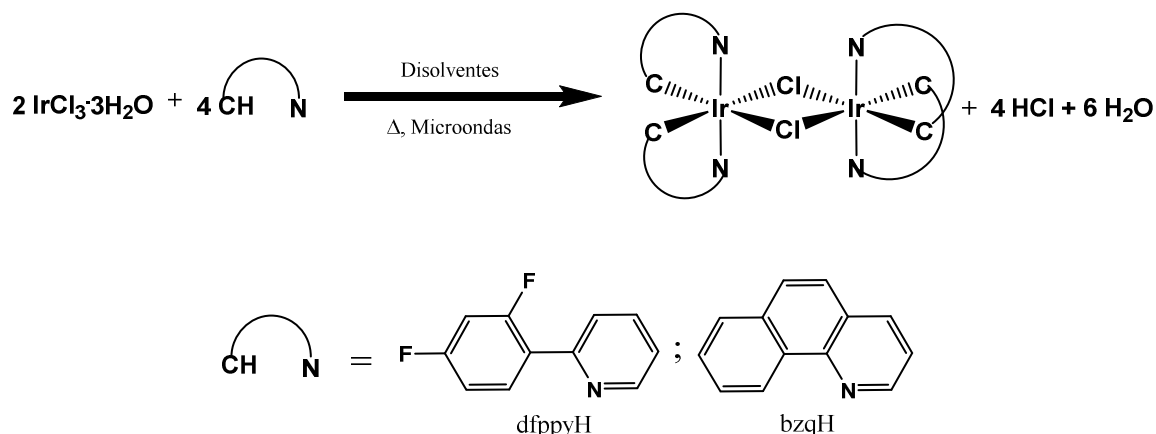
15

En la presente solicitud se describe un procedimiento de síntesis alternativo para algunos de estos productos con radiación de microondas como fuente de energía, lo cual constituye un aspecto más de la invención. La reacción se lleva a cabo por reacción entre $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ y el precursor del ligando ciclometalado HC^N (Ver estructuras HL^1 a HL^9 en Tabla 1) utilizando una relación molar aproximada 1:2.

20

El nuevo procedimiento se ha utilizado por ejemplo en los productos $[Ir_2Cl_2(C^N)_4]$ (donde $C^N = L^2, L^4$ y L^8 (Tabla 1, esquema 1 (a)).

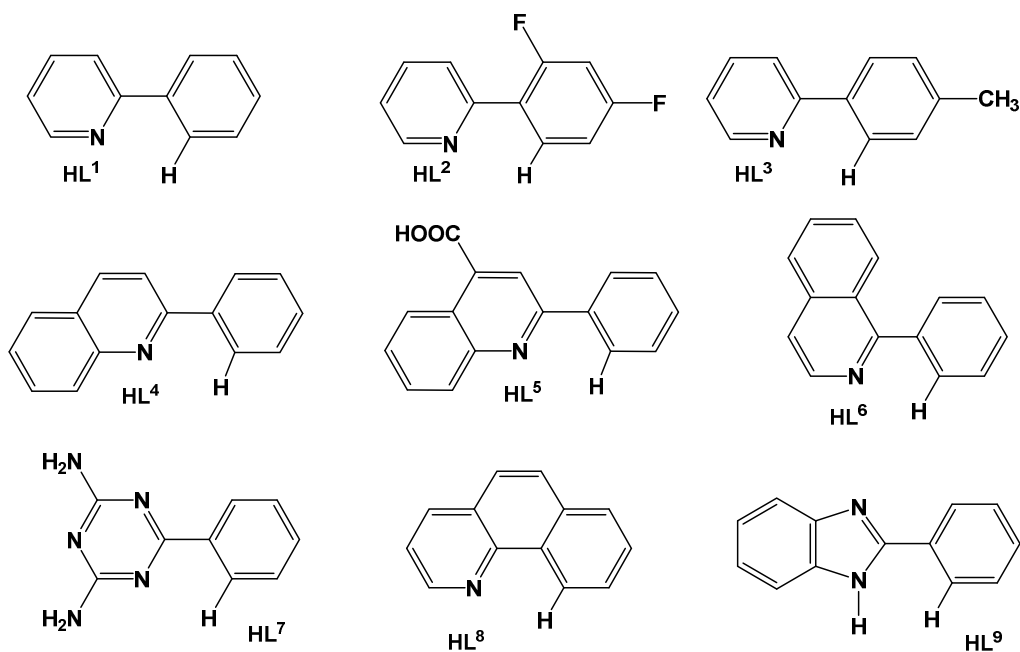
Los disolventes son 2-etoxietanol / agua en una proporción 3:1.



Este procedimiento permite tiempos de reacción inferiores a 1 hora. Además, mejora los rendimientos y la pureza de los productos ya que no se forman productos

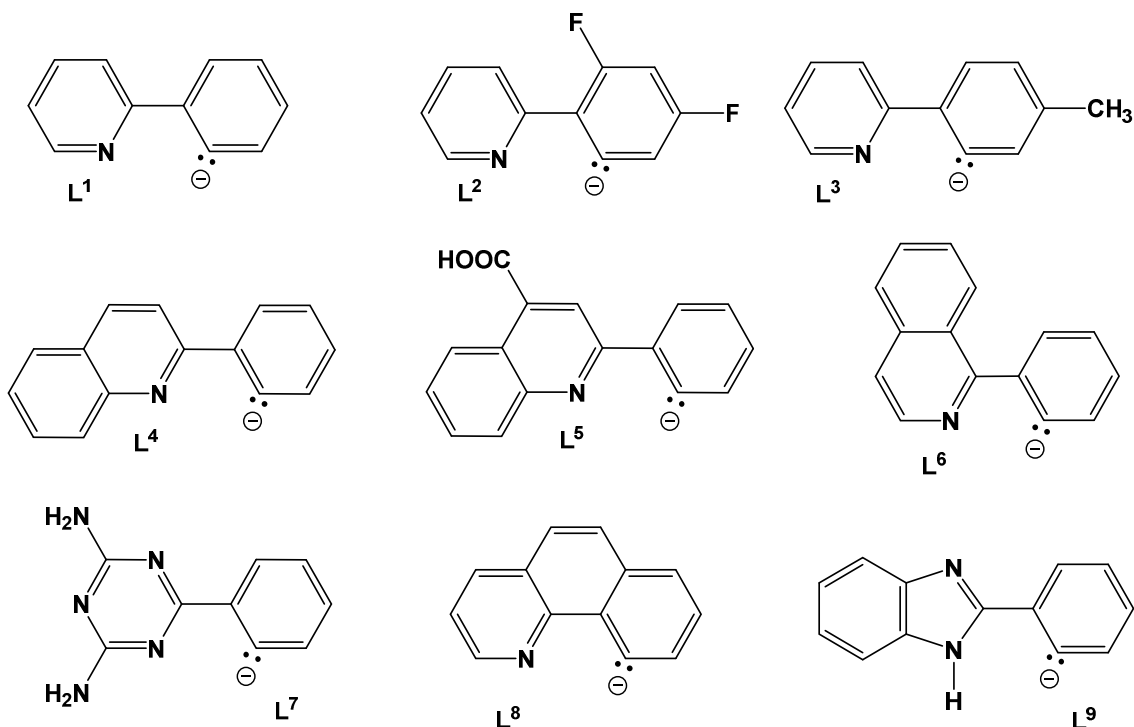
secundarios o isómeros minoritarios, sino que se obtiene el producto deseado esencialmente puro. Presenta así las ventajas tecnológicas de evitar los procesos de purificación y reducir el consumo de energía y el uso de disolventes orgánicos.

- 5 Se sintetizaron así los siguientes precursores como ligandos ciclometalados (C^N) (L^n):



10

Que después de una desprotonación resultó en los correspondientes ligandos activos para ser unidos al Ir(III), como sigue:

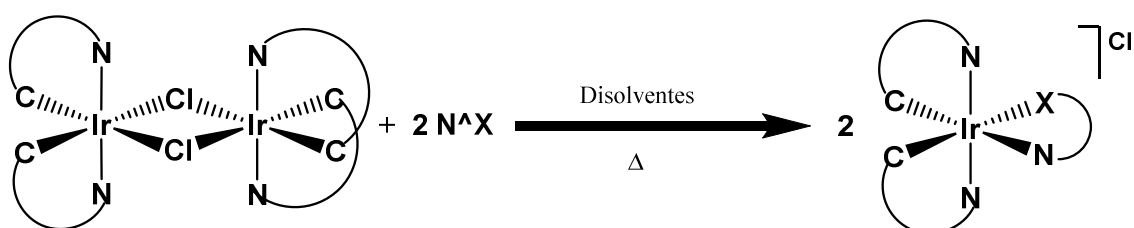


b) **Segunda etapa de la síntesis. Obtención de los complejos ciclometalados mononucleares de la invención.**

5

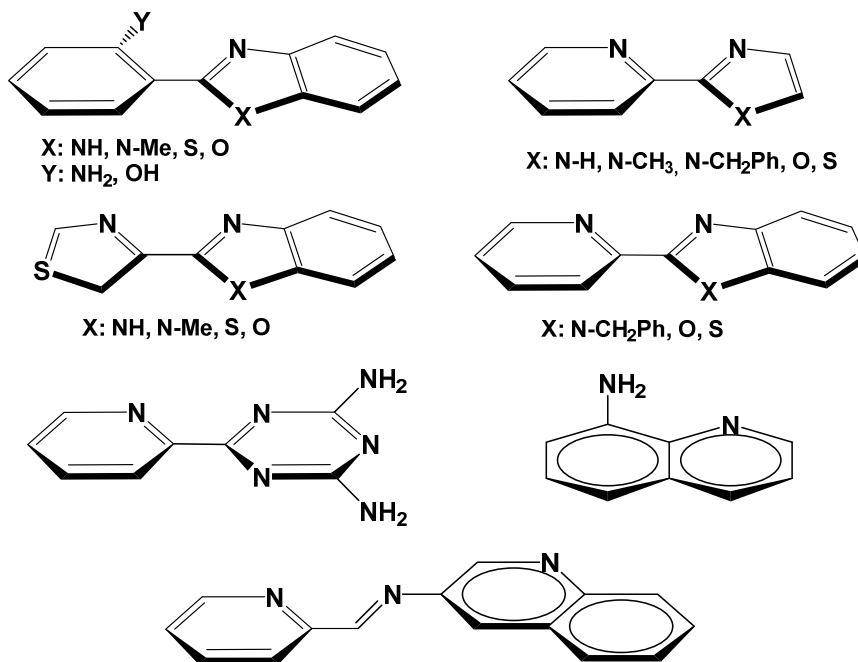
Los productos ciclometalados de Ir(III) finales se obtienen a partir de los productos de partida dinucleares de fórmula general $[(C^*N)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ por reacción directa con los ligandos auxiliares de tipo (O^*N) o (N^*N') , utilizando procedimientos convencionales consistentes en calentar los reactivos en 2-etoxietanol / agua (1:1) a temperaturas comprendidas en el rango entre 110-140 °C y en presencia de carbonato de sodio (Na_2CO_3) como base para ligandos de tipo (O^*N) , o bien en una mezcla de metanol / diclorometano (5:4) a 65 °C, para los ligandos de tipo (N^*N') .

15 De acuerdo con el aspecto preferible, en el esquema siguiente se representa el ion cloruro, aunque el procedimiento es válido con cualquier otro anión y con más preferencia los especificados en la presente invención.



La estructura de los ligandos auxiliares de tipo di-imina, amino-imina (N^N) o hidroxi-imina (O^N) utilizados en la síntesis de los complejos de Ir(III) es la siguiente:

5



EJEMPLOS

- 10 Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los ejemplos que siguen.

Los proveedores comerciales de la sal de iridio ($IrCl_3 \cdot 3H_2O$), y de los ligandos auxiliares y pro-ligandos ciclometalantes utilizados en la presente invención son los

15 siguientes:

Iridium(III) Chloride, $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (Johnson Matthey).

2-phenylpyridine (Aldrich).

2-(*p*-Tolyl)pyridine (Aldrich).

- 20 2-(2,4-Difluorophenyl)pyridine (Aldrich)

2-Phenylquinoline (Aldrich)

Benzo[*h*]quinoline (Aldrich)

2-phenylbenzimidazole (Aldrich)

2,4-diamino-6-(phenyl)-1,3,5-triazine (Aldrich).

2-(4-thiazolyl)benzimidazole (Aldrich).
 2-(2-aminophenyl)-1*H*-benzimidazole (Aldrich)
 2-(2-aminophenyl)-1*H*-benzothiazole (Aldrich)
 2-(2-hydroxyphenyl)-1*H*-benzimidazole (Aldrich)
 5 2-(2-hydroxyphenyl)-1*H*-benzothiazole (Aldrich)
 8-aminoquinoline (Aldrich).
 2,4-diamino-6-(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (Aldrich).
 2-Phenyl-4-quinolinecarboxylic acid (Aldrich).

10 A continuación se referencian los ligandos auxiliares preparados según los procedimientos descritos en la bibliografía correspondiente:

2-(pyridyl)imidazole (Peng, X.; Deng, J.-G.; Xu, H.-B. *RSC Adv.* **2013**, 3, 24146).

15 **2-(2-Pyridyl)benzoxazole** (Chen, F.; Shen, C.; Yang, D. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 2128–2131).

2-(4-thiazolyl)-N-methylbenzimidazole (Ref: Zeng, F. L.; Yu, Z. K. *Organometallics* 2008, 27, 2898–2901).

2-(2-aminophenyl)-N-methyl-benzimidazole (Ref: Zeng, F. L.; Yu, Z. K. *Organometallics* 2008, 27, 2898–2901).

20 **2-(2-hydroxyphenyl)-N-methyl-benzimidazole** (Ref: Zeng, F. L.; Yu, Z. K. *Organometallics* 2008, 27, 2898–2901).

2-Phenylisoquinoline (Ref: Liu, C.; Ni, Q.; Hu, P.; Qiu, J. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1054–1060).

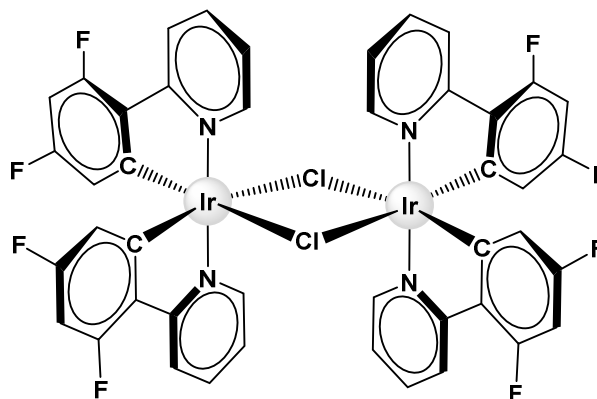
25 **1-(pyridin-2-yl)-N-(quinolin-3-yl)methanimine** (Ref: Bahner, Carl Tabb; Brotherton, David; Brotherton, Mary Karasek. *Journal of Medicinal Chemistry* (1968), 11(2), 405-6).

2-(pyridyl)-N-phenylbenzimidazole (Ref: Cao, Q.; Bailie, D. S.; Fu, R.; Muldoon, M. J. *Green Chem.* **2015**, 17, 2750–2757).

30 **Ejemplo 1: Síntesis de precursores**

Se han sintetizado los productos $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}^{\wedge}\text{N})_4]$ (donde $(\text{C}^{\wedge}\text{N}) = \text{L}^2, \text{L}^4$ y L^8 (Tabla 1, y esquema 1 (a)).

35 Síntesis del precursor $[\text{Ir}(\text{L}^2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$

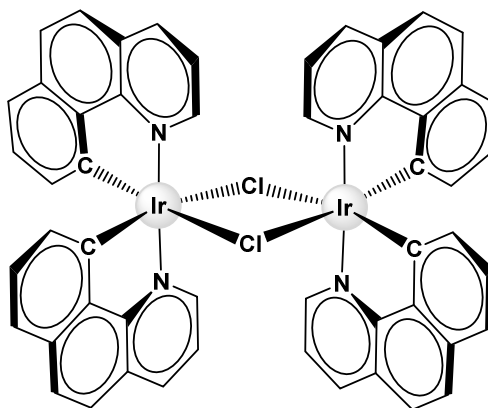


En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte se prepara una suspensión de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (352 mg, 1.0 mmol) en 16 mL de una mezcla previamente desoxigenada de 2-etoxietanol/agua (3:1, v/v). A continuación se agrega el pro-ligando 2-(2,4-difluorofenil)piridina, HL^2 , (378 μL , 2.5 mmol), mientras se agita la mezcla durante 5 minutos para homogeneizar. Se trasvasa a un vial de microondas de 20 mL (en atmósfera inerte, utilizando un preparamuestras) con ayuda de una pipeta. Si el trasvase no es completo se usa 1-2 mL de mezcla de solventes para enjuagar el Schlenk. Se agrega un imán de agitación, se sella el vial y se lleva al equipo microondas. La reacción se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones (Equipo *Biotage Initiator*):

- **Temperatura:** 200 °C (15 bar).
- **Tiempo:** 60 minutos.
- **Vial:** 10-20 mL.
- **Pre-agitación:** 1 minuto.
- **Absorción de MW:** alta.

A continuación la mezcla obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente y se trasvasa a un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno (preparamuestras). La mezcla se concentra a vacío hasta un cuarto de su volumen; se agregan 20 mL de agua desaireada y se filtra lavando el sólido amarillo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 85%.

Síntesis del precursor $[\text{Ir}(\text{L}^8)_2(\mu\text{-Cl})]_2$

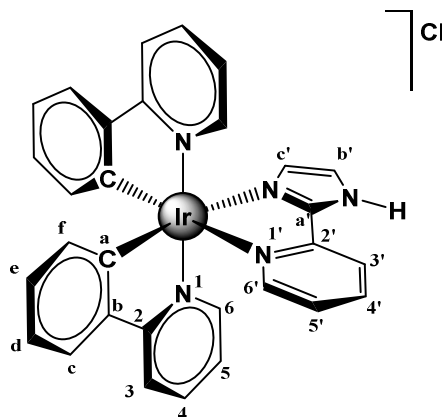


En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte se prepara una suspensión de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (352 mg, 1.0 mmol) en 16 mL de una mezcla previamente desoxigenada de 2-etoxietanol/agua (3:1, v/v). A continuación se agrega el pro-ligando benzo[h]quinolina, HL^8 , (448 mg, 2.5 mmol), mientras se agita la mezcla durante 5 minutos para homogeneizar. Se trasvasa a un vial de microondas de 20 mL (en atmósfera inerte, utilizando un preparamuestras) con ayuda de una pipeta. Si el trasvase no es completo se usa 1-2 mL de mezcla de solventes para enjuagar el Schlenk. Se agrega un imán de agitación, se sella el vial y se lleva al equipo microondas. La reacción se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones (Equipo *Biotage Initiator*):

- **Temperatura:** 200 °C (15 bar).
- **Tiempo:** 60 + 30 minutos.
- **Vial:** 10-20 mL.
- **Pre-agitación:** 1 minuto.
- **Absorción de MW:** alta.

A continuación la mezcla obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente y se trasvasa a un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno (preparamuestras). La mezcla se concentra a vacío hasta un cuarto de su volumen; se agregan 20 mL de agua desaireada y se filtra lavando el sólido amarillo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 80%.

Ejemplo 2: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^1)_2(\text{pyim})]\text{Cl}$



En un matraz Schlenk de 100 mL, sobre una disolución del producto dimérico
 5 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (0.1002 g, 0.093 mmol) en 7.5 mL de metanol destilado y seco, se añadió
 el ligando 2-(2'-piridilimidazol) (0.0312 g, 0.193 mmol, 90% pureza) junto con 6 mL de
 diclorometano. La mezcla se dejó bajo agitación durante 24h a 60 °C. Se filtró la
 disolución para descartar las impurezas sólidas, y se precipitó el producto deseado
 añadiendo dietiléter. Se recogió por filtración, lavó con éter y secó a vacío. Se obtuvo
 10 un sólido amarillo. Rendimiento: 80%. Los datos espectroscópicos y de caracterización
 del complejo obtenido fueron los siguientes:

$M_r (\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{ClIr}) = 681.2179 \text{ g/mol}$.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{ClIr} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1.2}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.2}$: C 51.20;
 15 H 3.86; N 9.51; **Encontrado:** C 51.13; H 3.79; N 9.05.

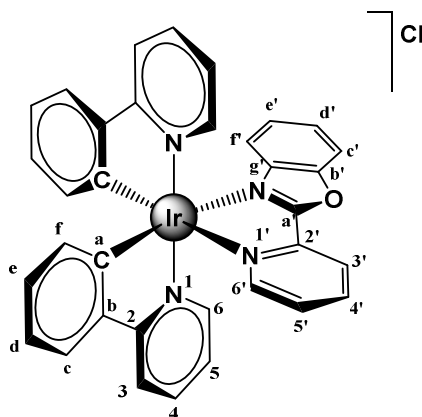
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 15.88 (s, 1H, $\text{H}^{\text{N-H}}$), 9.38 (dd, $J = 8.1, 0.8 \text{ Hz}$, 1H, H^3), 7.95 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H^4), 7.87 (dd, $J = 8.1, 1.3 \text{ Hz}$, 2H, H^6, H^6), 7.79 – 7.69 (m, 3H, $\text{H}^6, \text{H}^5, \text{H}^5$), 7.66 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H^c, H^3), 7.63 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, H^c), 7.50 (dd, $J = 5.8, 0.7 \text{ Hz}$, 1H, H^3), 7.33 (s, 1H, $\text{H}^{b'}$), 7.21 – 7.16 (m, 1H, H^5), 7.03 – 6.92 (m, 4H, $\text{H}^d, \text{H}^d, \text{H}^4, \text{H}^4$), 6.89 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, H^e), 6.84 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, H^e), 6.51 (s, 1H, H^c), 6.40 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H^f), 6.31 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H^f) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 168.31 (s, 1C, C^2), 168.28 (s, 1C, C^2), 152.2
 25 (s, 1C, C^a), 149.9 (s, 1C, C^6), 149.1 (s, 1C, C^2), 148.8 (s, 2C, C^3, C^3), 148.6 (s, 1C, $\text{C}^{b'}$), 148.4 (s, 1C, $\text{C}^{a'}$), 147.6 (s, 1C, C^a), 144.2 (s, 1C, C^b), 143.8 (s, 1C, C^b), 139.5 (s, 1C, C^4), 137.7 (s, 1C, C^5), 137.6 (s, 1C, C^5), 132.2 (s, 1C, C^f), 132.0 (s, 1C, C^f), 130.7 (s, 1C, C^e), 130.2 (s, 1C, C^e), 127.2 (s, 1C, C^c), 125.8 (s, 1C, C^5), 124.8 (s, 1C, C^c),

124.40 (s, 1C, C^c), 124.36 (s, 1C, C^{3'}), 123.0 (s, 1C, C⁴), 122.8 (s, 1C, C⁴), 122.3 (s, 1C, C^d), 122.1 (s, 1C, C^d), 119.3 (s, 2C, C⁶, C⁶) ppm.

Ejemplo 3: Síntesis y caracterización del complejo [Ir(L¹)₂(pybox)]Cl

5



10 Sobre una disolución de [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.0785 g, 0.073 mmol) en 7.5 mL de metanol destilado y seco en un matraz Schlenk, se añade el ligando 2-(2'-piridilbenzoxazol) (0.0303 g, 0.154 mmol), junto con 6 mL de diclorometano. Se deja todo bajo agitación durante 24h a 60°C. Se precipita el sólido añadiendo dietiléter y se deja agitar. Se filtra y se lava con éter. Se seca a vacío. Se obtiene un sólido naranja. Rendimiento: 69%.

M_r (C₃₄H₂₄N₄OClIr) = 732.2625 g/mol.

15 **Análisis elemental (%) calculado para C₃₄H₂₄N₄OClIr·(CH₃OH)_{1.5}(CH₂Cl₂)_{0.6}: C 52.16; H 3.78; N 6.74; Encontrado: C 52.26; H 3.71; N 5.88.**

20 **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C)** δ 8.90 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H^{3'}), 8.69 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^{4'}), 7.94 (d, J = 6.7 Hz, 2H, H³, H^{6'}), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H³), 7.79 (m, 5H, H^{c'}, H⁴, H⁴, H⁵, H⁶), 7.70 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H^c, H^c), 7.62 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H⁶), 7.53 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H^{d'}), 7.21 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H^{e'}), 7.17 – 7.08 (m, 2H, H⁵, H⁵), 7.08 – 7.03 (m, 2H, H^d, H^d), 6.99 – 6.91 (m, 2H, H^e, H^e), 6.44 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H^f), 6.33 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H^f), 6.30 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H^f) ppm.

25 **¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C)** δ 167.9 (s, 1C, C²), 167.8 (s, 1C, C²), 166.8 (s, 1C, C^{a'}), 151.6 (s, 1C, C^{b'}), 151.4 (s, 1C, C^{6'}), 149.6 (s, 1C, C⁶), 149.4 (s, 1C, C⁶), 148.2 (s, 1C, C^a), 144.46 (s, 1C, C^a), 144.43 (s, 1C, C^b), 143.7 (s, 1C, C^b), 143.1 (s, 1C, C²), 142.0 (s, 1C, C^{4'}), 138.53 (s, 1C, C⁴), 138.48 (s, 1C, C⁴), 137.4 (s, 1C, C^g), 132.6 (s, 1C, C^f), 131.7 (s, 1C, C^f), 131.2 (s, 1C, C⁵), 131.1 (s, 1C, C^e), 130.3 (s, 1C, C^e), 128.9

(s, 1C, C^d), 127.8 (s, 1C, C³), 127.6 (s, 1C, C^e), 125.1 (s, 1C, C^c), 124.6 (s, 1C, C^c), 124.0 (s, 1C, C⁵), 123.8 (s, 1C, C⁵), 123.2 (s, 1C, C^d), 123.1 (s, 1C, C^d), 119.6 (s, 1C, C³), 119.5 (s, 1C, C³), 118.7 (s, 1C, C^f), 113.1 (s, 1C, C^c) ppm.

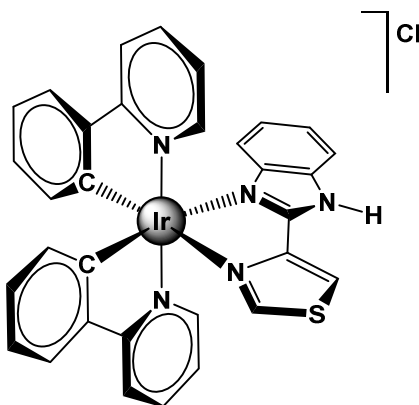
- 5 **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3284 (w), 3041 (w, $\nu_{\text{C=CH}}$), 1604-1583 (m, $\nu_{\text{C=C + C-N}}$), 1479 (s), 1438-1420 (m), 1389 (s), 1269 (m), 1166 (m, $\nu_{\text{C-C}}$), 1092-1065-1032-1017 (m, $\delta_{\text{C-Hip}}$), 813-800 (w), 759-740 (vs, $\delta_{\text{C-Hoop}}$), 630 (m).

MS (FAB+): m/z (%) = 698 (100) ([M-Cl+H]⁺), 501 (40) ([M-Cl-pybzOx]⁺).

Conductividad molar (CH₃CN): 112 S·cm²·mol⁻¹.

- 10 **Solubilidad:** soluble en methanol diclorometano, cloroformo y acetona.

Ejemplo 4: Síntesis y caracterización del complejo [Ir(L¹)₂(tbz)]Cl



15

- Sobre una disolución de [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.1001 g, 0.093 mmol) en 7.5 mL de metanol destilado y seco en un matraz Schlenk, se añade el ligando tiabendazol (0.0375 g, 0.186 mmol), junto con 6 mL de diclorometano. Se deja todo bajo agitación durante 20h a 60°C. Se precipita el sólido añadiendo dietiléter. Se filtra, se lava con éter y se seca a vacío. Se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento: 82%.

20

Datos espectroscópicos y de caracterización

M_r (C₃₂H₂₃N₅SClIr) = 737.3069 g/mol.

- Análisis elemental (%) calculado para C₃₂H₂₃N₄SClIr·(CH₂Cl₂)_{0.7}(H₂O)_{0.8}:** C 49.27; H 3.29; N 7.03; S 4.02; **Encontrado:** C 49.32; H 3.33; N 9.11; S 4.19.

25

Análisis elemental (%) calculado para C₃₂H₂₃N₄SClIr·(CH₃OH)_{0.7}(CH₂Cl₂)_{0.8}: C 49.45; H 3.39; N 6.89; S 3.94; **Encontrado:** C 49.32; H 3.33; N 9.11; S 4.19.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 15.73 (s, 1H, $\text{H}^{\text{N-H}}$), 10.09 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H^3), 8.13 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H^5), 7.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H^3), 7.85 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H^3), 7.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H^c), 7.76 – 7.70 (m, 2H, H^4 , H^6), 7.70 – 7.62 (m, 3H, H^4 , H^c , H^e), 7.52 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, H^6), 7.25 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, H^d), 7.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^d), 7.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^d), 6.98 – 6.85 (m, 5H, H^e , H^5 , H^5 , H^e , H^e), 6.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H^f), 6.40 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H^f), 6.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H^f) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 168.4 (s, 1C, C^2), 168.1 (s, 1C, C^2), 155.1 (s, 1C, C^5), 149.8 (s, 1C, C^6), 148.6 (s, 1C, C^a), 148.29 (s, 1C, C^6), 148.25 (s, 1C, C^2), 146.73 (s, 1C, C^a), 146.65 (s, 1C, C^a), 144.5 (s, 1C, C^b), 144.3 (s, 1C, C^b), 139.8 (s, 1C, C^g), 137.9 (s, 1C, C^4), 137.7 (s, 1C, C^4), 134.9 (s, 1C, C^b), 132.5 (s, 1C, C^f), 132.3 (s, 1C, C^f), 130.5 (s, 1C, C^e), 130.1 (s, 1C, C^e), 125.6 (s, 1C, C^3), 125.1 (s, 1C, C^d), 124.59 (s, 1C, C^c), 124.56 (s, 1C, C^c), 124.2 (s, 1C, C^e), 123.2 (s, 1C, C^5), 122.9 (s, 1C, C^5), 122.5 (s, 1C, C^d), 122.4 (s, 1C, C^d), 119.3 (s, 2C, C^3 , C^3), 117.1 (s, 1C, C^f), 114.4 (s, 1C, C^c) ppm.

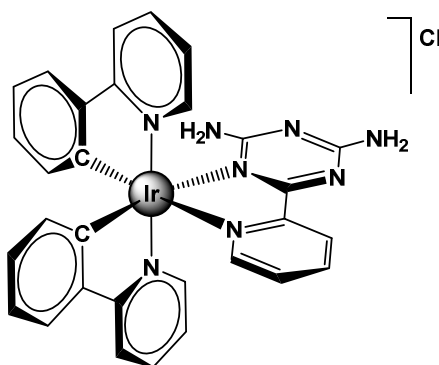
FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3372 (w, $\nu_{\text{N-H asociado}}$), 3034 (w, $\nu_{\text{C=CH}}$), 2618 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1606-1579 (m, $\nu_{\text{C=C}} + \nu_{\text{C-N}}$), 1476 (s), 1455 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1416 (s), 1267 (m), 1227 (m), 1161 (m, $\nu_{\text{C-C}}$), 1060-1030-1011-994 (m, $\delta_{\text{C-Hip}}$), 830 (m), 795 (w, $\delta_{\text{C-C}}$), 751 (vs, $\delta_{\text{C-Hoop}}$), 630 (m), 560 (m), 436-421 (m).

MS (FAB+): m/z (%) = 1404 (3) ($[\text{2M-2Cl}]^+$), 703 (100) ($[\text{M-Cl+H}]^+$), 501 (58) ($[\text{M-Cl-thbzol}]^+$).

Conductividad molar (CH_3CN): 21 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solubilidad: soluble en metanol diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en metanol e insoluble en agua.

Ejemplo 5: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^1)_2(\text{pydaT})]\text{Cl}$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (0.1001 g, 0.093 mmol) en 10 mL de metanol destilado y seco en un matraz Schlenk, se añade el ligando 2-piridildiamiotriazina (0.0360 g, 0.191 mmol), junto con 8 mL de diclorometano. Se deja todo bajo agitación durante 24h a 60°C. Se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo se lava con
 5 hexano. Se filtra y se seca a vacío. Se obtiene un sólido anaranjado. Rendimiento: 94%.

Datos espectroscópicos y de caracterización

M_r ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{ClIr}$) = 724.2459 g/mol.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{ClIr} (\text{H}_2\text{O})_3$: C 46.30; H 3.89; N 14.40; **Encontrado:** C 46.26; H 3.86; N 14.61.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ 8.57 (d, J = 7.8 Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$), 8.38 – 8.31 (m, 2H, H^3 , $\text{H}^{6'}$), 8.31 – 8.23 (m, 2H, H^3 , $\text{H}^{4'}$), 8.07 – 7.92 (m, 3H, H^4 , H^4 , H^c), 7.89 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H^c , $\text{H}^{\text{NH}_2(c')}$), 7.81 (s, 1H, $\text{H}^{\text{NH}_2(e')}$), 7.79 – 7.73 (m, 2H, $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{\text{NH}_2(c')}$), 7.70 (d, J = 4.8 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), 7.54 (d, J = 5.3 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), 7.31 (t, J = 6.5 Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$), 7.25 (t, J = 6.6 Hz, 1H, $\text{H}^{5'}$), 7.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H^d , H^d), 6.87 (q, J = 6.6 Hz, 2H, H^e , H^e), 6.18 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H^f), 6.00 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H^f), 5.30 (s, 1H, $\text{H}^{\text{NH}_2(e')}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ 170.5 (s), 166.6 (s, 1C, C^2), 166.4 (s, 1C, C^2), 165.2 (s), 164.9 (s), 154.0 (s, 1C, C^2), 150.4 (s, 1C, C^6), 149.3 (s, 1C, C^6), 148.8 (s, 1C, C^6), 148.4 (s, 1C, C^a), 147.2 (s, 1C, C^a), 144.7 (s, 1C, C^b), 143.7 (s, 1C, C^b), 139.6 (s, 1C, C^4), 138.8 (s, 1C, C^4), 131.5 (s, 1C, C^4), 130.6 (s, 1C, C^f), 130.5 (s, 1C, C^5), 130.4 (s, 1C, C^e), 130.2 (s, 1C, C^e), 127.2 (s, 1C, C^3), 125.6 (s, 1C, C^c), 125.1 (s, 1C, C^c), 124.2 (s, 2C, C^5 , C^5), 122.7 (s, 1C, C^d), 122.6 (s, 1C, C^d), 120.14 (s, 1C, C^d),
 25 120.05 (s, 1C, C^d) ppm.

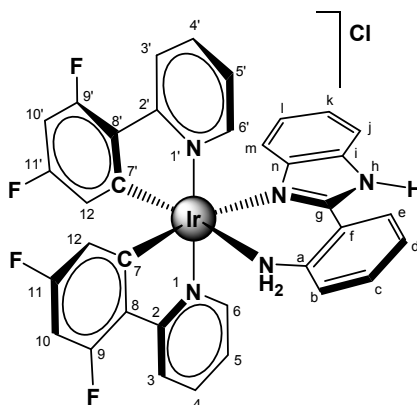
FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3377-3323 (w, $\nu_{\text{N-H asociado}}$), 3038 (w, $\nu_{\text{C=CH}}$), 1605-1577-1558 (m, $\nu_{\text{C=C}} + \text{C-N}$), 1505 (s), 1475 (s), 1437-1417-1391 (m), 1265 (m), 1160 (m, $\nu_{\text{C-C}}$), 1059-1029-995 (m, $\delta_{\text{C-Hip}}$), 789 (m, $\delta_{\text{C-C}}$), 757-731 (vs, $\delta_{\text{C-Hoop}}$), 628 (m), 433-403 (m).

MS (FAB+): m/z (%) = 689 (83) ($[\text{M-Cl}]^+$), 501 (25) ($[\text{M-Cl-pydaT}]^+$).

Conductividad molar (CH_3CN): 107 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solubilidad: soluble en agua, metanol, diclorometano, cloroformo y acetona.

Ejemplo 6: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^2)_2(\text{aPhbzim})]\text{Cl}$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (100 mg, 0.083 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando 2-(2-aminofenil)-1H-benzimidazol (36 mg, 0.172 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 79%

Peso molecular: 817.26 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{ClF}_4\text{IrN}_5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$: C, 50.06; H, 3.06; N, 8.34. **Encontrado:** C, 50.17; H, 3.12; N, 8.23.

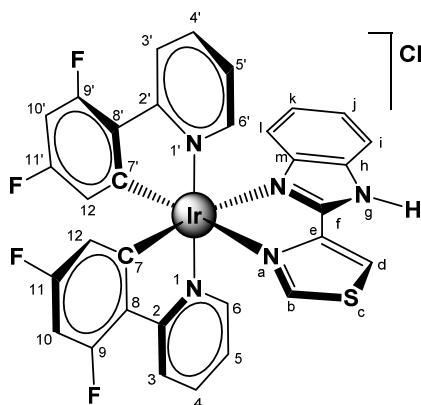
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 13.78 (s, 1H), 9.50 (s, 1H), 8.37 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.91 – 7.79 (m, 2H), 7.60 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.17 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 6.89 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.78 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 6.69 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 6.61 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.57 – 6.40 (m, 4H), 6.35 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 5.68 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.68 (s, J = 8.4, 1H), 5.56 (d, J = 8.4, 1H), 5.17 (s, 1H).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -107.00 (q, J = 7.63 Hz), -108.03 (q, J = 9.8 Hz), -109.85 (t, J = 10.69), -109.96 (t, J = 10.68 Hz).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 782 (10) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 573 (10) $[\text{M}-\text{Cl}-(\text{apbzim})]^+$.

Solubilidad: poco soluble en cloroformo, dimetilsulfóxido, acetona, acetonitrilo y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 7: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^2)_2(\text{tbzH})]\text{Cl}$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (100 mg, 0.083 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando tiabendazol (35 mg, 0.174 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 64%.

Peso molecular: 809.26 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{ClF}_4\text{IrN}_5\text{S} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: C, 45.23; H, 2.79; N, 8.24; S, 3.77. **Encontrado:** C, 45.53; H, 2.64; N, 8.10; S, 3.94.

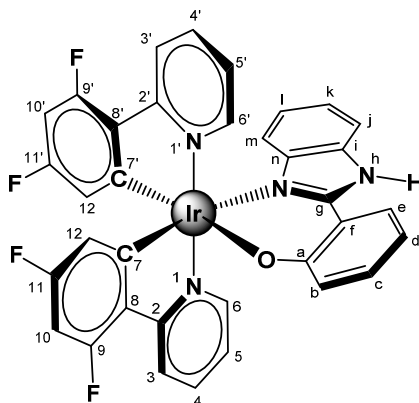
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 10.15 (s, 1H, H^{d}), 8.32 – 8.23 (m, 3H, H^3 , $\text{H}^{3'}$, H^{b}), 7.84 – 7.72 (m, 3H, H^4 , $\text{H}^{4'}$, H^{i}), 7.71 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H^6), 7.48 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H^{j}), 7.08 – 6.97 (m, 3H, H^5 , $\text{H}^{5'}$, H^{k}), 6.62 (t, $J = 10.6$ Hz, 1H, H^{10}), 6.54 (t, $J = 10.7$ Hz, 1H, $\text{H}^{10'}$), 6.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H^{l}), 5.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H^{12}), 5.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{H}^{12'}$).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -106.32 (q, $J = 9.1$ Hz, 1F), -106.74 (q, $J = 9.1$ Hz, 1F), -109.22 (t, $J = 11.5$ Hz, 1F), -109.52 (t, $J = 11.5$ Hz, 1F).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 774 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 573 (95) $[\text{M}-\text{Cl}-\text{tbzH}]^+$, 494 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{tbzH}-\text{py}]^+$, 383 $[\text{Ir}(\text{dfppy})]^+$, 202 $[\text{tbzH}_2]^+$

Solubilidad: soluble en cloroformo, dimetilsulfóxido, acetona, acetonitrilo, poco soluble en metanol y etanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 8: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^2)_2(\text{hPhbzim})]$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (100 mg, 0.083 mmol) en una mezcla previamente desoxigenada de etoxietanol/agua (1:1, v/v) se añade el ligando 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol (38.5 mg, 0.170 mmol) y Na_2CO_3 (30 mg, 0.283 mmol). La mezcla se lleva a 120 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmosfera de nitrógeno. La disolución se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavando con agua (10 mL), acetona (2 mL) y éter etílico (2 mL). El producto se seca a vacío durante 4 horas a 80 °C.

Peso molecular: 798.84 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{IrN}_3\text{OS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 52.04; H, 2.62; N, 5.20; S, 3.97. **Encontrado:** C, 52.26; H, 2.51; N, 5.10; S, 3.94.

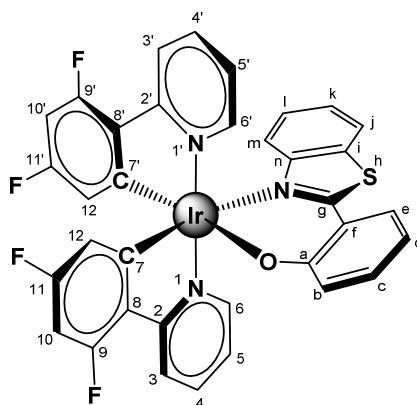
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ 8.91 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.04 – 7.95 (m, 2H), 7.91 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.16 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 8.7 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 8.5 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.80 – 6.70 (m, 2H), 6.42 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.35 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.77 (dd, J = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 5.27 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H).

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): δ -108.69 (q, J = 9.7 Hz, 1F), -108.96 (q, J = 9.3 Hz, 1F), -109.82 (t, J = 11.7 Hz, 1F), -111.16 (t, J = 11.3 Hz, 1F).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 799 (91) $[\text{M}]^+$, 573 (100) $[\text{M}-(\text{opbzt})]^+$.

Solubilidad: soluble en cloroformo, poco soluble en dimetilsulfóxido, acetona, acetonitrilo y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 9: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^2)_2(\text{hPhbztz})]$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (100 mg, 0.083 mmol) en una mezcla previamente desoxigenada de etoxietanol/agua (1:1, v/v) se añade el ligando 2-(2-hidroxifenil)-1*H*-benzimidazol (37 mg, 0.176 mmol) y Na_2CO_3 (30 mg, 0.283 mmol). La mezcla se lleva a 120 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmosfera de nitrógeno. La disolución se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavando con agua (10 mL), acetona (2 mL) y éter etílico (2 mL). El producto se seca a vacío durante 4 horas a 80 °C. Rendimiento 73%.

Peso molecular: 781.79 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{ClF}_4\text{IrN}_4\text{O} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$: C, 52.27; H, 2.94; N, 6.97. **Encontrado:** C, 52.50; H, 2.70; N, 6.88.

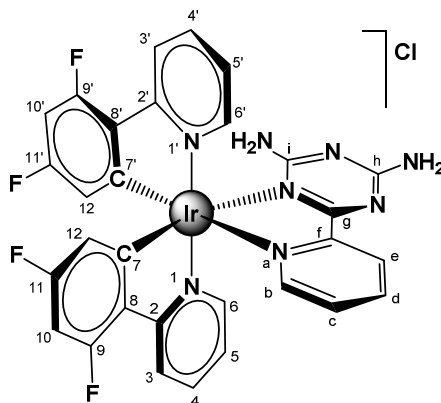
^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): δ 13.09 (s, 1H), 8.85 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 7.96 – 7.82 (m, 2H), 7.71 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 6.81 – 6.63 (m, 3H), 6.47 – 6.35 (m, 2H), 6.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.77 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 8.6 Hz, 1H).

^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): δ -109.18 (q, J = 9.2 Hz, 1F), -109.47 (q, J = 9.2 Hz, 1F), -110.46 (t, J = 11.1 Hz, 1F), -111.39 (t, J = 11.2 Hz, 1F).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 782 (8) $[\text{M}]^+$, 573 (8) $[\text{M}-(\text{hPhbztz})]^+$.

Solubilidad: soluble en dimetilsulfóxido; poco soluble en cloroformo, acetona, acetonitrilo y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 10: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^2)(\text{pydat})]\text{Cl}$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (100 mg, 0.083 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando 2,4-diamino, 6-(2-piridil)-1,3,5-triazina (32 mg, 0.170 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmosfera de nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 63%

Peso molecular: 796.21 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{ClF}_4\text{IrN}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: C, 42.85; H, 3.00; N, 13.32. **Encontrado:** C, 42.75; H, 3.02; N, 13.67.

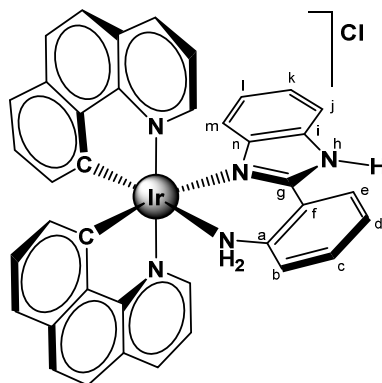
^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): δ 8.59 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.38 – 8.26 (m, 2H), 8.14 – 8.04 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.89 (d, J = 11.3 Hz, 2H, NH), 7.81 – 7.74 (m, 2H), 7.60 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 7.38 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.02 – 6.91 (m, 2H), 5.63 (dd, J = 8.2, 2.2 Hz, 1H), 5.45 (dd, J = 8.4, 2.2 Hz, 1H), 4.97 (s, 1H, NH).

^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): δ -105.95 (q, J = 9.3 Hz, 1F), -106.34 (q, J = 9.5 Hz, 1F), -107.88 (t, J = 12.0 Hz, 1F), -108.79 (t, J = 11.7 Hz, 1F).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 760 $[\text{M-Cl}]^+$, 573 $[\text{M-Cl}(\text{pydatz})]^+$.

Solubilidad: soluble en acetonitrilo y dimetilsulfóxido; poco soluble en cloroformo, acetona y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 11: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^8)_2(\text{aPhbzim})]\text{Cl}$



Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (100 mg, 0.085 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando 2-(2-aminofenil)-1H-benzimidazol (37.6 mg, 0.180 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 79%

Peso molecular: 793.35 g/mol

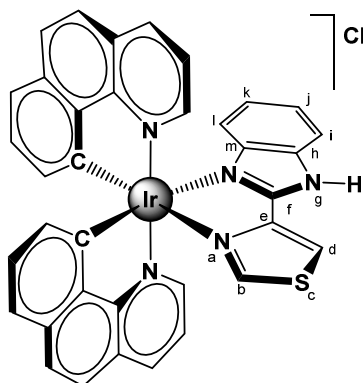
Análisis elemental (%) pendiente de análisis.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): pendiente de asignación.

MS (FAB⁺): m/z (%) = 758 (33) $[\text{M-Cl}]^+$, 549 (38) $[\text{M-Cl}(\text{apbzim})]^+$, 210 (24) $[\text{apbzimH}]^+$.

Solubilidad: poco soluble en cloroformo, dimetilsulfóxido, acetona, acetonitrilo y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 12: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^8)_2(\text{btzH})]\text{Cl}$



20

Sobre una suspensión de $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (100 mg, 0.085 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando tiabendazol (36.2 mg, 0.180 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmósfera de

nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 54%.

5 **Peso molecular:** 785.10 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $C_{36}H_{23}ClIrN_5S \cdot 2CH_2Cl_2$: C, 47.78; H, 2.85; N, 7.33; S, 3.36; **Encontrado:** C, 47.30; H, 3.02; N, 7.38; S, 3.31.

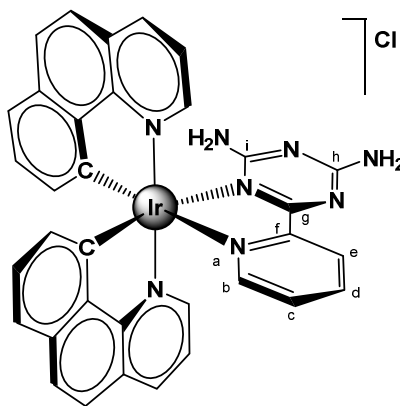
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 15.45 (s, 1H, NH), 9.97 (s, 1H, H^d), 8.17 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H^4), 8.11 (d, J = 8.0 Hz, 1H, $H^{4'}$), 8.04 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H^6), 7.98 (s, 1H, H^b), 7.84 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H^6), 7.81 – 7.72 (m, 2H, H^{13} , $H^{13'}$), 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^i), 7.62 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H^{14}), 7.52 (d, J = 8.8 Hz, 1H, $H^{14'}$), 7.43 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H^{10}), 7.38 (d, J = 7.9 Hz, 1H, $H^{10'}$), 7.31 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H^5), 7.26 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^5), 7.15 – 7.03 (m, 3H, H^j , H^{11} , $H^{11'}$), 6.74 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H^k), 6.44 (d, J = 7.3 Hz, 1H, $H^{12'}$), 6.40 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H^{12}), 5.96 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^l).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 750 (100) $[M-Cl]^+$, 549 (53) $[M-Cl-tbzH]^+$, 202 (22) $[tbzH_2]^+$

Solubilidad: soluble en dimetilsulfóxido y acetonitrilo; poco soluble en cloroformo, acetona y metanol, e insoluble en agua.

20

Ejemplo 13: Síntesis y caracterización del complejo $[Ir(L^8)_2(pydat)]Cl$



25 Sobre una suspensión de $[Ir(bzq)_2(\mu-Cl)]_2$ (100 mg, 0.085 mmol) en 8 mL de metanol se añade el ligando 2,4-diamino-6-(2-piridil)-1,3,5-triazina (33.8 mg, 0.180 mmol) y 6.4 mL de diclorometano. La mezcla se lleva a 60 °C por 24 horas bajo agitación constante en atmosfera de nitrógeno. La mezcla se lleva hasta casi sequedad con vacío y el

precipitado formado se filtra lavándolo con dos porciones de 8 mL de hexano. El producto se seca a vacío durante 4 horas a 65 °C. Rendimiento 68%.

Peso molecular: 772.29 g/mol.

- 5 **Análisis elemental (%) calculado para** $C_{34}H_{24}ClIrN_8 \cdot 3.5H_2O$: C, 48.89; H, 3.74; N, 13.41. **Encontrado:** C, 48.94; H, 3.91; N, 13.48.

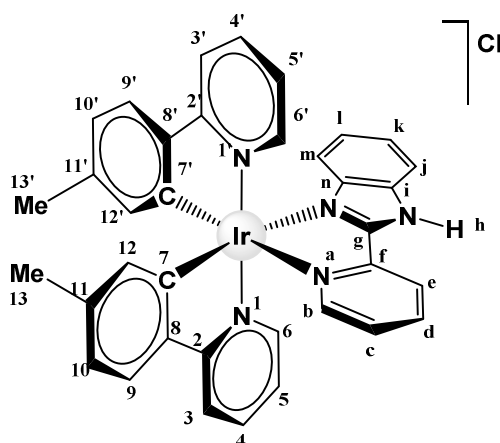
1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): pendiente de resolución.

MS (FAB⁺): m/z (%) = 737 (18) [M-Cl]⁺, 549 (28) [M-Cl-(pydatz)]⁺, 189 (67) [pydatzH]⁺.

- 10 **Solubilidad:** soluble en acetonitrilo y dimetilsulfóxido; poco soluble en cloroformo, acetona y metanol, e insoluble en agua.

Ejemplo 14: Síntesis y caracterización del complejo $[Ir(L^3)_2(pybzIm)]Cl$

15



- 20 Sobre una disolución de $[Ir_2Cl_2(tpy)_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2-(2-piridil)benzimidazol (0.037 g, 0.0189 mmol) junto a 8 mL de diclorometano y 10 mL de metanol destilado.

Se deja todo a reflujo durante 24 h a 60 °C. La disolución se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con dietiléter y se filtra con celita. Finalmente se seca a vacío. Se obtiene un sólido amarillo-verdoso. Rendimiento: 65.84 %.

25

Peso molecular: 759.31 g/mol.

Análisis elemental (%) calculado para $C_{36}H_{29}N_5ClIr \cdot 1.6H_2O$: C 54.86; H 4.12; N 8.89;

Encontrado: C 54.85; H 4.17; N 8.66

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 15.27 (s, 1H), 8.79 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.32 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.90 – 7.77 (m, 5H), 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.70 – 7.60 (m, 3H), 7.35 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.12 – 7.04 (m, 2H), 7.01 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.17 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.12 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 167.11 (s, 1C), 166.97 (s, 1C), 153.34 (s, 1C), 151.42 (s, 1C), 150.20 (s, 1C), 149.21 (s, 1C), 148.93 (s, 1C), 147.37 (s, 1C), 141.97 (s, 1C), 141.65 (s, 1C), 139.90 (s, 1C), 139.77 (s, 1C), 139.48 (s, 1C), 138.80 (s, 1C), 138.39 (s, 1C), 138.18 (s, 1C), 134.59 (s, 1C), 132.44 (s, 1C), 131.77 (s, 1C), 128.53 (s, 1C), 125.37 (s, 1C), 124.98 (s, 1C), 124.57 (s, 1C), 124.51 (s, 1C), 124.30 (s, 1C), 123.30 (s, 1C), 123.17 (s, 1C), 123.14 (s, 1C), 122.97 (s, 1C), 119.41 (s, 1C), 119.12 (s, 1C), 116.57 (s, 1C), 113.81 (s, 1C), 21.52 (s, 1C), 21.51 (s, 1C) ppm.

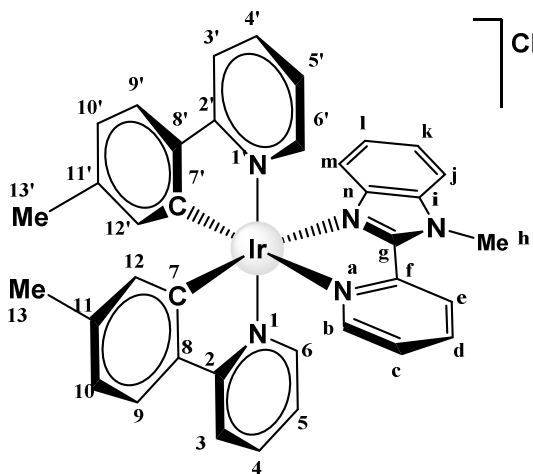
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3300 (w, $\nu_{\text{N-H}}$), 2946 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1603 (s, $\nu_{\text{C=C}}$ / $\nu_{\text{C-N}}$), 1473 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1447 (s), 773 (w, $\delta_{\text{C-C}}$), 751 (s, δ_{CHoop}).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 723.76 (100) ($[\text{M-Cl}]^+$), 528.78 (50) ($[\text{M-Cl-L}_2]^+$)

Conductividad molar (CH_3CN): 22 $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$.

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

20 Ejemplo 15: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^3)_2(\text{pyNMebzIm})]\text{Cl}$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2-(2-piridil)N-metilbenzimidazol (0.0396 g, 0.0189 mmol) junto a 8 mL de diclorometano y 10 mL de metanol destilado.

Se deja todo a reflujo durante 24 h a 60 °C. La disolución se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con dietiléter y se filtra con celita. Finalmente se seca a vacío. Se obtiene un sólido amarillo-anaranjado. Rendimiento: 78.4 %.

5 **Peso molecular:** 773.344 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $C_{37}H_{31}N_5ClIr \cdot 6H_2O$: C 50,42; H 4,92; N 7,95;

Encontrado: C 50.49; H 4.83; N 7.68

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 8.77 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^e), 8.28 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H^d), 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H^f), 8.12 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H^g), 7.97 – 7.91 (m, 2H, $H^{b,j}$), 7.87 – 7.78 (m, 4H, $H^{5,5',9,9'}$), 7.71 (t, J = 7.1 Hz, 1H, H^c), 7.65 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H^3), 7.59 (d, J = 5.6 Hz, 1H, $H^{3'}$), 7.42 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^k), 7.12 – 7.00 (m, 3H, $H^{4,4',l}$), 6.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H^{10}), 6.85 (d, J = 7.9 Hz, 1H, $H^{10'}$), 6.22 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^m), 6.08 (s, 1H, $H^{12'}$), 6.01 (s, 1H, H^{12}), 4.45 (s, 3H, H^h), 2.08 (s, 6H, $H^{13,13'}$) ppm.

15 **^{13}C { 1H } NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C)** δ = 167.08 (s, 1C), 166.90 (s, 1C), 152.73 (s, 1C), 151.88 (s, 1C), 150.87 (s, 1C), 149.35 (s, 1C), 148.94 (s, 1C), 147.79 (s, 1C), 146.94 (s, 1C), 141.86 (s, 1C), 141.52(s, 1C) , 139.52(s, 1C) , 139.47 (s, 1C), 138.84 (s, 1C), 138.65 (s, 1C), 138.37 (s, 1C), 138.15 (s, 1C), 136.51 (s, 1C), 132.34 (s, 1C), 131.57 (s, 1C), 128.40 (s, 1C), 126.09 (s, 1C), 125.32 (s, 1C), 125.02 (s, 1C), 124.64 (s, 1C), 123.16 (s, 1C), 123.07 (s, 1C), 122.97 (s, 1C), 119.44 (s, 1C), 119.11 (s, 1C), 116.84 (s, 1C), 112.51 (s, 1C), 48.58 (s, 1C), 25.48 (s, 1C), 21.53 (s, 1C) ppm.

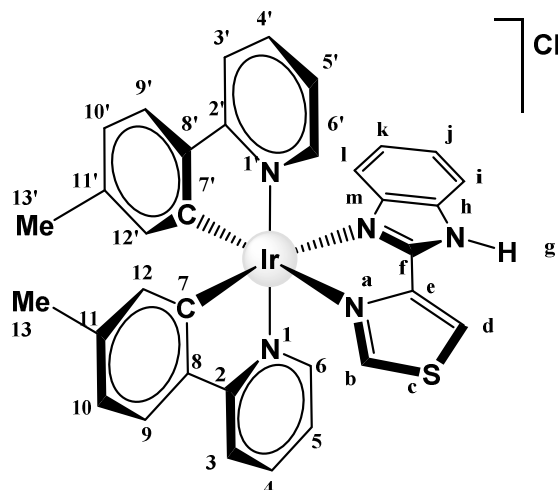
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2963 (w, ν_{CH}), 1604 (s, $\nu_{C=C} / \nu_{C-N}$), 1478 (s, $\nu_{C=N}$), 1427 (w, δ_{CH3} asim), 1350 (w, δ_{CH3} sim), 780 (w, δ_{C-C}), 742 (s, δ_{CHoop}).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 737.78 (100) ($[M-Cl]^+$), 528.75 (100) ($[M-Cl-L_3]^+$)

25 **Conductividad molar (CH_3CN):** 91.5 S·cm 2 /mol.

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

30 **Ejemplo 16:** Síntesis y caracterización del complejo $[Ir(L^3)_2(thbzol)]Cl$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando tiabendazol (0.0381 g, 0.0189 mmol) junto a una mezcla de diclorometano/metanol (4:5 18 mL). Se deja todo a reflujo durante 24 h a 60 °C. La disolución se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con dietiléter y se filtra con celita. Finalmente se seca a vacío. Se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento: 72.25%

Peso molecular: 725.40 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{SClIr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 49,84; H 4,06; N 8,55 ; **Encontrado:** C 50.11; H 3.95; N 8.51

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ = 15.54 (s, 1H, H^g), 9.21 (s, 1H, H^d), 8.49 (s, 1H, H^b), 8.18 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H^6), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^6), 7.87 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H^5), 7.83 – 7.76 (m, 3H, $\text{H}^{5,9,9'}$), 7.74 – 7.69 (m, 2H, $\text{H}^{3,3'}$), 7.67 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H^i), 7.28 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^j), 7.15 – 7.04 (m, 2H, $\text{H}^{4,4'}$), 6.96 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H^k), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H^{10}), 6.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{H}^{10'}$), 6.15 (s, 1H, $\text{H}^{12'}$), 6.12 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H^l), 6.09 (s, 1H, H^{12}), 2.07 (s, 3H, H^{13}), 2.06 (s, 3H, $\text{H}^{13'}$) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ = 167.14 (s, 1C, C^2), 167.05 (s, 1C, $\text{C}^{2'}$), 159.07 (s, 1C, C^b), 149.15 (s, 1C, C^3), 148.72 (s, 1C, $\text{C}^{3'}$), 148.48 (s, 1C, $\text{C}^{11'}$), 147.23 (s, 1C, C^{11}), 144.53 (s, 1C, C^e), 142.05 (s, 1C, C^8), 141.93 (s, 1C, $\text{C}^{8'}$), 139.45 (s, 1C, C^m), 139.05 (s, 1C, $\text{C}^{7'}$), 138.73 (s, 1C, $\text{C}^{7'}$), 138.34 (s, 1C, C^5), 138.18 (s, 1C, $\text{C}^{5'}$), 134.27 (s, 1C, C^n), 132.41 (s, 1C, C^{12}), 132.12 (s, 1C, $\text{C}^{12'}$), 125.76 (s, 1C, C^d), 124.76 (s, 1C, C^9), 124.73 (s, 1C, $\text{C}^{9'}$), 124.55 (s, 1C, C^j), 123.83 (s, 1C, C^k), 123.22 (s, 1C, C^4), 123.11 (s, 1C, $\text{C}^{4'}$), 122.98 (s, 1C, C^{10}), 122.86 (s, 1C, $\text{C}^{10'}$), 119.36 (s, 1C, C^6), 119.02 (s, 1C, $\text{C}^{6'}$), 116.34 (s, 1C, C^l), 113.39 (s, 1C, C^i), 21.50 (s, 1C, C^{13}), 21.48 (s, 1C, $\text{C}^{13'}$) ppm.

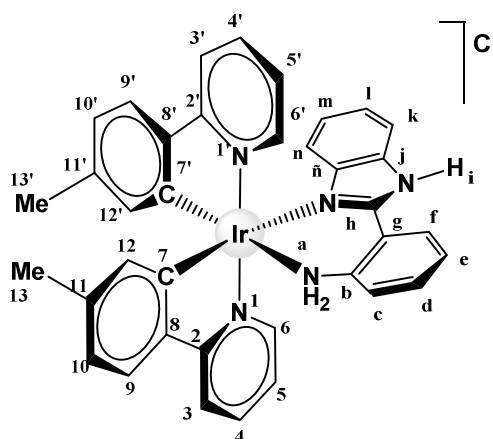
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3063 (w, $\nu_{\text{C}=\text{CH}}$), 1605 (s, $\nu_{\text{C}=\text{C}} / \nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1476 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 772 (w, $\delta_{\text{C}-\text{C}}$), 751 (s, δ_{CHoop}).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 729.76 (100) ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 528.80 (60) ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{L}_4]^+$)

Conductividad molar (CH_3CN): 18,8 $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.

- 5 **Solubilidad:** soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

Ejemplo 17: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^3)_2(\text{aphbzIm})]\text{Cl}$



10

Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2-(2-aminofenil)-benzimidazol (0.398 g, 0.189 mmol) junto a 8 mL de diclorometano y 10 mL de metanol destilado.

- 15 Se deja todo a reflujo durante 24h a 60°C. Se deja todo a reflujo durante 24 h a 60 °C. La disolución obtenida se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con dietiléter y se filtra con celita. Finalmente se seca a vacío y se consigue obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 75.93%.

- 20 **Peso molecular:** 773.345 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{ClIr}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: C 54,3; H 4,43; N 8,56;

Encontrado: C 54.43; H 4.46; N 8.29

- 25 **^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C)** δ = 14.21 (s, 1H), 8.69 (d, J = 5.9, 1.4 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 7.95 – 7.89 (m, 2H), 7.88 – 7.83 (m, 2H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.67 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 7.22 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.10 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 6.78 (m, 2H), 6.75 – 6.64 (m, 3H), 6.56 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 6.41 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.96 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.88 (s, 3H) ppm.

^{13}C { ^1H }NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 168.31(s, 1C), 166.74 (s, 1C), 150.39 (s, 1C), 149.93 (s, 1C), 149.83 (s, 1C), 149.36 (s, 1C), 148.53 (s, 1C), 142.69 (s, 1C), 142.50 (s, 1C), 142.17 (s, 1C), 142.07 (s, 1C), 138.18 (s, 1C), 138.12 (s, 1C), 137.54 (s, 1C), 134.06 (s, 1C), 132.45 (s, 1C), 131.91 (s, 1C), 131.35 (s, 1C), 130.08 (s, 1C), 124.61 (s, 1C), 124.15 (s, 1C), 123.46 (s, 1C), 122.65 (s, 1C), 122.51 (s, 1C), 122.25 (s, 1C), 122.05 (s, 1C), 121.92 (s, 1C), 121.85 (s, 1C), 121.19 (s, 1C), 119.28 (s, 1C), 118.23 (s, 1C), 117.12 (s, 1C), 112.35 (s, 1C), 64.94 (s, 1C), 48.61 (s, 1C), 21.60 (s, 1C), 21.36(s, 1C) ppm.

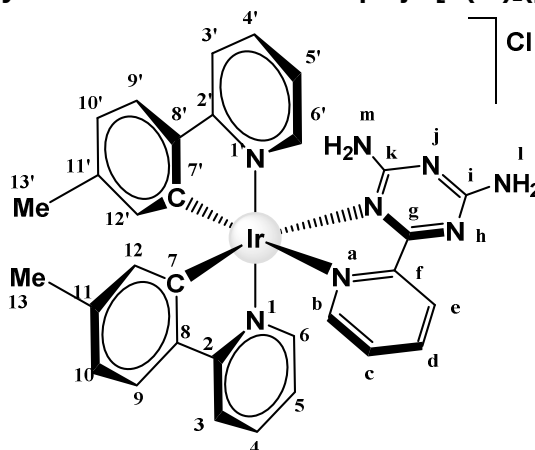
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3396 (w, $\nu_{\text{N-H}}$), 3010 (w, $\nu_{\text{C=CH}}$), 1605 (s, $\nu_{\text{C=C}} / \nu_{\text{C-N}}$), 1476 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 770 (w, $\delta_{\text{C-C}}$), 748 (s, δ_{CHoop}).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 737.75 (100) ($[\text{M-Cl}]^+$), 528.72 (82) ($[\text{M-Cl-L}_5]^+$)

Conductividad molar (CH_3CN): 32,4 $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

Ejemplo 18: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^3)_2(\text{pydaT})]\text{Cl}$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2,4-diamino-6-(2-piridil)-1,3,5 triazina (0.356 g, 0.189 mmol) junto a 8 mL de diclorometano y 10 mL de metanol destilado.

Se deja todo a reflujo durante 24 h a 60 °C. La disolución obtenida se lleva a sequedad. El sólido obtenido se lava con dietiléter y se filtra con celita. Finalmente se seca a vacío y se consigue muy poco sólido de color amarillo. Rendimiento: 40.42 %.

Peso molecular: 752.286 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{ClIr}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$: C 48,42; H 4,14; N 14,12; **Encontrado:** C 48.63; H 4.18; N 13.81

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 8.55 (d, J = 8.1, Hz, 1H, H^e), 8.29 – 8.24 (m, 3H, H^{d,3',6'}), 8.20 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H³), 8.02 – 7.90 (m, 2H, H^{4',4}), 7.88 – 7.84 (m, 2H, H^{k,9'}), 7.82 – 7.71 (m, 4H, H^{k,9,c,i}), 7.69 (d, J = 5.2 Hz, 1H, H^b), 7.50 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H^{6'}), 7.26 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H⁵), 7.20 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H^{5'}), 6.84 – 6.82 (m, 2H, H^{10,10'}), 5.99 (s, 1H, H^{12'}), 5.80 (s, 1H, H¹²), 5.33 (s, 1H, Hⁱ), 2.03 (s, 3H, H¹³), 2.02 (s, 3H, H^{13'}) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 170.51 (s, 1C, C⁹), 166.65 (s, 1C, C^{2'}), 166.42 (s, 1C, C²), 165.19 (s, 1C, C^k), 164.91 (s, 1C, C^j), 153.94 (s, 1C, C^f), 150.22 (s, 1C, C⁶), 149.25 (s, 1C, C^b), 148.69 (s, 1C, C^{6'}), 148.64 (s, 1C, C⁷), 147.56 (s, 1C, C^{7'}), 142.16 (s, 1C, C⁸), 141.10 (s, 1C, C⁸), 139.94 (s, 1C, C¹¹), 139.82 (s, 1C, C¹¹), 139.58 (s, 1C, C^d), 138.71 (s, 1C, C⁴), 138.67 (s, 1C, C^{4'}), 132.18 (s, 1C, C^{12'}), 130.85 (s, 1C, C¹²), 130.66 (s, 1C, C^c), 127.18 (s, 1C, C^e), 125.54 (s, 1C, C^{9'}), 125.05 (s, 1C, C⁹), 123.76 (s, 1C, C⁵), 123.68 (s, 1C, C^{5'}), 123.67 (s, 1C, C¹⁰), 123.61 (s, 1C, C^{10'}), 119.78 (s, 1C, C³), 119.67 (s, 1C, C³), 21.52 (s, 1C, C¹³), 21.46 (s, 1C, C^{13'}) ppm.

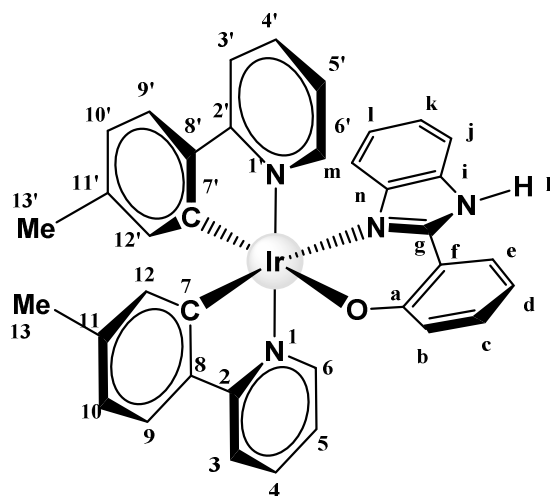
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3361 (w, $\nu_{\text{N-H}}$), 3026 (w, $\nu_{\text{C=CH}}$), 1625 (s, $\nu_{\text{C=C / C-N}}$), 1477 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 778 (w, $\delta_{\text{C-C}}$), 764 (s, δ_{CHoop}).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 716.67 (100) ($[\text{M-Cl}]^+$), 528.72 (20) ($[\text{M-Cl-L}_6]^+$)

Conductividad molar (CH_3CN): 91,4 $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

Ejemplo 19: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^3)_2(\text{hphbzIm})]$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2-(2-hidroxifenil)-benzimidazol (0.398 g, 0.189 mmol) junto a la sal Na_2CO_3 (0.0365 g, 0.344 mmol) y una mezcla de etoxietanol / agua (1:1 20 mL) previamente desoxigenados.

Se deja todo a reflujo durante 24 h a 110 °C. Se filtra y se termina de evaporar
5 llevando a sequedad con ayuda de una trampa de vacío. El sólido se lava con dietiléter y se filtra 3 veces para asegurar que queda completamente libre de impurezas. Después se seca a vacío durante un par de horas, y finalmente se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento: 64.1%.

10 **Peso molecular:** 737.87 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{OIr} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$: C 54.27; H 4.68; N 6.84;

Encontrado: C 54.83; H 4.18; N 6.38

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 8.78 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.08 – 7.94 (m, 3H),
15 7.80 – 7.70 (m, 4H), 7.67 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.14 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.04 – 6.95 (m, 3H), 6.71 – 6.64 (m, 1H), 6.67 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.61 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.54 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.38 – 6.32 (m, 2H), 6.18 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H), 5.77 (s, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.97 (s, 3H) ppm.

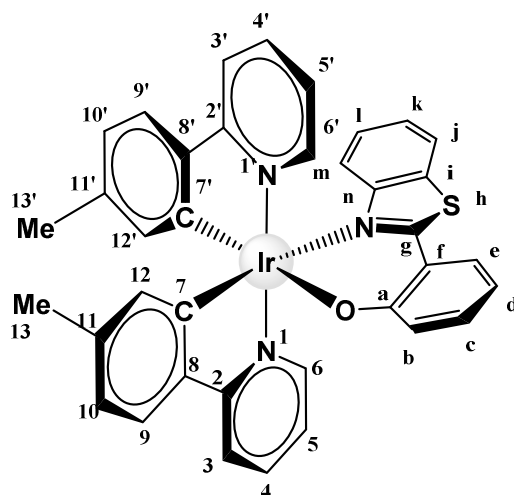
^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ = 167.93 (s, 1C), 167.49 (s, 1C), 166.30
20 (s, 1C), 153.79 (s, 1C), 151.34 (s, 1C), 149.43 (s, 1C), 149.24 (s, 1C), 147.88 (s, 1C), 142.89 (s, 1C), 142.43 (s, 1C), 142.27 (s, 1C), 137.71 (s, 1C), 137.35 (s, 1C), 137.00 (s, 1C), 136.88 (s, 1C), 135.03 (s, 1C), 133.59 (s, 1C), 131.97 (s, 1C), 131.22 (s, 1C), 128.40 (s, 1C), 124.59 (s, 1C), 123.66 (s, 1C), 123.18 (s, 1C), 121.95 (s, 1C), 121.63 (s, 1C), 121.49 (s, 1C), 121.03 (s, 1C), 120.86 (s, 1C), 120.79 (s, 1C), 118.46 (s, 1C),
25 118.07 (s, 1C), 117.31 (s, 1C), 114.91 (s, 1C), 112.48 (s, 1C), 111.32 (s, 1C), 21.48 (s, 1C), 21.43 (s, 1C) ppm.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1460 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 770 (w, $\delta_{\text{C-C}}$).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 738.06 (25) ($[\text{M}]^+$), 529.07 (100) ($[\text{M-L}_7]^+$)

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en
30 acetona.

Ejemplo 20: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^3)_2(\text{hphbzTz})]$



Sobre una disolución de $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_4]$ (0.1 g, 0.086 mmol), se añade el ligando 2-(2-hidroxifenil)-benzotiazol (0.043 g, 0.189 mmol) junto a la sal Na_2CO_3 (0.0365 g, 0.344 mmol) y una mezcla de etoxietanol / agua (1:1 20 mL) previamente desoxigenados.

- 5 Se deja todo a reflujo durante 24 h a 110 °C. Se filtra y se termina de evaporar llevando a sequedad con ayuda de una trampa de vacío- N_2 . El sólido se lava con dietiléter y se filtra 3 veces para asegurar que queda completamente libre de impurezas. Después se seca a vacío durante un par de horas, y finalmente se obtiene un sólido naranja-rojizo. Rendimiento: 56.22 %.

10

Peso molecular: 754.92 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{OSIr} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 57,5; H 3,91; N 5,44;

Encontrado: C 57.55; H 3.77; N 5.33.

- 15 **^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C)** δ = 9.09 (d, J = 5.7 Hz, 1H, H^6), 8.20 (d, J = 5.8 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), 7.84 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H^b), 7.72 – 7.57 (m, 4H, $\text{H}^{3',e,4,9}$), 7.57 – 7.43 (m, 2H, $\text{H}^{4',3}$), 7.39 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H^9), 7.10 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^d), 7.04 – 6.92 (m, 3H, $\text{H}^{m,k,5'}$), 6.84 (t, J = 8.6 Hz, 1H, H^c), 6.76 – 6.61 (m, 3H, $\text{H}^{5,10,10'}$), 6.48 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H^j), 6.37 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H^l), 6.28 (s, 1H, H^{12}), 5.83 (s, 1H, H^{12}), 2.04 (s, 3H, H^{13}),
20 2.03 (s, 3H, $\text{H}^{13'}$) ppm.

- ^{13}C { ^1H } NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C)** δ = 169.13 (s, 1C, C), 168.74 (s, 1C, C), 168.67 (s, 1C, C), 168.35 (s, 1C, C), 154.29 (s, 1C, $\text{C}^{6'}$), 150.56 (s, 1C, C^6), 150.27 (s, 1C, C), 149.06 (s, 1C, C), 148.51 (s, 1C, C), 142.31 (s, 1C, C), 141.60 (s, 1C, C), 139.23 (s, 1C, C), 139.17 (s, 1C, C), 136.68 (s, 1C, C^4), 136.44 (s, 1C, C^4), 134.55 (s, 1C, $\text{C}^{12'}$), 133.38 (s, 1C, C^m), 132.54 (s, 1C, C), 132.00 (s, 1C, C^{12}), 130.64 (s, 1C, C^3), 126.12 (s, 1C, C^c), 124.80 (s, 1C, C^9), 124.47 (s, 1C, C^d), 124.37 (s, 1C, C^j), 123.46 (s, 1C, C^9), 122.80 (s, 1C, C^k), 122.73 (s, 1C, C^5), 121.53 (s, 1C, C^3), 121.41

(s, 1C, C), 120.95 (s, 1C, C⁵), 120.82 (s, 1C, C¹⁰), 120.72 (s, 1C, C^{10'}), 118.12 (s, 1C, C^e), 117.99 (s, 1C, C^b), 114.43 (s, 1C, Cⁱ), 22.14 (s, 1C, C¹³), 21.84 (s, 1C, C^{13'}) ppm

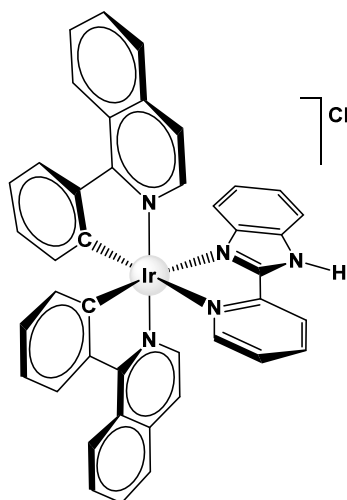
MS (FAB⁺): m/z (%) = 754.63 (90) ([M]⁺), 528.70 (100) ([M-L₈]⁺)

5 **Conductividad molar (CH₃CN):** 2,6 S·cm²/mol.

Solubilidad: soluble en DMSO, cloroformo y diclorometano y parcialmente soluble en acetona.

Ejemplo 21: Síntesis y caracterización del complejo [Ir(L⁶)₂(PyBzIm)]Cl

10



En un matraz Schlenk se prepara una mezcla de [Ir₂(L⁶)₄] (0.1000 g, 0.0782 mol), piridilbenzimidazole (32.146 mg 164.67 mmol), 5 mL de metanol y 4 mL CH₂Cl₂ y se calienta a reflujo con agitación a 60°C durante una noche. La mezcla de reacción adquiere un intenso color rojo. Se evapora hasta sequedad y el residuo obtenido se lava con *n*-hexano. Se filtra el sólido y se seca a vacío. Se obtiene un sólido naranja. Rendimiento: 74%.

20 **Peso molecular:** 831.3976 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para C₄₂H₂₉N₅IrCl·(CH₂Cl₂)_{0.7}·(H₂O)_{2.3}: C 55.01; H 3.78; N 7.51; **Encontrado:** C 55.10; H 3.75; N 7.42.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ= 16.22 (s, 1H, H^{N-H}), 9.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H^d), 8.98 – 8.87 (m, 2H, H^{4,4'}), 8.27 (dd, *J* = 7.9, 4.9 Hz, 3H, H^{16,16'}), 8.05 (t, 1H, H^c), 7.92 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Hⁱ), 7.89 – 7.82 (m, 2H, H^{7,7'}), 7.74 (m, *J* = 11.7, 6.4, 3.4 Hz, 4H, H^{5,5',6,6'}), 7.66 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H^d), 7.57 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, H¹⁰), 7.36 (d, *J* = 6.4 Hz,

^1H , H^{10}), 7.29 – 7.22 (m, 4H, b, $\text{H}^{9,9'}$), 7.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^{15}), 7.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^{15}), 6.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{H}^{k,14,14'}$), 6.44 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^{13}), 6.34 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H^{13}), 5.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H^l).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 169.50(s, 1C, C^2), 169.26(s, 1C, $\text{C}^{2'}$),
 5 155.01(s, 1C, C^{12}), 152.95(s, 1C, C^e), 150.21(s, 1C, $\text{C}^{12'}$), 148.78(s, 1C, C^a), 146.24(s, 1C, C^f), 146.16(s, 1C, C^{11}), 141.32(s, 1C, $\text{C}^{11'}$), 140.42(s, 1C, C^{10}), 140.03(s, 1C, $\text{C}^{10'}$),
 139.53(s, 1C, C^c), 137.07, 136.89, 135.28(s, 1C, C^h), 133.20(s, 1C, C^{13}), 132.48(s, 1C, $\text{C}^{13'}$), 131.64, 131.55, 130.86, 130.71, 130.48, 130.05, 128.67, 128.60, 127.66, 127.48,
 127.21, 127.12, 126.96, 126.63, 126.37, 126.35, 125.50(s, 1C, C^j), 124.54(s, 1C, C^k),
 10 122.16, 122.04, 121.84, 121.50, 117.12(s, 1C, C^l), 114.92 (s, 1C, C^i), 77.37, 31.08.

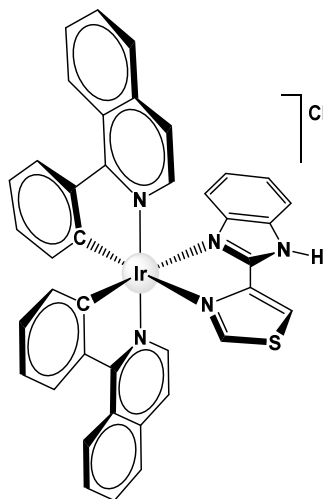
FT-IR (cm^{-1}): 3033 (w, $\nu_{\text{C}=\text{H}}$), 1604 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1048 (m, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 628 (s, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$), 734 (vs, δ_{CHoop})

MS(FAB+): $m/z(\%) = 601$ ($[\text{Ir}(\text{piq})_2\text{-H}^+]$), 796 ($[\text{M-Cl}]$)

Conductividad molar (CH_3CN): 24,15 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

15 **Solubilidad:** soluble en éter etílico, cloroformo, metanol y acetona, parcialmente soluble en acetonitrilo e insoluble en hexano.

Ejemplo 22: Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{L}^6)_2(\text{tbz})]\text{Cl}$



20

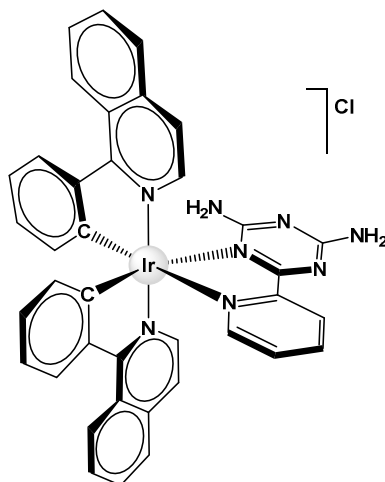
En un matraz Schlenk se prepara una mezcla de $[\text{Ir}_2(\text{L}^6)_4]$ (0,075 g, 58.94 μmol), tiabendazole (24.99 mg 124.17 μmol), 5 mL de metanol y 4 mL CH_2Cl_2 y se calienta a reflujo con agitación a 60°C durante una noche. La mezcla de reacción adquiere un intenso color rojo. Se evapora hasta sequedad y el residuo obtenido se lava con 2
 25 fracciones de 5 mL de *n*-hexano. Se filtra el sólido y se seca a vacío. Se obtiene un sólido naranja.

Peso molecular: 837.4058 g/mol

Análisis elemental (%) calculado para $C_{40}H_{27}N_5IrSCl \cdot (CH_3OH) \cdot (H_2O)$: C 55.49; H 3.45; N 7.89 S 3.61; **Encontrado:** C 55.49; H 3.96; N 7.52; S 3.28.

- 5 **1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C)** δ = 15.76 (s, 1H, H^g), 10.16 (s, 1H, H^e), 8.93 (m, 2H, $H^{4,4'}$), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 2H, $H^{16,16'}$), 7.94 (s, 1H, H^b), 7.88 (m, 2H, $H^{7,7'}$), 7.76 (m, J = 14.1, 9.4, 6.5 Hz, 6H, $H^{5,5',6,6',10,10'}$), 7.39 (d, J = 6.4 Hz, 1H, H^a), 7.29 (d, J = 6.0 Hz, 2H, $H^{9,9'}$), 7.23 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H^h), 7.20 (t, J = 5.0 Hz, 1H, $H^{15'}$), 7.09 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H^{15}), 6.88 (dd, J = 14.1, 7.1 Hz, 3H, $H^{14,14',i}$), 6.46 (d, J = 7.5 Hz, 1H, $H^{13'}$), 6.39 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H^{13}), 5.90 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H^i).
- 10 **$^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C)** δ = 169.44, 169.20, 155.10, 152.04, 150.41, 148.17, 146.51, 146.46, 146.27(s, 1C, C^c), 141.52, 140.31(s, 1C, C^a), 139.57, 137.11, 136.95, 134.89(s, 1C, C^k), 133.12(s, 1C, $C^{13'}$), 132.86(s, 1C, C^{13}), 131.65, 131.53, 130.53(s, 1C, C^{16}), 130.47(s, 1C, $C^{16'}$), 130.44, 130.01, 128.69, 128.57, 127.68(s, 1C, C^7), 127.48(s, 1C, C^7), 127.08(s, 1C, C^4), 126.92(s, 1C, $C^{4'}$), 126.33, 126.27, 125.67, 124.98(s, 1C, C^h), 124.10, 122.13(s, 1C, C^9), 121.99(s, 1C, $C^{9'}$), 121.84(s, 1C, C^{15}), 121.50(s, 1C, $C^{15'}$), 117.03(s, 1C, C^j), 114.33.
- 15 **FT-IR (cm^{-1}):** 3034 (w, $\nu_{C=CH}$), 1047 (m, $\nu_{C=N}$), 627 (s, $\delta_{C=C}$), 742 (vs, δ_{CHoop})
- MS(FAB+):** $m/z(\%)$ = 601 ($[Ir(piq)_2-H^+]$), 802 ($[M-Cl^-]$)
- 20 **Conductividad molar (CH_3CN):** 22,9 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
- Solubilidad:** soluble en etanol, cloroformo, éter etílico, acetonitrilo y acetone e insoluble en hexane.

Ejemplo 23: Síntesis y caracterización del complejo $[Ir(L^6)_2(2-pydat)]Cl$



25

En un matraz Schlenk se prepara una mezcla de $[Ir_2(L^6)_4]$ (0.072 g, 57 mmol), 2-piridilbenzimidazole (21,3 mg, 113 mmol), 5 mL de metanol y 4 mL CH_2Cl_2 y se

calienta a reflujo con agitación a 60°C durante una noche. La mezcla de reacción adquiere un intenso color rojo. Se evapora hasta sequedad y el residuo obtenido se lava con 2 fracciones de 5 mL de *n*-hexano. Se filtra el sólido y se seca a vacío. Se obtiene un sólido rojo. Rendimiento: Yield: 74%.

5

Peso molecular: 824.3658 g/mol

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ= 8.91 (t, *J* = 8.8 Hz, 3H, H^{4,4',a}), 8.28 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H¹⁶), 8.24 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H^{16'}), 8.15 (s, 1H, H^{N-H}), 8.06 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H, H¹⁰, b), 8.00 – 7.95 (m, 2H, H^{7,7'}), 7.91 (s, 1H, H^{N-H}), 7.78 (m, *J* = 4.7, 3.3 Hz, 4H, H^{5,5',6,6'}), 7.51 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H, H^{d,9}), 7.42 – 7.33 (m, 2H, H^{c,9'}), 7.17 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, H^{10'}), 7.12 – 7.06 (m, 3H, H^{N-H,15,15'}), 6.83 (q, *J* = 7.7 Hz, 2H, H^{14,14'}), 6.20 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, H^{13,13'}), 5.39 (s, 1H, H^{N-H}).

¹³C{¹H}NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ= 170.69, 169.14, 168.64, 165.27, 164.88, 155.05, 151.88, 149.53(s, 1C, C^d), 149.35, 146.01, 145.47, 141.71(s, 1C, C¹⁰), 139.67(s, 1C, C^{10'}), 139.07(s, 1C, C^b), 137.19, 137.07, 132.64, 131.89, 131.67, 131.51, 131.36, 131.03, 130.65, 129.76(s, 1C, C^c), 128.94(s, 1C, C^a), 128.77, 127.89, 127.57, 127.24, 126.81, 126.55, 126.49, 123.21, 122.62, 122.35, 121.96(s, 1C, C⁹).

FT-IR (cm⁻¹): 3041 (w, ν_{C=CH}), 1613 (m, ν_{C=C}), 1038 (m, ν_{C=N}), 625 (s, δ_{C=C}), 730 (vs, δ_{CHoop})

MS(FAB+): m/z(%)= 601 ([Ir(piq)₂-H⁺]), 789 ([M-Cl⁻])

Conductividad molar (CH₃CN): 117,37 S·cm²·mol⁻¹

Solubilidad: soluble en metanol, cloroformo, éter etílico, acetonitrilo y acetona e insoluble en hexano.

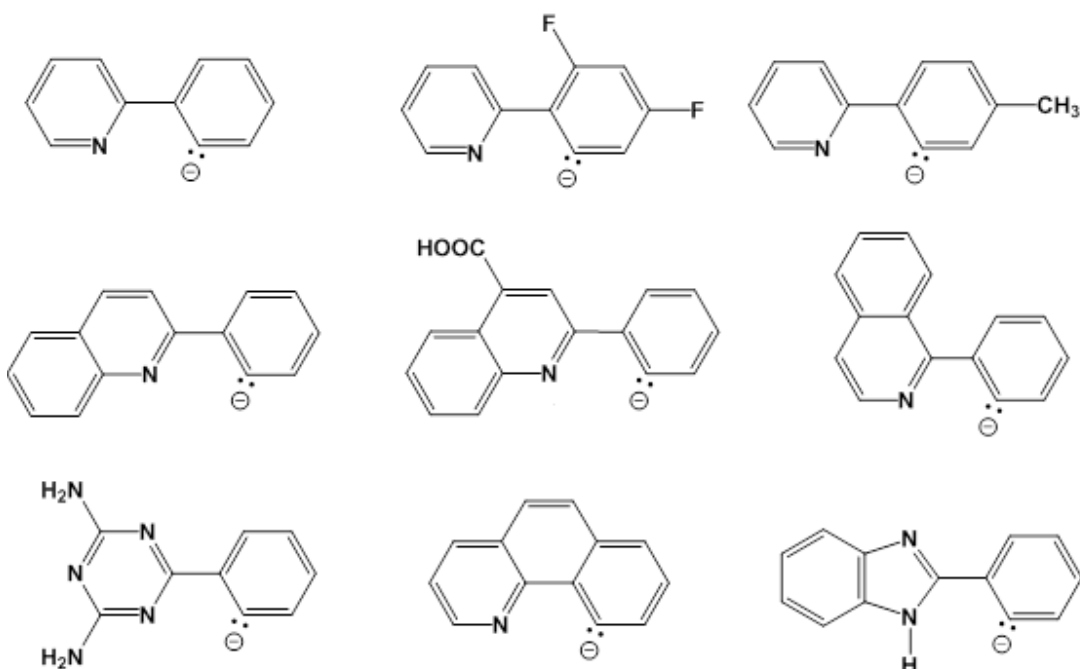
25

REIVINDICACIONES

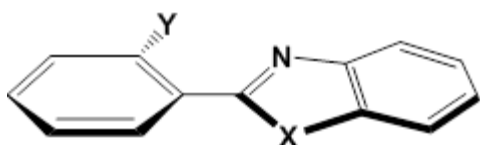
1. Complejo de Ir(III) de fórmula general $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{O})]$ o $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]\text{A}$, caracterizado por que A es un anión, cada $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ es un ligando ciclometalado independiente y $(\text{N}^{\wedge}\text{O})$ o $(\text{N}^{\wedge}\text{N}')$ es un ligando arilazol.

2. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 1, caracterizado por que

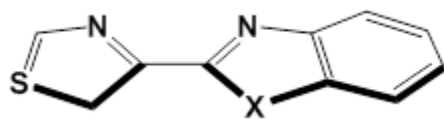
- dicho anión A está seleccionado entre un haluro, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato o tosilato;
- dichos ligandos ciclometalados $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ están seleccionados independientemente de entre:



- y dicho ligando arilazol $(\text{N}^{\wedge}\text{O})$ o $(\text{N}^{\wedge}\text{N}')$ está seleccionado del grupo formado por:

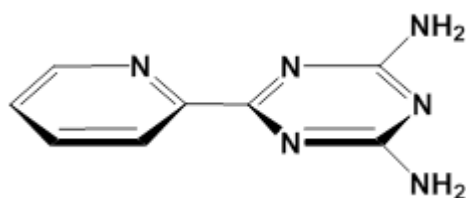


en que Y es OH o NH_2 , y
X es NH, N-Me, S u O;

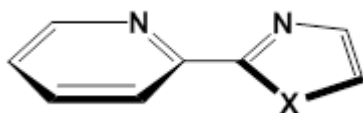


en que X es NH, N-Me, S u O;

5

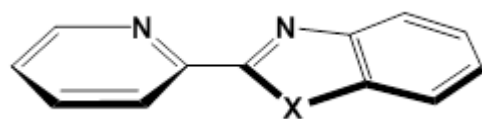


;

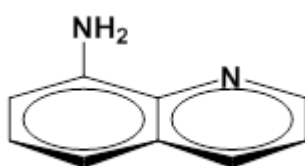


en que X es N-H, N-CH₃, N-CH₂Ph, O o S;

10

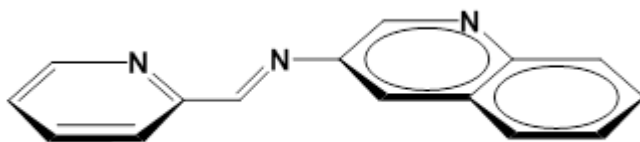


en que X es N-CH₂Ph, O o S;



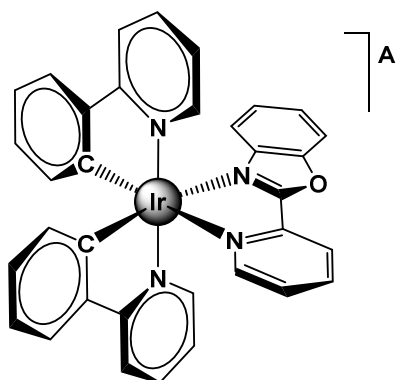
; y

15



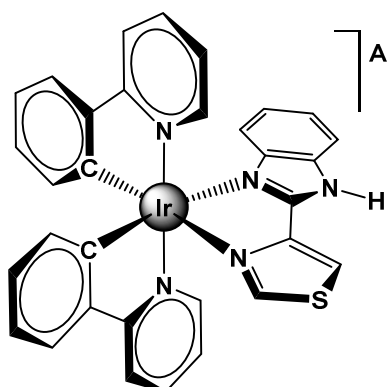
en que dicho ligando (N[^]O) forma parte del complejo en la forma desprotonada.

3. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



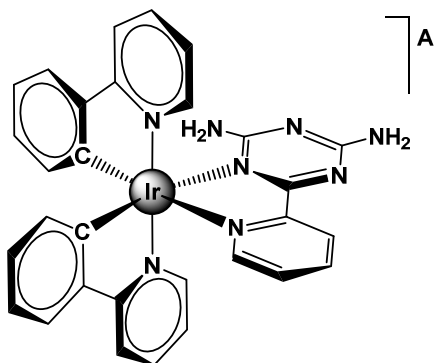
5 en que A es un haluro.

4. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



10 en que A es un haluro.

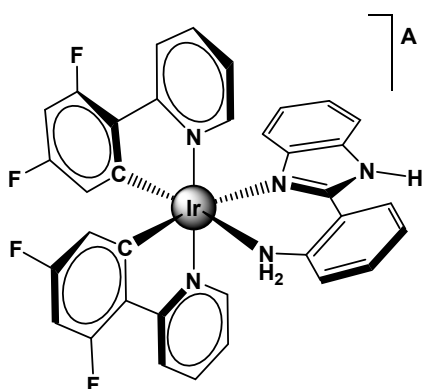
15 5. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

5

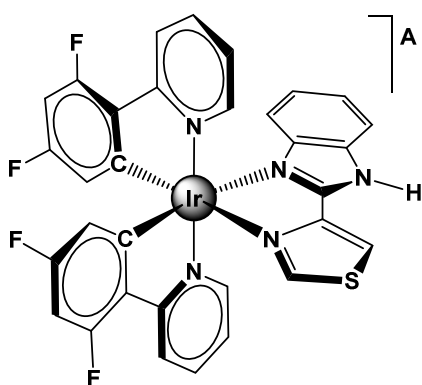
6. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

10

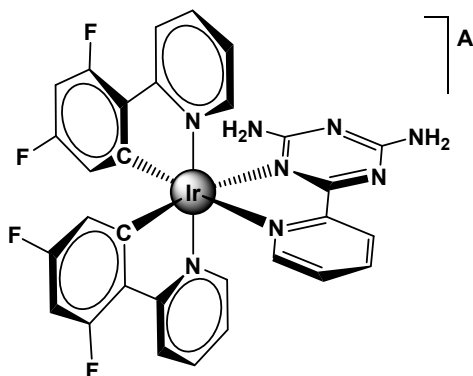
7. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

15

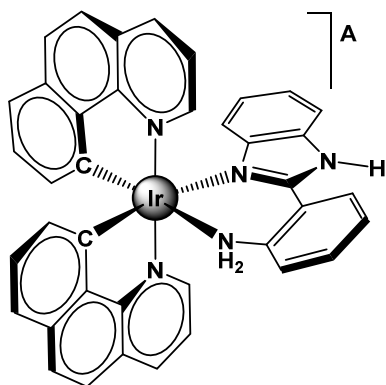
8. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

9. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

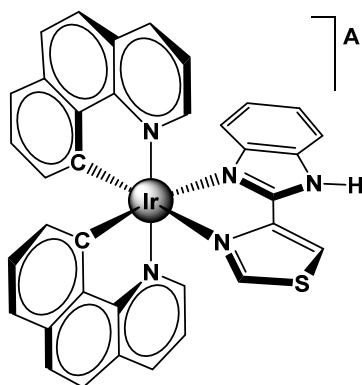
5



en que A es un haluro.

10. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

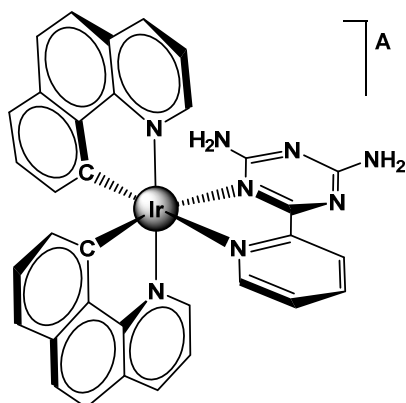
10



en que A es un haluro.

11. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

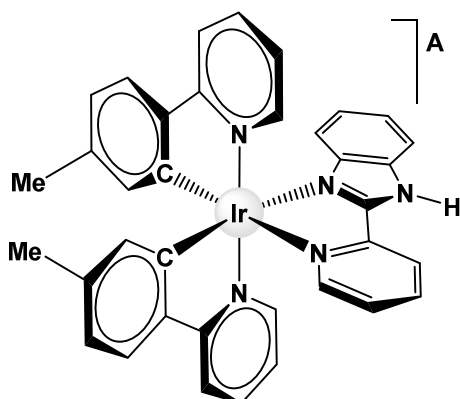
15



en que A es un haluro.

5

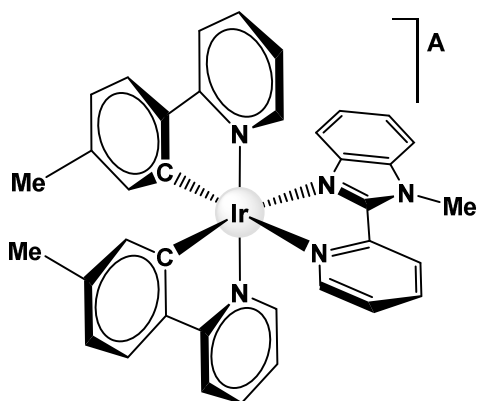
12. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

10

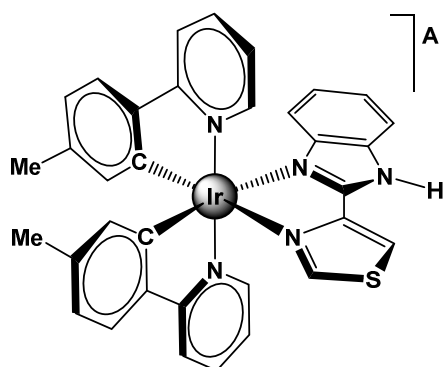
13. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

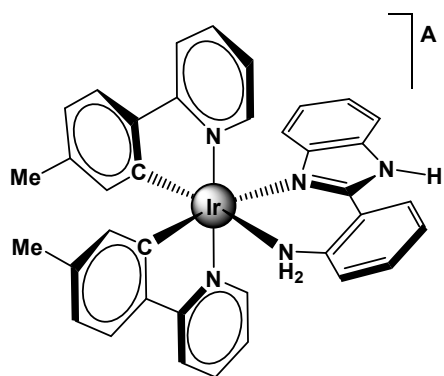
15

14. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



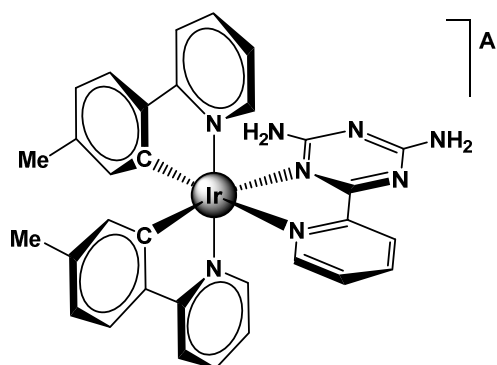
en que A es un haluro.

- 5 15. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



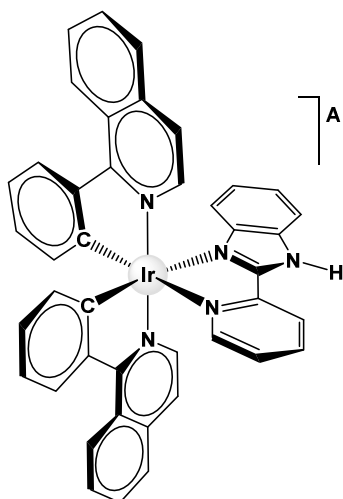
en que A es un haluro.

- 10 16. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

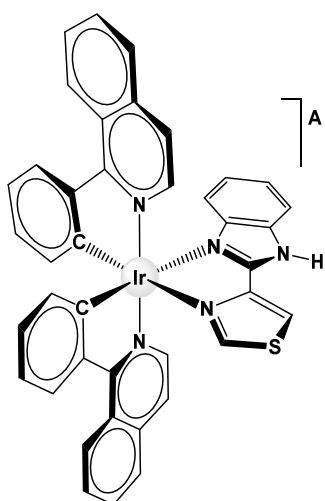
- 15 17. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



en que A es un haluro.

18. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

5

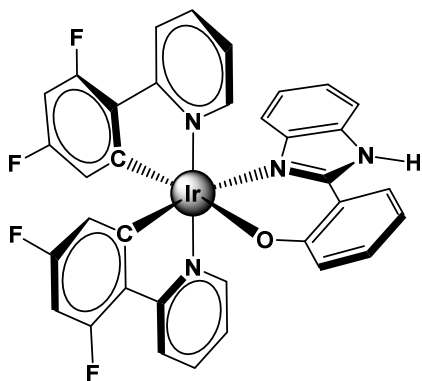


en que A es un haluro.

10

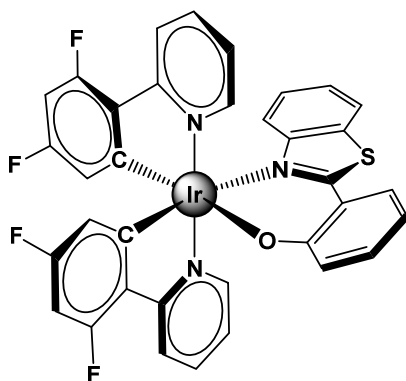
19. Un complejo de Ir(III) según una de las reivindicaciones 2 a 18, en que dicho haluro es cloruro.

20. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula



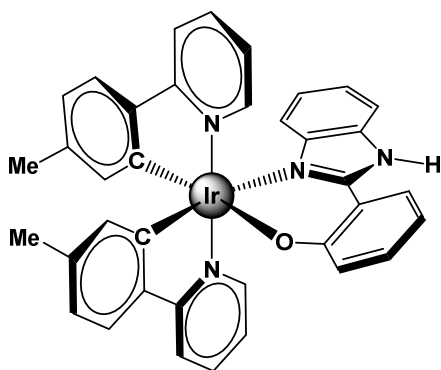
21. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

5



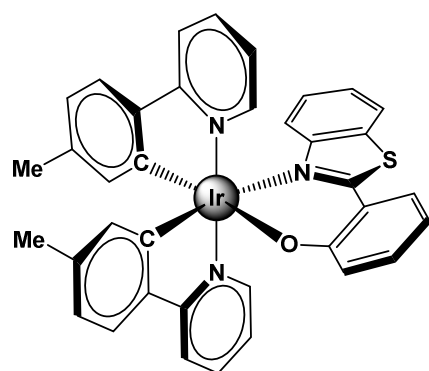
22. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

10



23. Un complejo de Ir(III) según la reivindicación 2, de fórmula

15





②① N.º solicitud: 201630610

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.05.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CARRIÓN, M.C. et al. "Synthesis of luminescent cyclometalated Ir(III) complexes with arylazoles ligands with potential anticancer and sensor properties". <i>Libro de resúmenes</i> , XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, A Coruña (España), Julio 19-23, 2015; Editores: J. Arturo Santaballa López, Emilia Iglesias Martínez, Teresa Rodríguez Blas, Moisés Canle López, José Pérez Sestelo, Darío Prada Rodríguez. Ver página 59, S1-PP-07.	1-23
X	PARK, H.R. et al. "Luminescence Color Tuning of the Iridium Complexes by Interligand Energy Transfer (ILET) with Ancillary Ligands for Organic Emitting Diode". <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> 2014, Volumen 14, Número 7, páginas 5304-5308. Ver página 5304, resumen; página 5306, figura 1.	1-23
X	CN 101481610 A (UNIV TIYUAN TECHNOLOGY) 15.07.2009, (resumen; fórmulas I y V) [en línea] [recuperado el 26.10.2016]. Recuperado de: Base de datos WPI/Thomson. Número de Acceso AN: 2009-L83856.	1-23
X	US 2002/0134984 A1 (IGARASHI, T.) 26.09.2002, párrafos [0005], [0016]-[0017], [0072]; páginas 12 y página 24.	1-23
X	LIU, Y. et al. "Phosphorescent Iridium(III) Complex with an N ⁴ O Ligand as a Hg ²⁺ -Selective Chemodosimeter and Logic Gate". <i>Inorganic Chemistry</i> 2011, Volumen 50, páginas 5969-5977. Ver página 5969, resumen; página 5970, esquema 1.	1-23
X	US 2008/0217606 A1 (CHENG, C.-H. et al.) 11.09.2008, Párrafos [0002] y [0013]; página 21.	1-23
X	WO 2004/045001 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 27.05.2004, Párrafos [0001] y [0007].	1-23
X	HAO, Y. et al. "Multicolor emitting from a single component emitter: New iridium(III) complexes with ancillary ligand 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole". <i>Synthetic Metals</i> 2010, Volumen 160, páginas 1210-1215. Ver página 1210, resumen; página 1211, figura 1.	1-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
31.10.2016

Examinador
G. Esteban García

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D235/06 (2006.01)
C07D263/57 (2006.01)
C07D277/06 (2006.01)
C07D215/40 (2006.01)
C07D401/04 (2006.01)
C07D401/12 (2006.01)
C07D413/04 (2006.01)
C07D417/04 (2006.01)
C09K11/06 (2006.01)
C01G55/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C09K, C01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,REGISTRY,HCAPLUS,TXTE,NPL,XPESP,BIOSIS,MEDLINE,EMBASE,NCBI,GOOGLE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.10.2016

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 3-20, 22

SI

Reivindicaciones 1, 2, 21, 23

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-23

NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CARRIÓN, M.C. et al. XXXV Reunión Biental de la Real Sociedad Española de Química, A Coruña (España), 2015; página 59, S1-PP-07.	2015
D02	PARK, H.R. et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2014, Vol. 14, Nº 7, pp. 5304-5308	2014
D03	CN 101481610 A (UNIV TIYUAN TECHNOLOGY)	15.07.2009
D04	US 2002/0134984 A1 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)	26.09.2002
D05	LIU, Y. et al. Inorganic Chemistry 2011, Vol. 50, pp. 5969-5977	2011
D06	US 2008/0217606 A1 (CHENG, C.-H. et al.)	11.09.2008
D07	WO 2004/045001 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION)	27.05.2004
D08	HAO, Y. et al. Synthetic Metals 2010, Vol. 160, pp. 1210-1215.	2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un complejo de Ir (III) que comprende dos ligandos ciclometalados (C[^]N) y un ligando arilazol del tipo (N[^]O) o (N[^]N).

Novedad (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes):

El documento D01 divulga la síntesis y caracterización de una serie de complejos ciclometalados de iridio (III) de fórmula [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)] A, que comprenden arilazoles como ligandos N[^]N y diferentes arilpiridinas como ligandos C[^]N y se encuentran en forma de cloruros (ver figura 1), cuyas propiedades luminiscentes los hace útiles en aplicaciones como sensores moleculares, LEDs, potenciales agentes anticancerígenos en terapia fotodinámica o fotocatalisis. En concreto, se recoge la posibilidad de que los ligandos C[^]N sean 2-fenilpiridina, no sustituida o sustituida por uno o dos átomos de flúor o un grupo metilo, y que el ligando N[^]N sea 2-(2-piridil)bencimidazol no sustituido o N-metilado.

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01.

El documento D02 divulga una serie de complejos de iridio de fórmula Ir (C[^]N)₂(LX), donde el ligando principal C[^]N es el anión de 2-fenilpiridina (ppy), 2,4-difluoro-2-fenilpiridina (F₂-ppy) y 4-metil-2,3-difenilquinolina, y el ligando auxiliar LX es 2-(2-hidroxifenil)benzoxazolato (BOX) y 2-(2-hidroxifenil)benzotiolato (BTZ), que poseen propiedades de luminiscencia (ver página 5304, resumen). Entre otros complejos se divulga el Ir (F₂-ppy)₂(BTZ), que coincide exactamente con el complejo de la invención denominado [Ir (L²)₂(hPhbztz)] (ver ejemplo 9 de la solicitud) (página 5306, figura 1).

Por consiguiente, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1**, **2**, **21** no presenta novedad según lo divulgado en el documento D02.

El documento D03 divulga una serie de complejos de iridio de fórmula (I), que se obtienen por una reacción de intercambio de ligandos entre 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol o un derivado del mismo y un dímero de iridio con puente de dicloro que presenta cuatro ligandos con estructura de 2-fenilpiridina. Estos complejos, que son útiles para la preparación de dispositivos orgánicos electrofluorescentes, se engloban dentro de la fórmula general de la invención, [Ir(C[^]N)₂(N[^]O)]. En concreto, entre los complejos divulgados se encuentra el compuesto de fórmula (V), que comprende como ligandos (C[^]N) dos unidades de 2-p-tolilpiridina y 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol como ligando (N[^]O), y que, por tanto, es exactamente el complejo de la invención denominado [Ir(L³)₂(hphbzTz)] (ver ejemplo 20 de la solicitud).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1**, **2** y **23** no es nuevo según lo divulgado en el documento D03.

El documento D04 divulga complejos de metales de transición útiles en dispositivos emisores de luz y que tienen numerosas aplicaciones en tratamientos médicos, agentes blanqueantes fluorescentes, materiales fotográficos, colorantes láser, etc. (ver párrafo [0005]). Estos complejos, que pueden ser de iridio, presentan en su estructura ligandos C[^]N y N[^]N (ver fórmulas **11** y **12**; párrafos [0016]-[0017]). En concreto, el documento D03 divulga los complejos **1-20**, que posee como ligandos (C[^]N) dos unidades de 2-fenilpiridina y 2-(2-piridil)bencimidazol como ligando (N[^]N) (ver página 12); **1-236**, con dos unidades de 2-fenilpiridina (ligandos (C[^]N)) y 2-(2-piridil)imidazol (ligando (N[^]N)); y **1-238**, con dos ligandos 2-(2,4-difluorofenil)piridina y un ligando 2-(2-piridil)imidazol (ver página 24).

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no es nuevo según lo divulgado en el documento D04.

El documento D05 divulga complejos de iridio (III) fosforescentes que, debido a sus propiedades fotofísicas y electroquímicas, tienen aplicación como compuertas lógicas moleculares. En concreto, se divulgan los complejos **1** $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PBT})]$ y **2** $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PBT})]$, que comprenden dos ligandos 2-fenilpiridina ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) y un ligando 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol (PBT, ligando $\text{N}^{\wedge}\text{S}$) o 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol (PBO, ligando $\text{N}^{\wedge}\text{O}$) (ver página 5969, resumen; página 5970, esquema 1).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no es nuevo respecto a lo divulgado en el documento D05.

El documento D06 divulga complejos de iridio (III) que actúan como emisores fosforescentes en diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) y que comprenden un grupo piridilimidazol como ligando monoaniónico bidentado auxiliar (ver párrafo [0002]). Entre los numerosos complejos recogidos en el documento se encuentran los de fórmula general **IV**, que comprenden además ligandos 1-fenilisoquinolina ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) (ver párrafo [0013]), y en concreto, el compuesto **IV-7**, que comprende dos ligandos 1-fenilisoquinolina y un ligando 2-piridilimidazol (ver página 21).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no presenta novedad respecto a lo divulgado en el documento D06.

El documento D07 divulga igualmente materiales orgánicos utilizados en dispositivos orgánicos de emisión de luz (OLEDs) (ver párrafo [0001]), que son complejos de iridio (III) con estructura $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (ver párrafo [0007]). Entre los compuestos divulgados se halla el compuesto **4**, que comprende dos ligandos 2-(2,4-difluorofenil)piridina y un ligando 2-(2-piridil)benzimidazol.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no es nuevo según lo divulgado en el documento D07.

El documento D08 divulga complejos de iridio (III) de fórmula $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{LX})$, siendo ppy 2-fenilpiridina y LX 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol o un derivado del mismo (ver página 1210, resumen). En concreto, se recoge el compuesto **I** $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{BTZ})]$, que comprende 2-(2-hidroxifenil)benzotiazol como ligando $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ (ver página 1211, figura 1).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1** y **2** no presenta novedad a la luz de lo divulgado en el documento D08.

Actividad inventiva (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

Las reivindicaciones dependientes **3-23** se refieren a complejos de iridio (III) concretos. Aunque no todos ellos se encuentran explícitamente divulgados en el estado de la técnica, se considera que dichos compuestos constituyen alternativas a los compuestos conocidos, y son el resultado de la combinación de ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ o $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ también conocidos en el estado de la técnica.

Por tanto, teniendo en cuenta que en el estado de la técnica se hallan recogidos numerosos ejemplos de complejos de iridio con ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ y ligandos arilazoles $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ o $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ que poseen propiedades luminiscentes, no es posible reconocer actividad inventiva para los compuestos de la invención, ya que se considera que la formulación de compuestos alternativos a los ya existentes forma parte de la práctica rutinaria del experto en la materia del campo al que pertenece la invención.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **3-23** no presenta actividad inventiva respecto a lo divulgado en cada uno de los documentos D01, D04-D08.

Igualmente, se considera que las reivindicaciones **3-20**, **23** no poseen actividad inventiva según lo divulgado en el documento D02.

Del mismo modo, se considera que el objeto de las reivindicaciones **3-22** no presenta actividad inventiva según lo divulgado en el documento D03.

En conclusión, se considera que el conjunto de las reivindicaciones **1-23** no reúne, respecto al estado de la técnica, los requisitos de patentabilidad (novedad y actividad inventiva) establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.