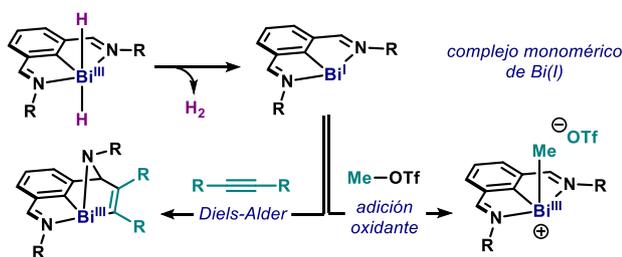




formaciones catalíticas redox para la síntesis de compuestos orgánicos.

Por otra parte, la química basada en los procesos de baja valencia de Bi está mucho menos desarrollada,<sup>[15]</sup> y solo procesos estequiométricos muy concretos han sido estudiados. En esta línea, el trabajo de Dóstal es particularmente importante, ya que describió por primera vez la síntesis de compuestos monoméricos de Bi(I) a través de la eliminación reductora en *trans* de hidrógeno molecular ( $H_2$ , esquema 2), el mecanismo de la cual requiere más estudios.<sup>[16]</sup> Estos compuestos, además, pueden padecer adiciones oxidantes con electrófilos orgánicos,<sup>[17]</sup> así como cicloadiciones Diels-Alder con alquinos altamente polarizados incluyendo el átomo de Bi, dando lugar a especies organometálicas de Bi(III).<sup>[18]</sup> En ciertos casos, los compuestos de Bi(III) pueden experimentar escisiones homolíticas de enlaces Bi-O,<sup>[19]</sup> una reacción potencialmente crucial en transformaciones de amoxidación para la síntesis de acrilonitrilos en los procesos SOHIO.<sup>[20]</sup>



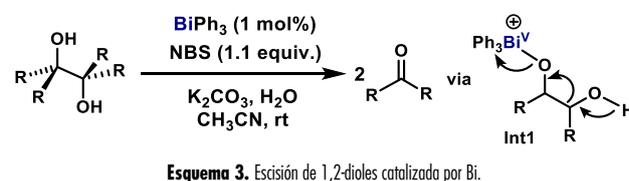
Esquema 2. Síntesis y reactividad de complejos de Bi(I).

Recientemente, con el objetivo de desarrollar transformaciones más sostenibles y generar alternativas a los metales de transición, se han identificado una variedad de procesos catalíticos basados en Bi que emulan procesos organometálicos que tradicionalmente llevan a cabo dichos metales.<sup>[21]</sup> En este contexto, el objetivo del presente trabajo es compilar las diferentes estrategias que se han empleado en los últimos años para el desarrollo de procesos catalíticos redox ejecutados por Bi. La discusión se ha organizado en función de la valencia de los compuestos de Bi que catalizan las reacciones químicas. Por una parte, se discuten los recientes descubrimientos efectuados en el campo de catálisis de alta valencia, la cual aprovecha la alta reactividad del par redox Bi(III)/Bi(V). Por otra parte, se describen transformaciones catalíticas de baja valencia que hacen uso de compuestos de Bi(I) y Bi(II).

## Catálisis de alta valencia con bismuto

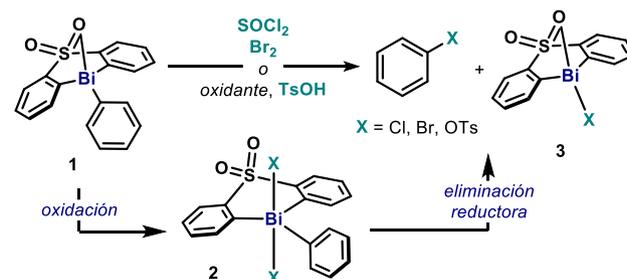
Los procesos estequiométricos basados en el par redox Bi(III)/Bi(V) están bien establecidos (esquema 1) y avances recientes en el campo han resultado en métodos más simples y eficientes, como por ejemplo la arilación en posiciones alfa desarrollada por Ball.<sup>[14]</sup> Sin embargo, las aplicaciones en catálisis se han visto obstaculizadas por los principales desafíos relacionados con los compuestos de organobismuto(III), como

(a) el alto potencial de oxidación de los compuestos de Bi(III), (b) su capacidad para intercambiar ligandos en disolución, (c) el comportamiento altamente dinámico y la geometría difícilmente predecible de los compuestos Bi(V) y (d) el gran número de coordinación de los cationes basados en Bi, que puede oscilar entre 3 y 10 en función del estado su oxidación. El primer ejemplo de proceso catalítico basado en el par redox Bi(III)/Bi(V) fue descrito por Barton (esquema 3).<sup>[22]</sup> Usando  $BiPh_3$  como catalizador, los autores desarrollaron un método para la escisión oxidativa de 1,2-dioles, utilizando cantidades estequiométricas de *N*-bromosuccinimida (NBS) como oxidante para regenerar la especie activa. Posteriores trabajos de Duñach y Postel describen reacciones oxidativas de epóxidos y de enlaces carbono-hidrógeno, todas ellas catalizadas por mandelato de Bi(III) y usando oxígeno molecular como oxidante terminal.<sup>[23]</sup>



Esquema 3. Escisión de 1,2-dioles catalizada por Bi.

Debido a su alto estado de oxidación, los compuestos de Bi(V) han sido extensivamente utilizados como oxidantes, y el desarrollo de reacciones catalíticas basadas en estas propiedades supuso un logro espectacular en el campo. A pesar de estos avances, la química organometálica basada en Bi permaneció limitada a reacciones de transmetalación y acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición, donde compuestos organometálicos de Bi(III) sustituyen nucleófilos como reactivos de organomagnesio u organoboro.<sup>[5b]</sup> De hecho, los procesos catalíticos redox basados en Bi han florecido recientemente. Para superar los desafíos que plantea la catálisis redox con el par Bi(III)/Bi(V) y desarrollar métodos sintéticos, el grupo de Cornellà<sup>[24]</sup> se inspiró en un diseño de ligando basado en un conector difenil sulfona descrito por Suzuki a principio de los 90 (**1**, esquema 4).<sup>[10]</sup>

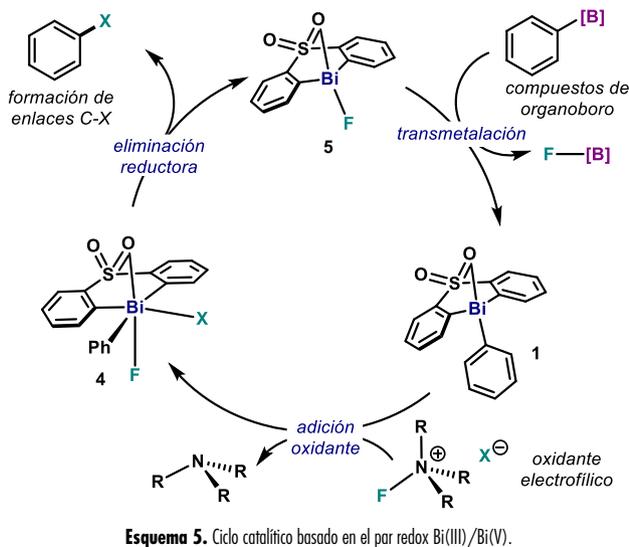


Esquema 4. Reactividad del compuesto organometálico Bi(III) descrito por Suzuki.

Tras la oxidación con reactivos como  $SOCl_2$ ,  $Br_2$  o ácido *meta*-cloroperbenzoico, los correspondientes complejos de Bi(V) (**2**) experimentan la eliminación reductora selectiva de especies arilo-X ( $X = Cl, Br, OTs$ ) en condiciones termolíticas.

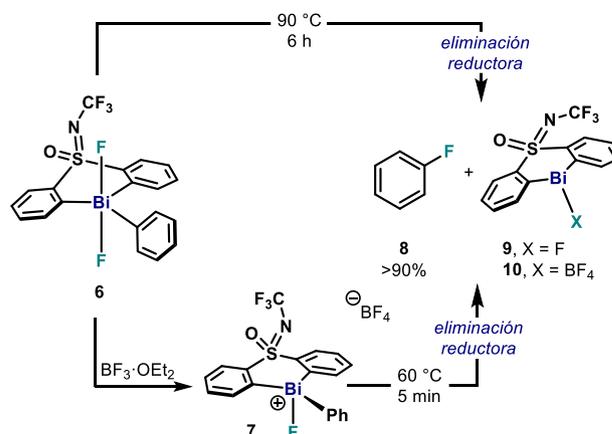
cas, con la consecuente formación del complejo de Bi(III) correspondiente (**3**). Quince años más tarde, Fokin aplicó esta estrategia en el contexto de la síntesis de triazoles como un método de diversificación en reacciones click.<sup>[25]</sup> Además, este ligando forja un bismaclo de 6 miembros, el cual ayuda a controlar el comportamiento dinámico de las especies de Bi(V) y solo permite la reactividad en el grupo arilo colgante. Además, los autores hacen hincapié en la posible interacción del oxígeno del grupo sulfonilo, el cual puede modular electrónicamente el centro de Bi, afectando así pasos organometálicos fundamentales de un hipotético ciclo redox basado en el par Bi(III)/Bi(V). Este ciclo catalítico, representado en el esquema 5, empieza con la formación de la especie arilo-Bi(III) **1** usando compuestos de organoboro a través de una reacción de transmetalación, las cuales fueron ampliamente estudiadas en el pasado. La adición oxidante con compuestos electrofílicos de flúor genera **4**, un intermedio de alto estado de oxidación que lleva a cabo una eliminación reductora formando el correspondiente producto arilo-X y regenerando el catalizador (**5**).

Partiendo de la hipótesis representada en el esquema 5, el grupo de Cornellà desarrolló un método para la fluoración catalítica de ácidos arilborónicos y derivados.<sup>[24]</sup> De hecho, tal reacción es extremadamente importante en procesos industriales para la obtención de fármacos y compuestos agrícolas.<sup>[26]</sup> Aun así, los métodos más usados para la fluoración de compuestos de organoboro se basan en el uso estequiométrico de metales de transición,<sup>[27]</sup> con solo una variante catalítica descrita por Ritter, usando paladio como catalizador.<sup>[28]</sup> Este hecho destaca la necesidad y el desafío que representa desarrollar una reacción de fluoración basada en elementos fuera del bloque d.



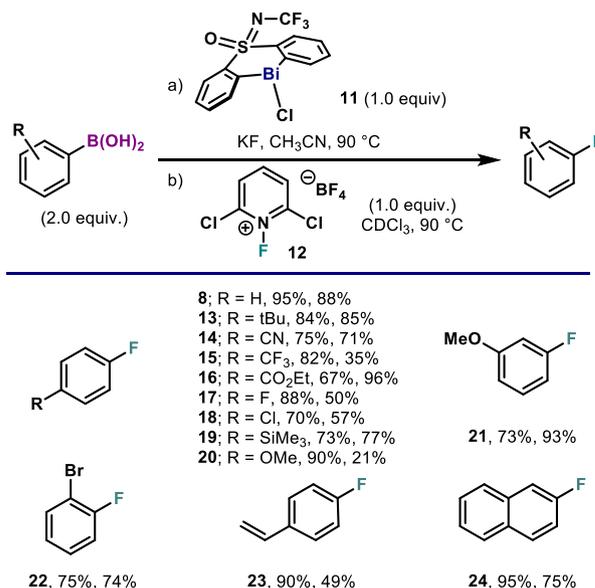
Para llevar a cabo tal reacción, el grupo de Cornellà estudió en detalle y de manera individual cada uno de los tres pasos organometálicos fundamentales, empezando por la eliminación reductora de fluorobenceno desde un compuesto de Bi(V) (esquema 6). La termólisis del compuesto **6**

en cloroformo da lugar a la formación cuantitativa de fluorobenceno, lo cual representa el primer ejemplo de formación de fluorobenceno en rendimientos sintéticamente relevantes desde un complejo de Bi(V).<sup>[29]</sup> Es de destacar la importancia del grupo sulfoximina trifluorometilada en **6**, ya que los sistemas basados en ligandos sulfona, como los representados en el esquema 4, dan lugar a productos de descomposición. También se describe la eliminación reductora desde especies catiónicas (**7**), las cuales forman fluorobenceno rápidamente al someterlas a alta temperatura y el correspondiente complejo de Bi (**10**).



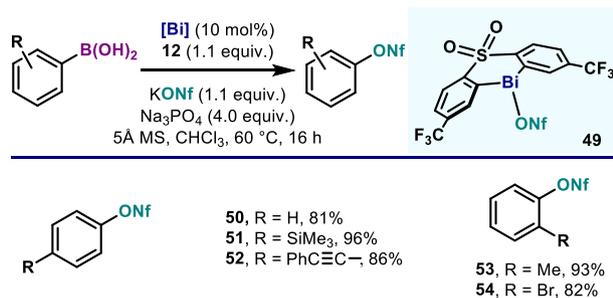
**Esquema 6.** Eliminación reductora de fluorobenceno desde especies arilo-Bi(V) fluoruro.

En este punto, y con el objetivo de desarrollar un método para la fluoración de ácidos arilborónicos, los autores estudiaron el proceso de transmetalación con el compuesto **11**.<sup>[30]</sup> La simple adición de KF como activador permitió la sín-



**Esquema 7.** Método de dos etapas para la fluoración de ácidos arilborónicos mediada por compuestos de Bi. El primer rendimiento corresponde a la transmetalación (a) y el segundo a la fluoración (b).





Esquema 11. Acoplamiento oxidante de ácidos arilborónicos con nonaflato de potasio catalizado por un compuesto de Bi(III).

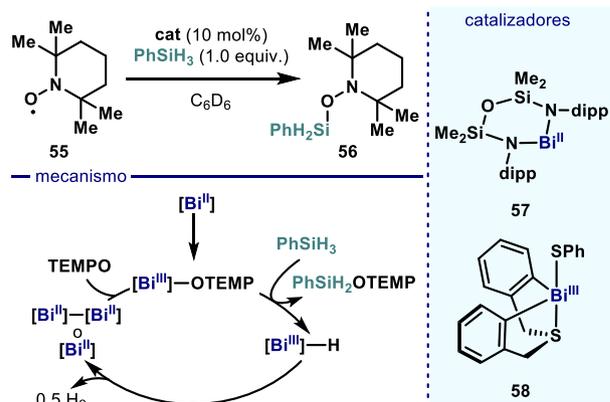
mente electrófila similar a **32** (esquema 9). De hecho, esta especie se detectó cuando la reacción se analizó mediante espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), lo que sugiere la presencia de este intermedio durante la transformación catalítica. Este resultado, junto con estudios computacionales,<sup>[33]</sup> indica que la reacción también sigue un ciclo catalítico similar al que se muestra en el esquema 5, imitando procesos organometálicos tradicionalmente ejecutados por elementos del grupo d.

### Catálisis de baja valencia con bismuto

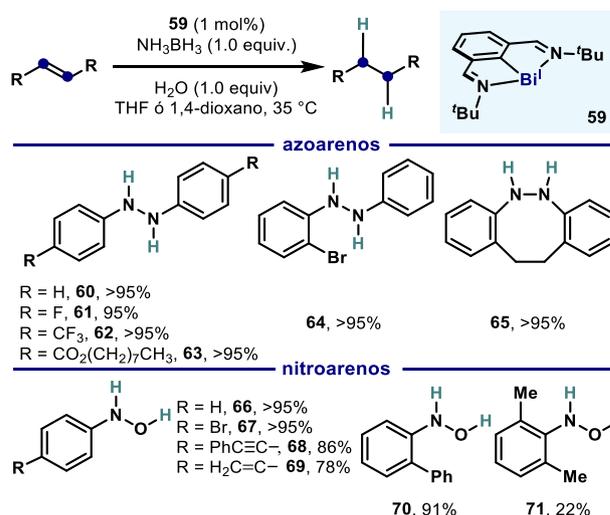
Los métodos estequiométricos y catalíticos con Bi basados en pares redox de baja oxidación han permanecido poco explorados hasta recientemente, al contrario que la catálisis de alta valencia. Esto se debe a la elevada tendencia a la agregación de las especies de Bi en estado de oxidación +1 y +2, formando dímeros y oligómeros muy estables.<sup>[34]</sup> De hecho, los primeros pasos en catálisis basada en bajos estados de oxidación aparecen después de aislar y caracterizar especies monoméricas de Bi(II).<sup>[19]</sup> La primera demostración de la reactividad catalítica basada en el par redox Bi(II)/Bi(III) fue descrita por Coles en el contexto de acoplamientos oxidantes de TEMPO (**55**) con fenil silano, liberando H<sub>2</sub> y el producto orgánico **56** (esquema 12).<sup>[35]</sup> En esta reacción, el catalizador de Bi(III) **57** puede enlazar al TEMPO, generando especies intermedias Bi(III)-OTEMP (esquema 12, mecanismo), las cuales reaccionan con fenil silano mediante metátesis de ligando, produciendo hidruros de Bi(III). Estos hidruros, altamente inestables, descomponen con la subsecuente formación de hidrógeno, regenerando el catalizador. Un método similar fue recientemente descrito por Lichtenberg usando irradiación ultravioleta,<sup>[36]</sup> aunque en este caso la reacción se beneficia de la alta estabilidad de los dímeros de Bi<sup>I</sup>-Bi<sup>II</sup>, los cuales se proponen como especies intermedias.

Por lo que al par redox Bi(I)/Bi(III) se refiere, el grupo de Cornellà ha desarrollado varias metodologías usando compuestos monoméricos de Bi(I) como catalizadores, los cuales fueron previamente descritos por Dostál.<sup>[16]</sup> En 2019, este grupo reveló un método en el contexto de la hidrogenación de transferencia de azoarenos y nitroarenos (esquema 13).<sup>[37]</sup>

En esta reacción catalítica, el complejo de Bi(I) reacciona con el complejo borano-amoniaco formando un dihidruro



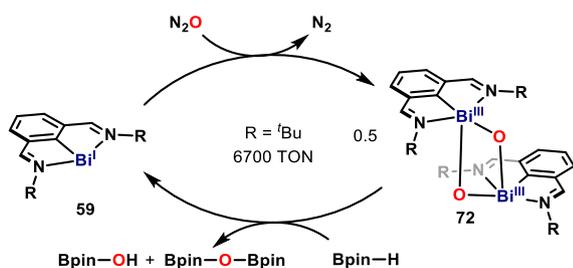
Esquema 12. Acoplamiento oxidativo catalítico efectuado por el par redox Bi(II)/Bi(III).



Esquema 13. Hidrogenación por transferencia de azoarenos y nitroarenos mediante un ciclo catalítico basado en el par redox Bi(I)/Bi(III).

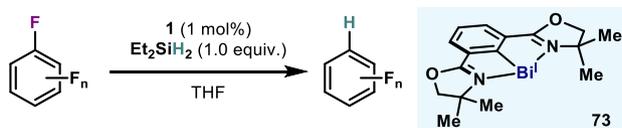
de Bi(III) como intermedio, en analogía inversa a la pérdida de H<sub>2</sub> originalmente descrito por Dostál. (esquema 2). Este intermedio es capaz de transferir los átomos de hidrógeno a enlaces N=N y N=O, logrando una hidrogenación de transferencia con muy buena tolerancia a varios grupos funcionales. En el caso de azoarenos (**60-65**), las reacciones demostraron ser cuantitativas, así como ortogonales a métodos catalizados por metales en bajo estado de oxidación, los cuales reaccionan fácilmente con enlaces C-Br (**64**). Estudios mecanísticos apoyan la intermediación de especies dihidruro de Bi(III) (esquema 2) análogas a las descritas por Radosevich en ciclos basados en el par P(III)/P(V),<sup>[38]</sup> ya que especies catiónicas de tipo Bi(III)-H pudieron ser detectadas por espectrometría de masas tanto en reacciones estequiométricas como catalíticas. Esta reacción es la primera demostración de catálisis con organopnictógenos que opera empleando el par redox Pn(I)/Pn(III), abriendo un nuevo horizonte de oportunidades para la catálisis de dos electrones en baja valencia. De hecho, en 2020 el grupo de Cornellà aprovechó

la fácil oxidación de los compuestos de Bi(I) para describir un método basado en la desoxigenación reductora de  $N_2O$ ,<sup>[39]</sup> un gas de efecto invernadero cuyo ritmo de crecimiento atmosférico se ha acelerado en la última década.<sup>[40]</sup> Esta reacción de degradación de óxido nitroso funciona a través del mecanismo dibujado en el esquema 14. El complejo de Bi(I) **59** se oxida rápidamente en presencia de  $N_2O$ , liberando  $N_2$  y formando el dímero de Bi(III) **72** con dos ligandos puente  $\mu$ -oxo, el cual fue caracterizado mediante espectroscopia de difracción de rayos X. La reacción de **72** con pinacolborano produce los óxidos pinBOH y  $(pinB)_2O$  y regenera la especie de bajo estado de oxidación (**59**), la cual sigue reduciendo  $N_2O$  llegando a 6700 TON, una actividad catalítica sin precedentes en elementos del grupo principal que se parece a la reportada por metales de transición.

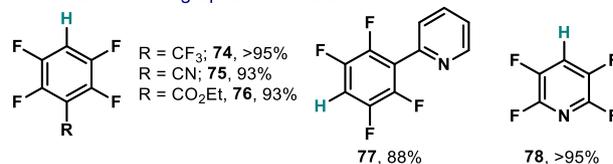


Recientes estudios del grupo de Cornella han permitido ejecutar pasos organometálicos con el par redox Bi(I)/Bi(III), los cuales el mismo grupo había previamente desarrollado en procesos catalíticos de alto estado de oxidación con Bi. En este estudio, los autores describen la hidrogenación de enlaces C-F con un nuevo compuesto de Bi(I) basado en un ligando pinza con brazos oxazolina (**73**).<sup>[41]</sup> Usando dietil silano como fuente de hidruro, varios arenos polifluorados pueden ser hidrogenados cuantitativamente en diferentes posiciones en función de su sustitución (esquema 15, A). Un detallado estudio del mecanismo desveló el modo de operación del catalizador de Bi(I), el cual se representa en el esquema 15B. Así pues, el complejo de Bi(I) **73** reacciona con el areno polifluorado, en este caso pentafluoropiridina (**79**), mediante adición oxidante, formando un compuesto de Bi(III) con ligandos arilo y fluoruro (**80**). Un compuesto análogo a **80** con triflato como ligando fue caracterizado mediante varias técnicas espectroscópicas, incluyendo difracción de rayos X. La monitorización de la reacción por resonancia magnética nuclear (RMN) permitió identificar el hidruro **81**, el cual procede de la transmetalación o intercambio de ligandos entre **80** y el dietil silano. Finalmente, una eliminación reductora desde el compuesto **81** produce el correspondiente producto (**78**), regenerando el catalizador.

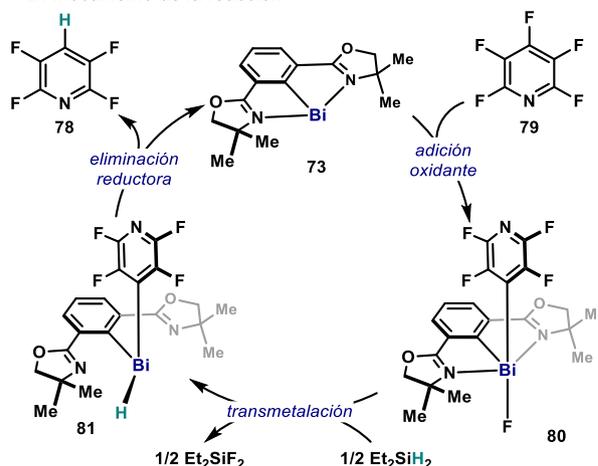
Este trabajo es un ejemplo único de catálisis Bi(I)/Bi(III) operando a través de pasos organometálicos convencionalmente ejecutados por metales de transición. Además, evidencia la posibilidad de llevar a cabo eliminaciones reductoras desde complejos organometálicos de Bi(III) que produzcan Bi(I),<sup>[42]</sup> un paso que ha permanecido extremadamente difícil de efectuar con elementos del grupo principal.



#### A. Tolerancia a grupos funcionales



#### B. Mecanismo de la reacción



Esquema 15. Hidrogenación de enlaces carbono-fluoro mediante el par redox Bi(I)/Bi(III).

## Conclusiones

Los recientes avances en la catálisis redox basada en Bi revelan un nuevo horizonte de oportunidades para desarrollar diversas transformaciones químicas utilizando un elemento sostenible, de bajo coste y abundante. Recientemente, los elementos del grupo 15 han llamado la atención de químicos sintéticos, ya que su aplicación como catalizadores en un abanico de transformaciones orgánicas ha sido altamente fructífera.<sup>[43]</sup> De hecho, estrategias que explotan el uso de propiedades redox de elementos del grupo principal han recibido recientemente una atención creciente,<sup>[44]</sup> e incluso los procesos de un electrón mediados por Bi empiezan a tener impacto en síntesis orgánica. En este artículo se describen los recientes esfuerzos en el desarrollo de ciclos catalíticos basados en los pares redox Bi(III)/Bi(V), Bi(III)/Bi(III), y Bi(I)/Bi(III), los cuales imitan pasos organometálicos fundamentales tradicionalmente ejecutados por metales de transición. Los ejemplos proporcionados destacan por la capacidad del Bi para llevar a cabo reacciones de transmetalación, intercambio de ligandos, adición oxidante y eliminación reductora, dando como resultado una reactividad que va más allá de los límites de los elementos del bloque d. Aunque estos logros recientes permiten imaginar un futuro prometedor, la expansión de tales métodos a aplicaciones sintéticas más útiles requerirá que los químicos superen varios desafíos, como el uso de oxidantes más suaves o cargas de catalizador más bajas. Los

complejos multinucleares,<sup>[45]</sup> el diseño racional de ligandos y los estudios mecanísticos serán esenciales para entender completamente los mecanismos subyacentes de estas transformaciones y descubrir nuevos caminos en el campo de la catálisis redox con bismuto.

## Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento a la Real Sociedad Española de Química por el Premio Joven Investigador - Modalidad Investigador Postdoctoral 2021. Asimismo, quisiera también agradecer a su supervisor durante su etapa postdoctoral, el Dr. Josep Cornellà. El autor también quiere agradecer el apoyo económico recibido por parte de la comunidad europea (Beca Postdoctoral Marie-Sklodowska Curie No. 833361).

## Bibliografía

- [1] P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic, *Nature* **2003**, *422*, 876-878.
- [2] R. Mohan, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 336.
- [3] a) G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2601-2658. b) D. M. Keogan, D. M. Griffith, *Molecules* **2014**, *19*, 15258-15297.
- [4] T. Ollevier, *Bismuth-Mediated Organic Reactions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [5] a) J. M. Bothwell, S. W. Krabbe, R. S. Mohan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4649-4707. b) A. Gagnon, J. Dansereau, A. Le Roch, *Synthesis* **2017**, *49*, 1707-1745.
- [6] M. Hebert, P. Petiot, E. Benoit, J. Dansereau, T. Ahmad, A. Le Roch, X. Ottenwaelder, A. Gagnon, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5401-5416.
- [7] C. Lichtenberg, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4483-4495.
- [8] a) J.-P. Finet, *Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds*, Elsevier, Oxford, **1998**. b) J. P. Finet, *Chem. Rev.* **2002**, *89*, 1487-1501.
- [9] a) D. H. R. Barton, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. B. Papoula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 246-247. b) D. H. R. Barton, J.-C. Blazejewski, B. Charpiot, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. B. Papoula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 827-829. c) D. H. R. Barton, J. P. Kitchin, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. B. Papoula, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 73-79. d) D. H. R. Barton, N. Y. Bhatnagar, J.-P. Finet, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3111-3122. e) D. H. R. Barton, J.-P. Finet, W. B. Motherwell, C. Pichon, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5627-5636.
- [10] [H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1593-1600.
- [11] a) K. Ohkata, S. Takemoto, M. Ohnishi, K.-y. Akiba, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4841-4844. b) M. Mao, K. Yuka, M. Akira, A. Kin-ya, **1999**, *28*, 861-862.
- [12] a) K. Ikegai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1496-1497. b) S. Imachi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 718-719. c) N. Sakurai, T. Mukaiyama, *Heterocycles* **2007**, *74*, 771-790. d) N. Sakurai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 928-929.
- [13] A. Y. Fedorov, J.-P. Finet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3775-3778.
- [14] M. Jurrat, L. Maggi, W. Lewis, L. T. Ball, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 260-269.
- [15] C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 484-486.
- [16] a) P. Simon, F. de Proft, R. Jambor, A. Ruzicka, L. Dostal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5468-5471. b) I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžicka, F. D. Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917-16928.
- [17] a) P. Šimon, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Organometallics* **2013**, *32*, 239-248. b) M. Hejda, R. Jirásko, A. Růžicka, R. Jambor, L. Dostál, *Organometallics* **2020**, *39*, 4320-4328. c) D. P. Mukhopadhyay, D. Schleier, S. Wirsing, J. Ramler, D. Kaiser, E. Reusch, P. Hemberger, T. Preitschopf, I. Kruppenacher, B. Engels, I. Fischer, C. Lichtenberg, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7562-7568.
- [18] M. Kořenková, V. Kremláček, M. Hejda, J. Turek, R. Khudaverdyan, M. Erben, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1144-1154.
- [19] a) S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11172-11176. b) R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10630-10633.
- [20] T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429-440.
- [21] K. Ruffell, L. T. Ball, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 867-869.
- [22] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, A. Stobie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1232-1233.
- [23] a) T. Zevaco, E. Duñach, M. Postel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2601-2604. b) V. Le Boisselier, E. Duñach, M. Postel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 119-123. c) V. Le Boisselier, C. Coin, M. Postel, E. Duñach, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4991-4996.
- [24] O. Planas, F. Wang, M. Leutzsch, J. Cornella, *Science* **2020**, *367*, 313-317.
- [25] B. T. Worrell, S. P. Ellery, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13037-13041.
- [26] a) P. Jeschke, *Chembiochem* **2004**, *5*, 571-589. b) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.* **2007**, 1003-1022. c) D. O'Hagan, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1071-1081. d) Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Acena, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422-518. e) V. P. Reddy, *Organofluorine Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2021**.
- [27] a) P. S. Fier, J. Luo, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2552-2559. b) T. Furuya, T. Ritter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2860-2863. c) T. Furuya, H. M. Kaiser, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5993-5996. d) M. Tredwell, S. M. Preshlock, N. J. Taylor, S. Gruber, M. Huiban, J. Passchier, J. Mercier, C. Genicot, V. Gouverneur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7751-7755. e) Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4648-4651.
- [28] A. R. Mazzotti, M. G. Campbell, P. Tang, J. M. Murphy, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14012-14015.
- [29] T. Ooi, R. Goto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10494-10495.
- [30] Y. Matano, S. A. Begum, T. Miyamatsu, H. Suzuki, *Organometallics* **1998**, *17*, 4332-4334.
- [31] N. Rozatian, D. R. W. Hodgson, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 683-712.
- [32] G. Pattison, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5651-5660.
- [33] O. Planas, V. Peciukenas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11382-11387.
- [34] a) S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 1-37. b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504. c) N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 217-227.

- [35] R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 916-919.
- [36] J. Ramler, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 14551-14555.
- [37] F. Wang, O. Planas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4235-4240.
- [38] N. L. Dunn, M. Ha, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11330-11333.
- [39] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nothling, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19473-19479.
- [40] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, *Science* **2009**, 326, 123-125.
- [41] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nothling, F. Katzenburg, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12487-12493.
- [42] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3608-3680.
- [43] J. M. Lipshultz, G. Li, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1699-1721.
- [44] a) R. L. Melen, *Science* **2019**, 363, 479-484. b) P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171-177. c) C. Weetman, S. Inoue, *Chem-CatChem* **2018**, 10, 4213-4228.
- [45] M. Magre, J. Kuziola, N. Nothling, J. Cornella, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 4922-4929.

