

GEQO: 40 años de química organometálica en España

HISTORIA
DE LA
QUÍMICA

Ana C. Albéniz 



Ana C. Albéniz

Instituto CINQUIMA/ Química
Inorgánica
Universidad de Valladolid
Campus Miguel Delibes
Paseo Belen nº7, 47011 Valladolid
E-mail: albeniz@qi.uva.es
Recibido: 08/11/2021
Aceptado: 08/11/2021
ORCID: 0000-0002-4143-1333

Resumen: El Grupo Especializado de Química Organometálica (GEQO) de la Real Sociedad Española de Química ha cumplido 40 años. Desde su fundación en 1981, el GEQO ha sido el lugar de encuentro de aquellos investigadores que desarrollan una actividad en química organometálica en sus múltiples facetas. En este artículo se recogen algunas notas sobre cómo se inició esta actividad y sobre el trabajo de la comunidad organometálica en España, que ha llevado a este campo a ser uno de los más pujantes en la química del país. El GEQO ha sido escaparate y apoyo a esta actividad y aspira a seguir sirviendo de foro común ante los retos que afronta la disciplina.

Palabras clave: Química organometálica, Real Sociedad Española de Química, Grupo Especializado de Química Organometálica.

Abstract: The Specialized Group of Organometallic Chemistry (GEQO) of the Spanish Royal Society of Chemistry has turned 40 this year. The GEQO has been, since its foundation in 1981, the meeting point of researchers working in any aspect of organometallic chemistry. A short recollection of how the research activity in this field started is presented here, as well as some notes regarding the results obtained by the groups working in this field in Spain. This activity has made organometallic chemistry the thriving area that it is today in this country. The GEQO has been the showcase of this activity and intends to keep being a forum to exchange ideas in order to face the challenges in the field.

Keywords: Organometallic chemistry, Spanish Royal Society of Chemistry, Specialized Group of Organometallic Chemistry.

En junio de 1981 tuvo lugar en Alcalá de Henares la primera reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica (GEQO) de la Real Sociedad Española de Química (Figura 1). La formación de este nuevo grupo especializado fue iniciativa del Prof. Pascual Royo, su primer presidente, y había sido aprobada por la RSEQ unos meses antes. Desde entonces, el GEQO ha tenido como objetivo promover y potenciar el desarrollo de la investigación, la enseñanza y la divulgación de cualquier área de la química organometálica y ha sido un foro de encuentro de aquellos profesionales interesados en dicho campo. En estos cuarenta años de andadura la evolución del GEQO ha sido un reflejo de la transformación de la química organometálica. El Grupo ha crecido en número y de los 40 asistentes a la primera reunión (Figura 1) ahora son casi 600 los miembros de la RSEQ que están adheridos al GEQO porque llevan a cabo actividades que se relacionan con este ámbito de la química (Figura 2).^[1]

A mitad del siglo XX la química organometálica había ya despertado un enorme interés tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado. La historia de la química organometálica muestra un lento avance durante casi siglo y medio, desde el descubrimiento accidental del cacodilo en 1757,^[2] mezcla de metil derivados de arsénico, por Cadet de Gassicourt hasta los años 1950. En este periodo se descubrieron derivados ciertamente importantes, como los organoderivados de zinc de Frankland o los organomagnesianos de Grignard, pero el gran despegue de este campo tuvo

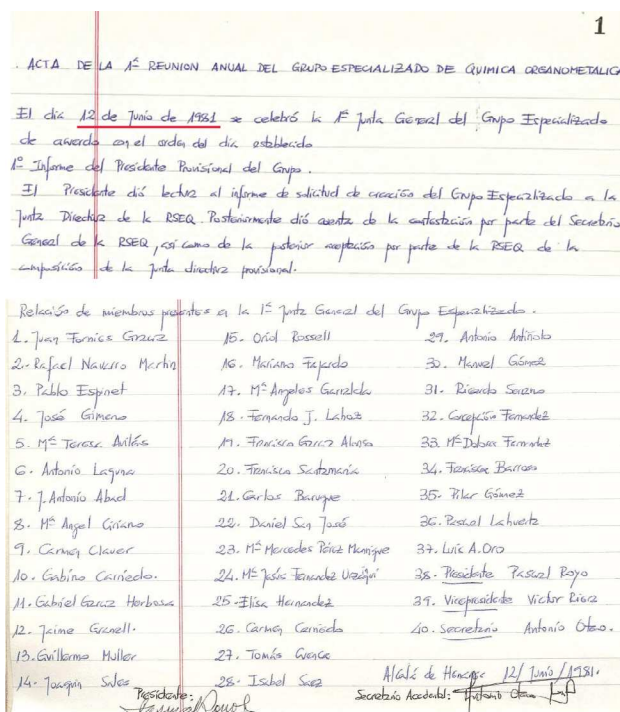


Figura 1. Extracto del acta de la primera reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica en 1981, donde figuran su primer presidente (Pascual Royo), vicepresidente (Victor Riera) y secretario (Antonio Otero).



Figura 2. Foto de grupo en la XXXVI Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica (Zaragoza, 2018).

lugar con la puesta a punto de muchos procesos catalíticos industriales en los que intervienen compuestos organometálicos que aún hoy tienen una enorme importancia.^[3] Los compuestos organometálicos, fundamentalmente de metales de transición, presentaban estructuras y situaciones de enlace desconocidas hasta el momento (piénsese en el ferroceno,^[4] por ejemplo) y una reactividad que abría la puerta a un sinfín de nuevas transformaciones de compuestos orgánicos.

Alrededor de 1970, aún de forma muy excepcional, algunos jóvenes doctores formados en España realizaron estancias postdoctorales fuera del país. Uno de aquellos jóvenes fue Pascual Royo que trabajó con el Prof. Nyholm en el University College de Londres sobre derivados metálicos con grupos perfluoroarilo. Tras esta estancia regresó a Zaragoza, al grupo del Prof. Rafael Usón que ya por entonces había iniciado una investigación muy activa para la época en química inorgánica y química de la coordinación clásica. Pascual Royo siguió trabajando en las temáticas de química organometálica iniciadas en Inglaterra, que se extendieron a la actividad del resto del grupo. El tándem Usón-Royo (Figura 3) y el grupo de jóvenes investigadores que en aquel momento estaban realizando sus tesis doctorales en Zaragoza (Figura 4) fueron los artífices de la escuela de química organometálica que desde la Universidad de Zaragoza fueron extendiendo por el resto del país.

A finales de los años 1980 los grupos que trabajaban en química organometálica se distribuían ya por gran parte de la geografía española. La mayor parte procedían de la escuela de Zaragoza pero también se trabajaba en estas temáticas en Barcelona, con aquellos formados en el grupo del Prof. Coronas, y en Sevilla gracias al grupo creado por el Prof. Ernesto Carmona (Figura 5).

La actividad en aquellos primeros años se centró en el estudio de nuevos tipos de compuestos organometálicos: síntesis, nuevas estructuras, tipos de enlace, etc. La escuela de Zaragoza desarrolló derivados perhalofenilo de distintos metales, fundamentalmente de los grupos 10 y Au, y la especial estabilidad que imparten dichos grupos arilo a los complejos que los contienen permitió la caracterización de numerosos derivados, incluidos algunos complejos con números de oxi-

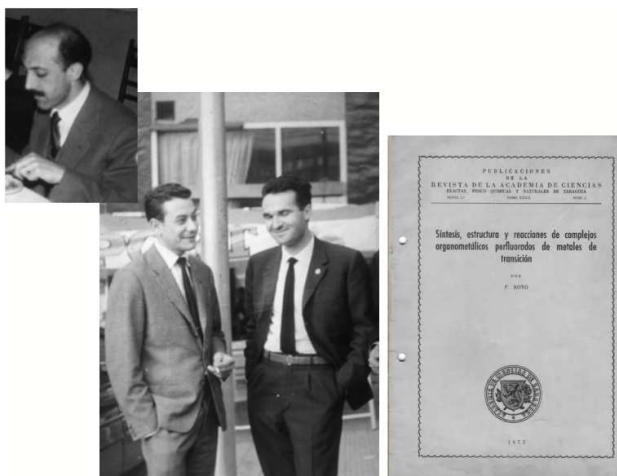


Figura 3. El Prof. Rafael Usón (arriba) y los Prof. Pascual Royo (izqda.) y Victor Riera (dcha) primer presidente y vicepresidente respectivamente del GEQO. A la derecha se muestra el primer trabajo de química organometálica, publicado en la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

dación poco habituales como es el caso de Pt(III).^[5] La presencia de estos grupos, en particular fluoroarilos, se desveló más adelante como una herramienta muy útil para estudios de reactividad y catálisis, por la posibilidad de aislar intermedios de reacción y de monitorizar reacciones mediante resonancia magnética nuclear de ¹⁹F.^[6] En los años 1980 se puede destacar también la preparación y caracterización de los primeros complejos de molibdeno con dióxido de carbono coordinado por el grupo de Ernesto Carmona en Sevilla.^[7] Se iniciaron también estudios de derivados de los grupos 8 y 9,^[8] y también de la izquierda de las series de transición, en particular de los grupos 4 y 5, por parte del grupo formado en la Universidad de Alcalá por Pascual Royo.^[9]

Poco a poco, sin abandonar los aspectos anteriores, se fueron introduciendo líneas de trabajo que abordaban la reactividad y estudiaban el mecanismo de algunas reacciones fundamentales. Se realizaron estudios de reactividad centrados en el metal como la inserción de moléculas pequeñas (alquenos, isocianuros) en enlaces metal-carbono,^[10] o como el comportamiento de poli-hidruros metálicos.^[11] De ahí surgió enseguida el interés por la catálisis organometálica.

Desde los años 90 la actividad en química organometálica en España ha ido creciendo tanto en magnitud como en diversidad. Desde una ubicación diferente en las áreas tradicionales (inorgánica, orgánica, química física) existen actualmente grupos trabajando con diferentes aproximaciones y colaborando entre sí. Esto es patente en las reuniones científicas del GEQO y en el perfil variado de sus miembros.^[12]

Sería imposible describir aquí aún de forma breve todos los trabajos interesantes que han generado los equipos de investigación que desarrollan su actividad en nuestro país. Tomando como apoyo aquellos trabajos publicados que han tenido más repercusión y han sido más citados, se recoge aquí tan solo una enumeración a modo de muestra de la investigación en el campo en este tiempo.

Sin duda la catálisis con complejos de metales de transición es uno de los campos que más actividad ha concen-

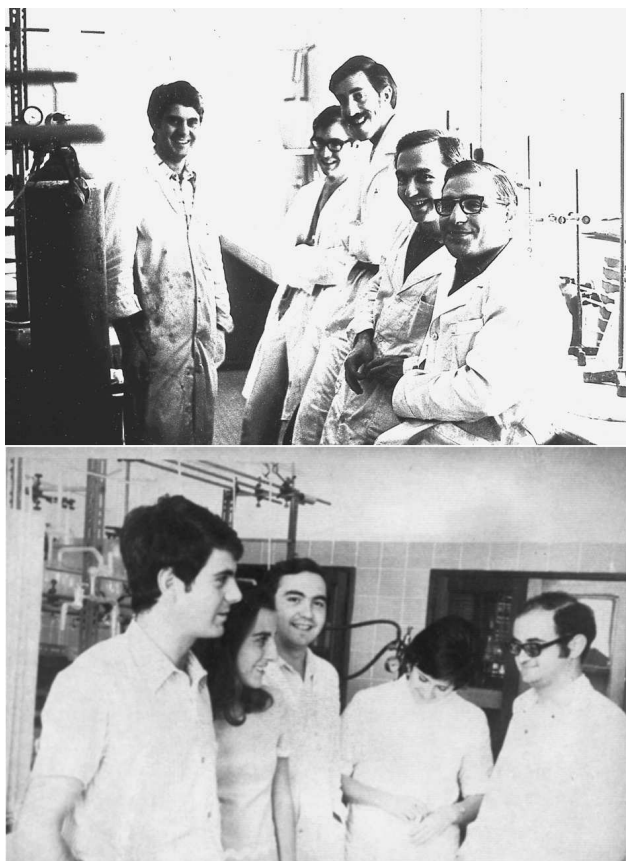


Figura 4. Algunos de los pioneros. Arriba (de izqda. a dcha.): José Gimeno, Miguel A. Ciriano, Pablo Espinet, Juan Forniés y José Vicente. Abajo (de izqda. a dcha.): José Gimeno, Fortunata Tutor, Juan Forniés, Soledad Gracia y Antonio Laguna.

trado. Las aportaciones de grupos españoles al estudio de reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por paladio han sido muchas. Destacan los estudios mecanísticos que han arrojado luz sobre los ciclos catalíticos de las reac-

ciones de Stille,^[13] o Suzuki-Miyaura.^[14] Se han desarrollado nuevas reacciones de acoplamiento con organoderivados de indio,^[15] y se han introducido mejoras importantes en algunas reacciones con el uso de nuevos ligandos de tipo carbeno heterocíclico (NHC) para conseguir catalizadores más activos,^[16] o el empleo de medios de reacción más sostenibles como el agua.^[17] La propuesta del mecanismo de ruptura de enlaces C-H de arenos, fundamental en las reacciones de arilación directa más exigentes, se pudo realizar con una combinación de resultados experimentales y cálculos computacionales.^[18]

El trabajo de los grupos españoles se extiende a otros procesos catalíticos con metales como la hidrogenación enantioselectiva gracias al empleo de nuevos ligandos quirales,^[19] o la transferencia de hidrógeno.^[20] Se han desarrollado nuevos procesos de adición como la hidratación de nitrilos catalizada por complejos de Ru,^[21] la hidrotiolación de alquinos con complejos Rh-NHC,^[22] o procesos de diboración.^[23] La catálisis con complejos de Au ha recibido importantes aportaciones en reacciones de adición como la hidratación de alquinos,^[24] o el estudio del mecanismo de hidroaminación de alquenos catalizada por complejos de este metal.^[25] Pero sin duda, es el grupo de Antonio Echavarren el que ha contribuido de forma muy notable a la importancia que hoy tiene la catálisis con complejos de oro, que llevan, entre otros procesos, a reacciones de ciclación de alquinos y eninos de forma muy compleja.^[26]

La catálisis con complejos de la primera serie de transición (metales 3d) tiene un enorme interés por ser estos metales, en su mayor parte, más abundantes en la corteza terrestre y buenos candidatos a sustituir a los metales preciosos en catálisis organometálica. Los grupos españoles han dedicado esfuerzos importantes en este campo y destacan, por ejemplo, las reacciones desarrolladas con complejos de níquel por el grupo de Rubén Martín en reacciones de ruptura de enlaces C-O en éteres,^[27] y otros estudios fundamentales con este metal.^[28] Se ha hecho aportaciones importantes para entender los mecanismos de las reacciones catalizadas por compuestos de Cu.^[29] Junto a esto, se han realizado trabajos en el desarrollo de complejos bien definidos de Cr en polimerización de olefinas,^[30] o el uso de complejos de Fe en la importante reacción de oxidación del agua.^[31]

La construcción de moléculas complejas a partir de materias primas sin transformar es de vital importancia y en este campo se han conseguido importantes avances en la funcionalización de alcanos (incluido metano) por inserción de carbenos o nitrenos en enlaces C-H gracias a los trabajos del grupo de Pedro Pérez.^[32] La incorporación o fijación de CO₂ en productos de utilidad también se ha conseguido con la síntesis de carbonatos orgánicos,^[33] o de ácidos carboxílicos.^[34]

Aunque los metales de transición han sido objeto de mayor atención, en los últimos años la química de los compuestos organometálicos de elementos representativos ha resurgido con fuerza para conseguir reactivos de este tipo aplicados a procesos sintéticos más selectivos o en medios de reacción más sostenibles,^[35] así como en procesos de polimerización.^[36,37]



Figura 5. Distribución geográfica de los primeros grupos de química organometálica en España y su escuela de origen.

A pesar del enorme impulso de la catálisis y reactividad organometálica, el interés por el estudio fundamental de complejos con situaciones de enlace diferentes no desapareció de la comunidad organometálica del país tras los primeros tiempos.^[38,39,40] Prueba de ello es la síntesis del decamethyl-dizincoceno, el primero complejo estable de Zn(II) con un enlace Zn-Zn por el grupo de Ernesto Carmona en 2004.^[41]

Más allá de su uso como catalizadores, las propiedades físicas de los compuestos organometálicos y su interacción con los sistemas biológicos tiene un enorme interés práctico y estos aspectos mantienen líneas de trabajo muy activas. Las propiedades luminiscentes de complejos con enlaces M-C han sido analizadas y explotadas, con complejos de la derecha de las series de transición,^[42] y en particular de Au.^[43] Algunos complejos ortometalados de Pd(II) y Pt(II) han demostrado su potente actividad citotóxica.^[44]

Es evidente que esta pequeña enumeración es solo un apunte del número muy importante de resultados interesantes obtenidos en el campo. Desde aquí quiero animar al lector a consultar directamente el trabajo de investigación que realizan los grupos asociados al GEQO.^[12] También a examinar las recopilaciones de trabajos relevantes de la comunidad organometálica española que se han publicado en la revista *Organometallics*,^[45] y en el *European Journal of Inorganic Chemistry*.^[46]

El trabajo en química organometálica, en cualquiera de sus múltiples facetas, es un trabajo interdisciplinar y a menudo necesita de la experiencia de investigadores en campos complementarios. Es habitual la colaboración entre experimentalistas y químicos computacionales en estudios de reactividad, catálisis o el análisis de situaciones de enlace poco habituales. El análisis de propiedades tanto físicas como biológicas también necesita de equipos interdisciplinarios. Esto es patente al ojear los trabajos que resultan de la actividad de los grupos y este carácter de la disciplina está presente en la composición del GEQO. Los miembros del grupo pertenecen a diferentes áreas tradicionales (inorgánica, orgánica, química física) y la variedad de perfiles y experiencias que aportan es una riqueza que ha permitido crear contacto en primer término y después sinergias y colaboraciones muy fructíferas. El GEQO ofrece ocasiones de interacción a través de las actividades que promueve. Las reuniones del Grupo



Figura 6. Foto de grupo en la XXXII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica (Tarragona, 2014).



Figura 7. Sesión de pósteres en la XXX Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica (Castellón, 2012).

son un buen escaparate de la química organometálica del país, pero también un foro para establecer esos contactos que enriquecen la investigación (Figuras 6 y 7).

La investigación en química organometálica en España se ha labrado una reputación internacional excelente por su pujanza y calidad a lo largo de estos años. Químicos españoles trabajando en el campo han participado de forma continua en los comités editoriales de las revistas más relevantes de la especialidad y han representado a la RSEQ en los organismos supranacionales, incluida la presidencia de EuChemS (Luis Oro, 2008-2011). En 2019 Ernesto Carmona fue distinguido con el prestigioso *Organometallic Chemistry Prize* que otorga la División de Química Organometálica de EuChemS. En ese entorno global, la participación de investigadores de fuera del país en las reuniones del GEQO es continua y el Grupo organiza actividades que faciliten estos contactos internacionales. Así, se reciben en nuestros grupos e instituciones a investigadores de prestigio de todo el mundo a través del programa de seminarios itinerantes. Fomentamos la participación de nuestros miembros más jóvenes en congresos internacionales mediante ayudas y bolsas de viaje. Actualmente el "mapamundi" del GEQO ya no se ajusta al de la Figura 5 y hay miembros del GEQO que han establecido grupos no sólo por toda la geografía española sino también en instituciones internacionales.

La química organometálica en nuestro país puede mirar al futuro con optimismo que no está exento de retos. Estos 40 años de investigación de calidad en el campo han creado una sólida red de grupos bien establecidos junto con otros emergentes que garantizan un sustrato muy fértil. A los nombres más reconocibles y consolidados del GEQO (Figuras 8 y 9) se unen ya investigadores de excelencia y jóvenes con gran proyección como así se puede constatar en los premios anuales del GEQO.^[47] La química organometálica ha evolucionado mucho y el estudio de los compuestos con enlaces M-C es ahora más interdisciplinar que nunca. A la tradicional intersección con la síntesis orgánica que lleva en su nombre hay que sumar su confluencia con catálisis, ciencia de mate-

riales, y química biológica, ya establecidas y previsiblemente mucho más acentuadas en el futuro. Todo ello impregnado de los retos de conseguir una química más sostenible, un mejor aprovechamiento de recursos y, en esencia, un mayor bienestar. Muchos grupos que trabajan en química organometálica en nuestro país ya se han sumado a esta evolución necesaria y otros están en ese proceso. Como lo ha hecho en otros momentos de su historia, el GEQO aspira a seguir siendo el sitio de encuentro de investigadores de disciplinas y experiencias diferentes para apoyar la actividad interdisciplinar de los grupos.



Figura 8. Premios con la Medalla Rafael Usón-GEQO. Desde arriba a la izquierda, en sentido de las agujas del reloj: Juan Forniés, Carmen Claver, Antonio Laguna, Miguel A. Esteruelas, Agustí Lledós, Miguel A. Ciriano, Javier Cabeza y Eduardo Peris.



Figura 9. Miembros del GEQO premiados con la Medalla de la RSEQ. Desde arriba a la izquierda, en sentido de las agujas del reloj: José Vicente, Ernesto Carmona, Luis Oro, Pablo Espinet, Antonio Echavarren, Pedro Pérez, Miquel Pericás y Santiago Álvarez.

El futuro está en manos de los jóvenes investigadores que están formándose en nuestros grupos y el GEQO colabora también en su formación. Además de incentivar su participación en las reuniones nacionales y otros congresos internacio-

nales del campo, incluido el apoyo económico, se ha hecho un esfuerzo por darles espacio para presentar sus trabajos en los congresos y simposios del Grupo (presentaciones en las reuniones anuales, simposios GEQONOVEL) y por contribuir a su formación a través de la Escuela GEQO dedicada a aspectos temáticos concretos de interés (Figura 10).

La química organometálica en España ha tenido un brillante desarrollo en estos 40 años y el importante número de grupos que trabajan en este campo permiten aventurar que los siguientes 40 serán también muy notables. Desde la RSEQ, el Grupo Especializado de Química Organometálica está para dinamizar y difundir esta actividad y para que sus miembros encuentren un lugar donde compartir ideas y proyectos.



Figura 10. Escuela GEQO "Seguimiento de reacciones químicas: cuantificación de los resultados". Valladolid 2019.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a los miembros del GEQO que han colaborado en la recopilación de material gráfico, en especial a Pablo Espinet, así como a Ernesto de Jesús por sus útiles sugerencias en la elaboración de este artículo.

Bibliografía

- [1] Se puede encontrar información sobre los antecedentes y actividades del GEQO en formato audiovisual en el video conmemorativo del 40 aniversario: geqo.es/quienes-somos-videos/
- [2] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488–1498.
- [3] W. A. Hermann, B. Cornils en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 3ª Ed; B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello Eds., Wiley-VCH, **2018**, Vol. 1, p. 1.
- [4] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273–278
- [5] a) R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888–894. b) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, *Organometallics* **1985**, *4*, 1912–1914. c) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, R. Bau, K. Suenkel, E. Kuwabara, *Organometallics* **1986**, *5*, 1576–1581.

- [6] P. Espinet, A. C. Albéniz, J. A. Casares, J. M. Martínez-Illarduya, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2180–2208.
- [7] R. Álvarez, E. Carmona, J. M. Marín, M. L. Poveda, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2286–2294.
- [8] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117–131.
- [9] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177–185.
- [10] a) A. C. Albéniz, P. Espinet, Y. Jeannin, M. Philoche-Levisalles, B. E. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6594–6600. b) J. Vicente, J.-A. Abad, A. D. Frankland, M. C. Ramírez de Arellano, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3066–3075.
- [11] M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.
- [12] La relación de grupos que trabajan en química organometálica se encuentra en la página web del GEQO (geqo.es/listado-de-grupos).
- [13] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978–8985.
- [14] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9298–9307.
- [15] I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1267–1269.
- [16] E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- [17] M. Bernechea, E. de Jesús, C. López-Mardomingo, P. Terreros, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4491–4496.
- [18] D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067.
- [19] A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, C. Claver, E. Fernandez, *Chem. Commun.* **2000**, 961–962.
- [20] M. C. Carrión, F. Sepúlveda, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2009**, *28*, 3822–3833.
- [21] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6601–6605.
- [22] A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, J. J. Pérez-Torrente, M. Crucianelli, V. Polo, R. Sancho, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8171–8183.
- [23] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [24] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925–11935.
- [25] G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 853–864.
- [26] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406.
- [27] J. Cornellá, E. Gómez-Bengoa, R. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1997–2009.
- [28] J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, E. Álvarez, *Organometallics* **2004**, *23*, 1652–1655.
- [29] a) X. Ribas, D. A. Jackson, B. Donnadieu, J. Mahía, T. Parella, R. Xifra, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Llobet, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2991. b) A. Casitas, A. E. King, T. Parella, M. Costas, S. S. Stahl, X. Ribas, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 326.
- [30] M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2003**, *22*, 395–406.
- [31] J. L. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807–813.
- [32] a) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284–5288. b) M. R. Fructos, S. Trofimenko, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11784–11791. c) A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W.-S. Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science* **2011**, *332*, 835–838.
- [33] C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martín, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1228–1231.
- [34] A. Correa, R. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15974–15975.
- [35] C. Vidal, J. García-Álvarez, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5969–5973.
- [36] F. M. García-Valle, R. Estivill, C. Gallegos, T. Cuenca, M. E. G. Mosquera, V. Taberner, J. Cano, *Organometallics* **2015**, *34*, 477–487.
- [37] L. F. Sánchez-Barba, A. Garcés, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, M. I. López-Solera, *Organometallics* **2007**, *26*, 6403–6411.
- [38] E. Alvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronillo, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060–13061.
- [39] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.
- [40] F. A. Cotton, I. O. Koshevoy, P. Lahuerta, C. A. Murillo, M. Sanaú, M. A. Ubeda, Q. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13674–13675.
- [41] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
- [42] A. Díez, J. Fornies, C. Larraz, E. Lalinde, J. A. López, A. Martín, M. T. Moreno, V. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3239–3251.
- [43] a) Q.-M. Wang, Y.-A. Lee, O. Crespo, J. Deaton, C. Tang, H. J. Gysling, M. C. Gimeno, C. Larraz, M. D. Villacampa, A. Laguna, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9488–9489. b) A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 456–457.
- [44] A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1399–1408.
- [45] GEQO & Organometallics: 30 Years of Excellence, *Organometallics*, **2012**. <http://geqo.es/geqobrochureorganometallics051812>.
- [46] RSEQ-GEQO Prize Winners Special Collection, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, ([chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/toc/10.1002/\(ISSN\)1099-0682c.RSEQ-GEQO-prize-winners](https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/toc/10.1002/(ISSN)1099-0682c.RSEQ-GEQO-prize-winners)).
- [47] Los premiados anualmente por el GEQO en sus modalidades de Excelencia Investigadora y Jóvenes Investigadores se pueden consultar en la página web del Grupo (<http://geqo.es/nuestras-actividades/premios-geqo>)