

# Adición oxidante en complejos de bismuto

INVESTIGACIÓN  
QUÍMICA

Mauro Mato  y Josep Cornellà 



M. Mato

J. Cornellà

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim an  
der Ruhr, Alemania

C-e: [mato@kofo.mpg.de](mailto:mato@kofo.mpg.de)

ORCID: 0000-0002-2931-5060

C-e: [cornella@kofo.mpg.de](mailto:cornella@kofo.mpg.de)

ORCID: 0000-0003-4152-7098

Recibido: 14/12/2023

Aceptado: 25/01/2024

DOI: 10.62534/rseq.aq.1955

**Resumen:** La adición oxidante es un proceso fundamental en química organometálica que desempeña un papel crucial en una amplia variedad de reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición. En los últimos años el bismuto se ha erigido como una alternativa del grupo principal capaz de emular y complementar la reactividad de los metales de transición para participar en ciclos catalíticos redox. Estos procesos también son promovidos por reacciones de adición oxidante, que pueden ocurrir tanto en centros de Bi(I) como de Bi(III). Este artículo de revisión tiene como objetivo resumir algunos de los descubrimientos más importantes relativos a la adición oxidante en complejos de bismuto que han impulsado el desarrollo del campo de la catálisis redox con bismuto.

**Palabras clave:** bismuto, adición oxidante, catálisis redox.

**Abstract:** Oxidative addition is a cornerstone process in organometallic chemistry that plays a pivotal role as a key step in numerous transition-metal-catalyzed coupling reactions. Recent years have witnessed the emergence of bismuth as a main-group element capable of mimicking and complementing the ability of transition metals to engage in redox catalytic cycles. These processes are also driven by oxidative-addition reactions, which can occur at both Bi(I) and Bi(III) centers. This review article aims to summarize some of the most relevant studies on oxidative addition into well-defined bismuth complexes, paving the way for the development of the rapidly evolving field of bismuth redox catalysis.

**Keywords:** bismuth, oxidative addition, redox catalysis.

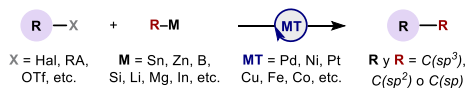
## Introducción

En química organometálica, la adición oxidante se define como la inserción de un centro metálico a un enlace covalente. En este proceso redox, generalmente, aumenta en dos unidades tanto el estado de oxidación como el número de coordinación del metal (Figura 1, derecha).<sup>1</sup> La adición oxidante es un paso clave en una gran cantidad de procesos catalíticos de alta relevancia académica e industrial.<sup>2</sup> Por ejemplo, las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición han revolucionado las estrategias para abordar la síntesis de moléculas orgánicas en campos como la medicina, la agricultura o la ciencia de materiales.<sup>3</sup> Generalmente, el ciclo catalítico detrás de estos procesos se inicia con una adición oxidante al catalizador metálico. Esta es seguida por un proceso de transmetalación y posteriormente una eliminación reductora, dando lugar al producto de acoplamiento cruzado y a su vez regenerando el catalizador. De esta forma, el metal actúa como "punto de encuentro" para la unión de los dos fragmentos orgánicos (Figura 1). El impacto global causado por esta estrategia catalítica fue reconocido en el año 2010 con el Premio Nobel de Química otorgado a Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki.<sup>4</sup>

El proceso de adición oxidante puede ocurrir a través de diversos mecanismos, dependiendo de la naturaleza del complejo metálico (M) y del electrófilo (R-X) que participan

en la reacción (Figura 2).<sup>5</sup> Las adiciones oxidantes pueden ser polares, por reactividad de pares de electrones, o radicalarias a través de intermedios radicales libres con un electrón desapareado. Entre los mecanismos polares son frecuentes mecanismos de tipo sustitución nucleofílica, como las  $S_N2$  en haluros de alquilo, o las  $S_NAr$  en haluros de arilo pobres en

Reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición



Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado

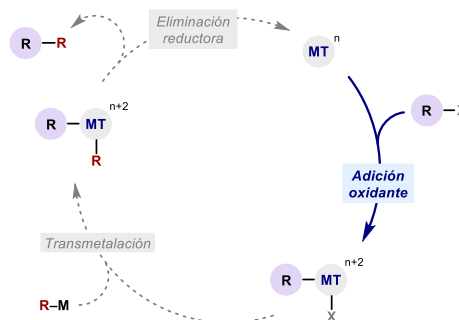


Figura 1. Adición oxidante como paso clave de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición (MT).

electrones (Figura 2A). Un mecanismo alternativo, generalmente propuesto para metales de transición, es la adición oxidante concertada a través de intermedios cíclicos de tres centros (Figura 2B). Por ejemplo, en el caso de haluros de arilo, estos sistemas de tres centros se forman por coordinación  $\pi$  del anillo aromático con los orbitales vacíos del metal.

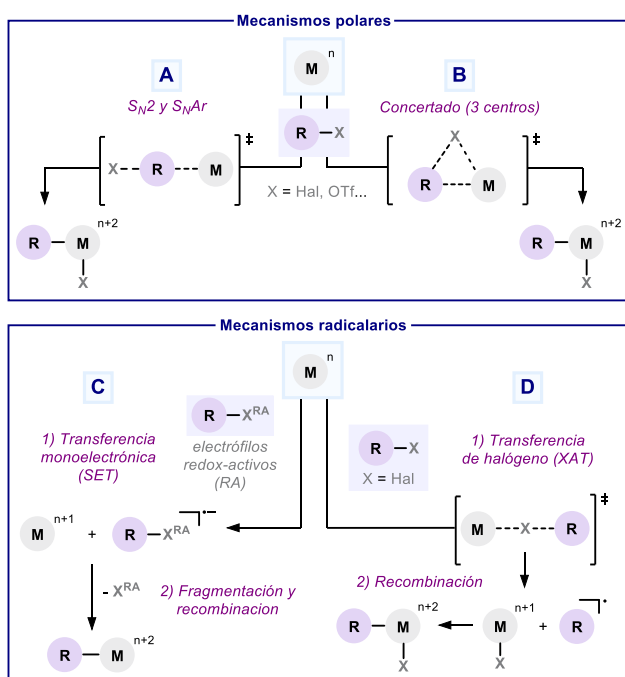


Figura 2. Mecanismos generales de adición oxidante en complejos metálicos.

Por otro lado, se encuentran los mecanismos radicalarios. Los centros metálicos ricos en electrones tienen tendencia a transferir electrones de forma individual (transferencia monolectrónica, o *SET*—single-electron transfer) a electrófilos redox-activos, que pueden ser por ejemplo haluros y pseudo-haluros orgánicos, ésteres activados o sales de sulfonio, piridinio y diazonio. Los intermedios resultantes de esta *SET* se fragmentan rápidamente, liberando radicales orgánicos que se recombinan con el metal  $M^{n+1}$ , dando lugar formalmente a complejos de adición oxidante  $R-M^{n+2}$  (Figura 2C). También se han propuesto mecanismos de abstracción concertada o transferencia de halógenos como método de generación de radicales orgánicos, que pueden recombinarse con centros metálicos para dar complejos tipo  $R-M^{n+2}$  (Figura 2D).<sup>5,6</sup>

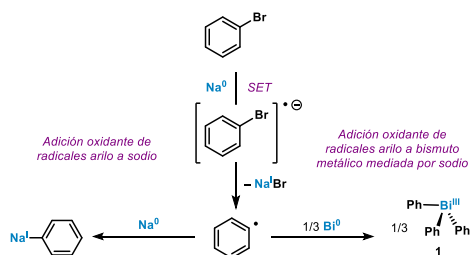
En el contexto de la catálisis homogénea, este tipo de procesos redox han sido evaluados casi exclusivamente utilizando metales de transición.<sup>3</sup> Sin embargo, durante las últimas dos décadas ha habido un auge en el estudio y el uso de elementos del grupo principal para emular, complementar y expandir la reactividad redox de los metales nobles.<sup>7</sup> Entre dichos elementos de grupo principal destaca el bismuto—el elemento estable más pesado de la tabla periódica.<sup>8</sup> En comparación con otros metales pesados, la toxicidad de los compuestos de bismuto es relativamente baja,<sup>9</sup> lo que lo

hace un elemento relevante en la preparación de aleaciones, pigmentos o medicamentos.<sup>8,10</sup> En el área de la catálisis homogénea y particularmente, en síntesis orgánica, las sales de Bi(III) se han utilizado mayoritariamente como ácidos de Lewis en la activación selectiva de enlaces  $\pi$  o compuestos carbonílicos.<sup>11</sup> Por otro lado, recientemente se ha establecido el concepto de la catálisis redox con bismuto, donde la variación del estado de oxidación del átomo de bismuto en el catalizador a lo largo del ciclo catalítico varía entre +1 y +3 (catálisis de baja valencia) o entre +3 y +5 (catálisis de alta valencia).<sup>12</sup> Además, en los últimos años, la química o catálisis radicalaria con bismuto ha resurgido, impulsada por el desarrollo de aplicaciones sintéticas basadas en compuestos de bismuto con estado de oxidación +2.<sup>13</sup> En general, la mayor parte de estos procesos redox catalíticos con bismuto tienen en común el ocurrir a través de una adición oxidante como paso clave.<sup>12</sup> Este artículo ofrece unas pinceladas de algunos de los avances más importantes en el estudio de la adición oxidante en complejos de bismuto. En la medida de lo posible, estos descubrimientos serán contextualizados tanto a nivel mecanístico como a nivel de aplicaciones en el área de la síntesis orgánica y la catálisis redox.

## Perspectiva histórica

La química de los compuestos de organobismuto se remonta al año 1850,<sup>14</sup> cuando Löwig y Schweizer prepararon trietilbismuto, un complejo altamente inflamable que limitaba significativamente las investigaciones en este campo.<sup>15</sup> El trifenilbismuto ( $BiPh_3$ , **1**) fue el primer compuestos de organobismuto estable al aire en ser estudiado, y su preparación fue descrita por Michaelis y Polis en 1887.<sup>16</sup> La síntesis original de estos complejos organometálicos de Bi(III) recuerda a la típica preparación de compuestos de organomagnesio (reactivos de Grignard), organosodio u organolitio. Estos se obtienen como resultado de la reacción entre el correspondiente elemento metálico ( $Mg(O)$ ,  $Li(O)$  o  $Na(O)$ : metales altamente reductores) y haluros de alquilo o arilo, a través de una *SET*, fragmentación del anión radical, y recombinación del radical orgánico con el metal correspondiente (Figura 2C).<sup>17</sup> Sin embargo, por sí mismo, el bismuto metálico no es suficientemente reductor como para activar haluros de arilo a través de este mecanismo. Por ello, la preparación original de trifenilbismuto (**1**) requirió la reacción de bromobenceno con una combinación de sodio y bismuto metálicos. Esta reacción se puede interpretar como la activación de bromobenceno por parte del sodio, generando radicales fenilo que reaccionan con el bismuto, dando lugar finalmente a trifenilbismuto (Figura 3).

Sin embargo, estos métodos sintéticos de adición oxidante formal utilizando bismuto metálico fueron mayormente abandonados, debido a su baja eficiencia o selectividad y dependencia del uso de amalgamas de bismuto con otros metales altamente reactivos.<sup>15,16</sup> Esto dio paso a otras técnicas de preparación de organobismutos, en su mayoría basadas en la transmetalación de compuestos de organolitio o reactivos de Grignard con haluros de Bi(III).<sup>18</sup>



**Figura 3.** Preparación original de trifenílbismuto por adición oxidante de bromobenceno a una combinación de sodio y bismuto metálicos.

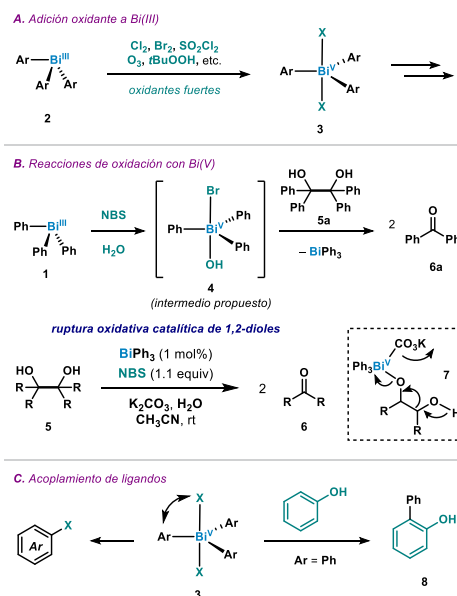
A pesar de ello, en los últimos años, se ha realizado un gran progreso en el estudio de los procesos de adición oxidante en complejos organometálicos de bismuto.<sup>12</sup> Este creciente interés surge a raíz de la identificación de catalizadores de bismuto redox-activos que permiten el desarrollo de nuevos procesos en los que el bismuto varía su estado de oxidación a lo largo del ciclo catalítico.<sup>12</sup> De forma análoga a la catálisis redox con metales de transición, la adición oxidante es el primer paso clave en estas reacciones catalíticas.<sup>1,2</sup> Esto ha desembocado en un gran interés por el estudio de esta reacción elemental en complejos de bismuto de baja valencia —Bi(I)— o alta valencia —Bi(III). Además, es importante resaltar que, a pesar de que los estudios se encuentran en sus primeras etapas de desarrollo, las adiciones oxidantes en complejos de bismuto pueden tener lugar a través de diferentes mecanismos (Figura 2). La vía mecanística predominante en cada caso depende de la naturaleza del electrófilo y del complejo de organobismuto.

### Adición oxidante en complejos de Bi(III)

Además de los ejemplos aislados mencionados en la sección anterior, los primeros procesos de adición oxidante a complejos de bismuto en ser estudiados en detalle se centraban en el par redox Bi(III)/V.<sup>8</sup> Esto se debe a que el estado de oxidación del metal predominante en los complejos de organobismuto estables es +3. La configuración electrónica del bismuto es  $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ . Debido al efecto del par inerte, los electrones  $6s^2$  son poco reactivos, otorgando una gran estabilidad (y una baja nucleofilicidad) a los complejos de Bi(III). Como consecuencia de esto, las adiciones oxidantes a compuestos de organobismuto(III) como **2** requieren el uso de oxidantes relativamente fuertes (Figura 4A). Algunos ejemplos de electrófilos capaces de reaccionar con Bi(III) son los halógenos elementales ( $X_2$ ), diferentes cloruros de azufre, el difluoruro de xenón, los perácidos orgánicos (como mCPBA), el ozono ( $O_3$ ) o compuestos con enlaces N–halógeno (como NBS). A pesar de que no hay gran cantidad de estudios mecanísticos concluyentes, de forma genérica, se suele proponer que los procesos de adición oxidante a complejos de Bi(III) transcurren a través de mecanismos polares.<sup>8</sup>

Algunas de las primeras aplicaciones de estos complejos de Bi(V) preparados mediante adición oxidante fueron desarrolladas por Barton y colaboradores a finales de los años

70. Por ejemplo, compuestos tipo **3** permiten la oxidación estequiométrica de alcoholes a aldehídos o cetonas, entre otros procesos.<sup>19</sup> En 1981, el mismo grupo describió la ruptura oxidativa catalítica de 1,2-dioles **5** para dar cetonas **6**, utilizando trifenílbismuto como catalizador (Figura 4B).<sup>20</sup> Este proceso se inicia a través de la adición oxidante de NBS (*N*-bromosuccinimida) a  $Ph_3Bi$  en presencia de agua, dando lugar a intermedios de Bi(V) como **4**. El complejo de Bi(V) puede entonces oxidar el 1,2-diol correspondiente, rompiendo el enlace C–C y al mismo tiempo regenerar el  $Ph_3Bi$  catalíticamente activo. Esta ruptura tiene lugar asistida por carbonato, y se ha propuesto que ocurre a través de intermedios tipo **7**. Por otro lado, también se ha estudiado la evolución de estos complejos de Bi(V) a través de acoplamiento oxidante de ligandos (Figura 4C), un proceso que, por analogía con los metales de transición, se puede considerar como una eliminación reductora. Esta estrategia fue utilizada por Barton y colaboradores para la arilación de fenoles (Figura 4C, derecha).<sup>21</sup> En la década de los 80, diversos grupos de investigación describieron la utilización de intermedios de Bi(V) en diferentes procesos de acoplamiento de ligandos.<sup>8,22</sup>



**Figura 4.** Primeros ejemplos de adición oxidante a complejos de Bi(III). Ejemplos de reactividad de los complejos de Bi(V) en reacciones de oxidación o de acoplamiento de ligandos.

Recientemente, el grupo de Ball generalizó este concepto para la arilación regioselectiva de fenoles utilizando bismacroclos como **10**, que se pueden preparar mediante transmetalación con ácidos borónicos (Figura 5).<sup>23</sup> La adición oxidante de **10** con ácido *meta*-cloroperbenzoico (mCPBA) genera el correspondiente complejo de Bi(V), que en presencia de un fenol da lugar al producto de *ortho*-arilación en menos de 10 minutos a temperatura ambiente. El mismo grupo de investigación empleó una estrategia sintética similar para la  $\alpha$ -arilación de compuestos 1,3-dicarbonílicos,<sup>24</sup> o para la *O*-arilación de piridonas.<sup>25</sup>

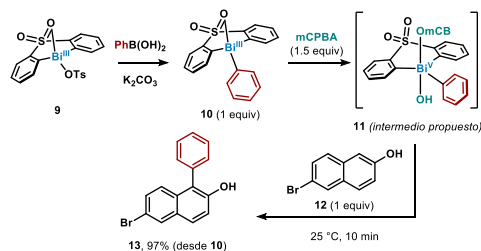


Figura 5. Reacciones de arilación a través de complejos de Bi(V).

Por otro lado, el grupo de Cornella describió la posibilidad de realizar esta secuencia de transmetalación, adición oxidante y acoplamiento de ligandos (o eliminación reductora) de forma catalítica. Esto permitió la fluoración de ésteres borónicos catalizada por complejos como **18**.<sup>26</sup> El paso clave para la optimización de este proceso es la adición oxidante de *N*-fluoropiridinas a complejos de Bi(III) como **14**, dando lugar a compuestos de Bi(V). Finalmente, el acoplamiento cruzado de los ligandos fluoruro y arilo da lugar al correspondiente fluoruro de arilo **17**, regenerando a su vez el complejo de Bi(III) **18** (Figura 6A). De esta manera, este sistema catalítico se aplicó para la fluoración de diferentes ésteres borónicos como **19**, utilizando un 10 mol% de complejo **18**, fluoropiridina **15** y NaF (Figura 6B). Además, el mismo sistema se pudo extender a la síntesis catalítica de triflatos y nonaflatos de arilo a partir de ácidos borónicos.<sup>27</sup>

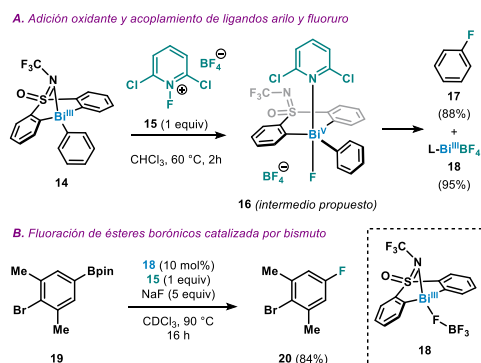


Figura 6. Catalisis redox mediante oxidación de complejos de Bi(III): fluoración de ésteres borónicos.

## Adición oxidante en complejos de Bi(I)

En el estado de oxidación +1, el átomo de bismuto posee un par de electrones  $6p^2$  que, a diferencia del par  $6s^2$ , es altamente nucleofílico y reductor.<sup>8,12,13</sup> Esto se traduce en una facilidad mucho mayor para participar en reacciones de adición oxidante, dando lugar a aductos de Bi(III). No obstante, la elevada reactividad e inestabilidad del Bi(I) ha ralentizado el estudio de estos procesos de oxidación. Recientemente, se ha establecido que el uso de ligandos tridentados *N,C,N* permite la estabilización del bismuto en el estado de oxidación +1 en forma de complejos monometálicos. De esta manera, la síntesis de compuestos monoméricos de Bi(I)

como **23** (también llamados bismutinidenos por analogía con los nitrenos), se suele abordar mediante la reducción de los correspondientes dihaluros de Bi(III), como describió el grupo de Dostál en 2010.<sup>28</sup> La forma más sencilla es la reacción de complejos tipo **21** con una fuente de hidruros, como K-Selectride. En esta reacción, el dihidruro de bismuto **22** se ha propuesto como intermedio que libera rápidamente hidrógeno ( $H_2$ ), dando lugar al correspondiente bismutinideno **23** (Figura 7).<sup>29</sup> Es importante mencionar que, a pesar de que el proceso opuesto —la activación de  $H_2$  por adición oxidante— sí se ha observado en compuestos análogos de pnictógenos más ligeros, como el antimonio,<sup>30</sup> todavía no se ha identificado en complejos de Bi(I). También es posible reducir dihaluros de Bi(III) por transferencia electrónica. Por ejemplo, los bismutinidenos **24** y **25** fueron preparados mediante reducción radicalaria con cobaltoceno.<sup>31,32</sup>

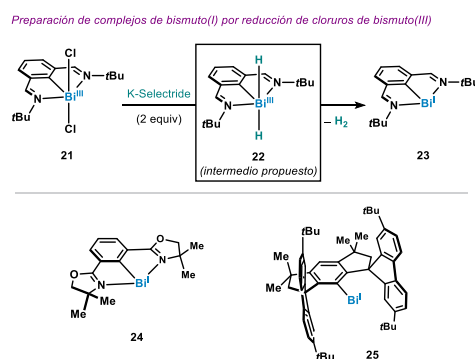
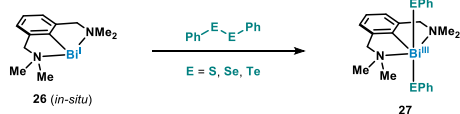


Figura 7. Síntesis de complejos monoméricos de Bi(I) estables a temperatura ambiente.

Estos complejos de baja valencia tienen una naturaleza reductora, y reaccionan rápidamente con oxígeno y otras moléculas inorgánicas, como  $N_2O$ , para dar óxidos de Bi(III).<sup>33</sup> Recientemente, estos bismutinidenos han encontrado aplicaciones sintéticas,<sup>12</sup> como por ejemplo, la hidrogenación de azarenos (a través de mecanismos de transferencia de hidruros),<sup>34</sup> la trifluorometilación directa de compuestos aromáticos,<sup>35</sup> o la aminociclación de aceptores de Michael (mediante activación nucleofílica).<sup>36</sup>

Recientemente, se ha demostrado la capacidad de los bismutinidenos (**23**) para activar una gran variedad de electrófilos orgánicos, emulando y complementando la reactividad de los metales de transición, los cuales se utilizan habitualmente para catalizar reacciones de acoplamiento cruzado. En 2013, Dostál y colaboradores describieron la reacción entre compuestos dicalcógenos y complejos de Bi(I) como ejemplo inicial de adición oxidante en este tipo de bismutinidenos (Figura 8A).<sup>37</sup> Dependiendo de la naturaleza del electrófilo, las adiciones oxidantes a Bi(I) pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. La reactividad polar (a través de pares de electrones) se manifiesta como consecuencia de la nucleofilicidad del centro de Bi(I). Por ejemplo, los grupos de Dostál y Cornella exploraron la adición oxidante de numerosos (pseudo)haluros de alquilo a complejos tipo **23**. La hipótesis más plausible es que estas reacciones tienen lugar a través de mecanismos de sustitución nucleofílica tipo  $S_N2$  (Figura 8B y Figura 2A).<sup>38,39</sup>

## A. Adición oxidante de dicalcógenos a complejos de Bi(I)



## B. Adición oxidante de (pseudo)haluros de alquilo a complejos de Bi(I)

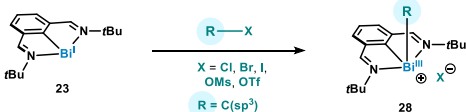
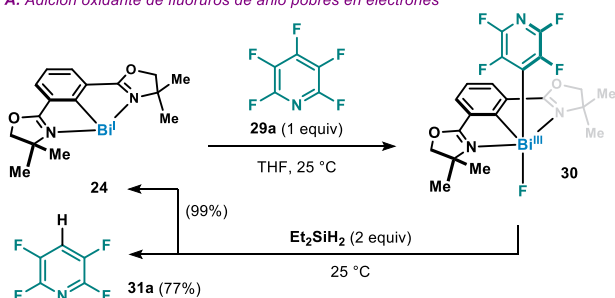


Figura 8. Adición oxidante de dicalcógenos y de (pseudo)haluros de alquilo a Bi(I).

El complejo de Bi(I) **24** participa en reacciones de adición oxidante con compuestos (hetero)aromáticos polifluorados como **29a**.<sup>31</sup> La naturaleza pobre en electrones de los electrófilos **29** es consistente con un mecanismo de activación tipo  $S_NAr$ . Los complejos de aril-Bi(III) como **30** reaccionan con fuentes de hidruros (como silanos o  $LiAlH_4$ ) para dar los productos de eliminación reductora formal: el compuesto de Bi(I) original **24** y el correspondiente producto de hidrofluoración **31a**. De esta manera, se desarrolló una hidrofluoración catalítica y regioselectiva de arilos polifluorados, utilizando dietilsilano como agente reductor y bismutinideno **23** o **24** como catalizadores. Esto permitió la preparación selectiva de compuestos como **31a-d**.

## A. Adición oxidante de fluoruros de arilo pobres en electrones



## B. Reducción catalítica de (hetero)arenos polifluorados

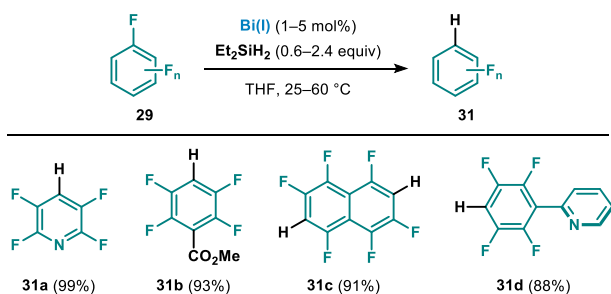
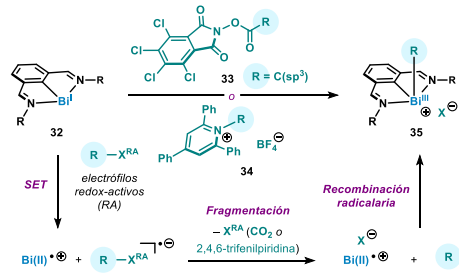


Figura 9. Adición oxidante de fluorarenos a Bi(I) y reducción catalítica.

Por otro lado, la elevada capacidad reductora de estas especies de Bi(I) también permite promover reactividad radicalaria a través de transferencias monoeléctricas ( $SET$ ).<sup>13,39</sup> De esta manera, los complejos **32** pudieron ser utilizados para la activación de electrófilos redox-activos, como éste-

res de falimid **33** o sales de alquil piridinio **34** (o sales de Katritzky), para dar lugar a complejos de alquil-Bi(III) **35**. Una propuesta mecanística plausible para estos procesos de adición oxidante radicalaria es una secuencia de  $SET$ , fragmentación y recombinación radicalaria, tal como se describe en las Figuras 2C y 10A. Con este descubrimiento, Cornella y colaboradores desarrollaron una reacción de acoplamiento cruzado C–N utilizando el complejo de Bi(I) **23** como catalizador. De esta forma, se pudieron acoplar una serie de ésteres redox-activos como **36** con una gran variedad de nucleófilos N–H heterocíclicos, dando lugar a los productos **38**, que presentan estructuras relevantes en el ámbito de la química médica (Figura 10B).

## A. Adición oxidante radicalaria de electrófilos redox-activos a Bi(I)



## B. Reacción de acoplamiento cruzado C–N mediante catálisis radicalaria con bismuto

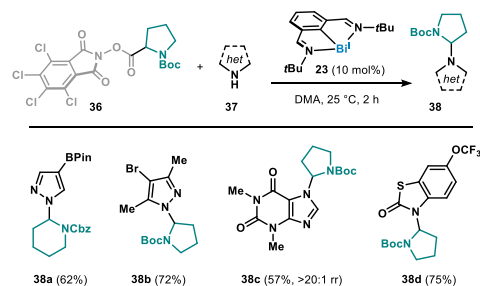


Figura 10. Adición oxidante radicalaria de electrófilos redox-activos a Bi(I). Catálisis radicalaria con bismuto.

Más recientemente, el grupo de Cornella también describió como estos compuestos de Bi(I) no solo participan en adiciones oxidantes con electrófilos alquilo (Figuras 8 y 10), sino también con electrófilos aromáticos con una amplia variedad de propiedades electrónicas, emulando la reactividad canónica de los metales de transición como el paladio o el níquel (Figura 11).<sup>40</sup> El complejo **23** reacciona rápidamente con electrófilos altamente oxidantes, como las sales de aril diazonio (**39**) y aril yodonio (**40**) para dar los productos de adición oxidante **41** y **42**, respectivamente. Al contrario, **23** no reacciona por sí mismo con electrófilos aromáticos menos oxidantes, como simples haluros de arilo. Sin embargo, estos complejos de Bi(I) han sido identificados como especies fotoquímicamente activas, y bajo irradiación con luz visible de baja energía (roja), pueden participar de forma selectiva en reacciones de adición oxidante con sales de aril sulfonio (**43**) o yoduros de arilo (**44**), dando aductos de Bi(III) como **45** y **46**, respectivamente. Aunque los aspectos mecanísticos y fotofísicos que hay detrás de estos procesos aún están siendo

estudiados, se ha propuesto que estas adiciones oxidantes tienen lugar mediante mecanismos radicalarios (Figura 2C–D) a través de estados excitados de complejos como **23**. Estos estados excitados se acceden fácilmente por absorción de luz visible por parte de estos complejos, que generalmente muestran un color verde azulado muy intenso.

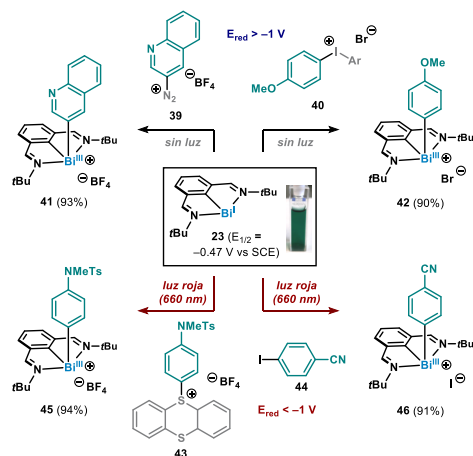


Figura 11. Adición oxidante de electrófilos aromáticos a un complejo de Bi(I) activo bajo radiación con luz roja.

De esta manera, esta clase de compuestos de Bi(I) se ha establecido recientemente como una plataforma clave para estudiar procesos redox y transformaciones catalíticas basadas en este elemento de grupo principal.<sup>12,13</sup>

## Conclusiones

En resumen, en los últimos años se ha realizado un gran progreso en el estudio de los procesos de adición oxidante en complejos de bismuto. Estos avances realzan el bismuto como un elemento del grupo principal capaz de emular, complementar y expandir la reactividad redox tradicional de los metales de transición. Particularmente, el bismuto, a través de sus diferentes estados de oxidación, ha demostrado poder combinar en un solo elemento procesos de adición oxidante mecanísticamente muy diversos. Como consecuencia directa de estos descubrimientos fundamentales se han desarrollado nuevos métodos catalíticos en los que este elemento puede variar su estado de oxidación a lo largo del ciclo. Gracias a ello, la química redox del bismuto no solo está emergiendo como una alternativa prometedora al uso de metales nobles (de elevado precio y poco abundantes), sino que también permite explorar procesos químicos fundamentalmente nuevos, previamente inaccesibles utilizando metales de transición.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la *Max-Planck-Gesellschaft* y al *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* por la financiación recibida. También expresan su

agradecimiento al *European Research Council* (ERC Starting Grant No. 850496, JC) y al programa *Horizon Europe* de la Unión Europea (MSCA-IF No. 101062098, MM) por su apoyo económico. Asimismo, JC expresa su agradecimiento a la Real Sociedad Española de Química por el Premio RSEQ Joven Investigador 2023 en la modalidad Líder Investigador.

## Bibliografía

- J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, 1st Ed., University Science Books, Sausalito, **2010**.
- J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. Stang), Wiley-VCH, New York, **2008**.
- The Nobel Prize in Chemistry 2010 - Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki*. NobelPrize.org. Acceso el 21/11/2023.
- a) L. Xue, Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1692–1705. b) J. A. Labinger *Organometallics* **2015**, *34*, 4784–4795; c) J. B. Dicciani, J. Katigbak, C. Hu, T. Diao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1788–1796. d) C. Sandford, L. R. Fries, T. E. Ball, S. D. Minter, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18877–18889.
- Z. Zhang, B. Górski, D. Leonori, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1986–1992.
- a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177. b) C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213–4228. c) R. L. Melen, *Science* **2019**, *363*, 479–484.
- H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, 1st Ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- B. A. Fowler, M. J. Sexton, *Bismuth en Handbook on the toxicology of metals*, Academic Press, **2007**, p. 433.
- J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück, H. U. Wolf, *Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 171–189.
- Bismuth-Mediated Organic Reactions* (Ed.: T. Ollevier), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- a) O. Planas, *An. Quím.* **2021**, *117*, 266–273. b) H. W. Moon, J. Cornella, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1382–1393.
- M. Mato, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315046.
- C. Löwig, E. Schweizer, *Liebigs Ann.* **1850**, *75*, 355.
- H. Gilman, H. L. Yale, *Chem. Rev.* **1942**, *30*, 281–320.
- A. Michaelis, A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 54–57.
- J. F. Garst, M. P. Soriaga, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 623–652.
- a) D. H. R. Barton, J.-P. Finet, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 937–946. b) J.-P. Finet, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1487–1501.
- a) D. H. R. Barton, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. Barros Papoula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 705–707. b) D. H. R. Barton, J. P. Kitchin, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. Barros Papoula, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 73–79.
- D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, A. Stobie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1232–1233.
- D. H. R. Barton, N. Yadav-Bhatnagar, J.-P. Finet, J. Khamisi, W. B. Motherwell, S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 323–332.
- H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1593–1600.

- [23] M. Jurrat, L. Maggi, W. Lewis, L. T. Ball, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 260–269.
- [24] K. Ruffell, S. P. Argent, K. B. Ling, L. T. Ball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210840.
- [25] K. Ruffell, L. C. Gallegos, K. B. Ling, R. S. Paton, L. T. Ball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212873.
- [26] a) O. Planas, F. Wang, M. Leutzsch, J. Cornella, *Science* **2020**, *367*, 313–317. b) O. Planas, V. Peciukenas, M. Leutzsch, N. Nöthling, D. A. Pantazis, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14489–14504.
- [27] O. Planas, V. Peciukenas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11382–11387.
- [28] a) P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžčika, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5468–5471. b) I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžčika, F. De Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917–16928. c) G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335–4339.
- [29] C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 484–486.
- [30] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2023020.
- [31] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, F. Katzenburg, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12487–12493.
- [32] Y. Pang, N. Nöthling, M. Leutzsch, L. Kang, E. Bill, M. van Gastel, E. Reijerse, R. Goddard, L. Wagner, D. Santalucia, S. DeBeer, F. Neese, J. Cornella, *Science* **2023**, *380*, 1043–1048.
- [33] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19473–19479.
- [34] a) F. Wang, O. Planas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4235–4240. b) H. W. Moon, F. Wang, K. Bhattacharyya, O. Planas, M. Leutzsch, N. Nöthling, A. A. Aver, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202313578.
- [35] T. Tsuruta, D. Spinnato, H. W. Moon, M. Leutzsch, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, doi: 10.1021/jacs.3c10333.
- [36] M. Mato, F. Wang, J. Cornella, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 740–744.
- [37] P. Šimon, R. Jambor, A. Růžčika, L. Dostál, *Organometallics* **2013**, *32*, 239–248.
- [38] M. Hejda, R. Jirásko, A. Růžčika, R. Jambor, L. Dostál, *Organometallics* **2020**, *39*, 4320–4328.
- [39] M. Mato, D. Spinnato, M. Leutzsch, H. W. Moon, E. J. Reijerse, J. Cornella *Nat. Chem.* **2023**, 1138–1145.
- [40] M. Mato, P. C. Bruzzese, F. Takahashi, M. Leutzsch, E. J. Reijerse, A. Schnegg, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18742–18747.



**XXIX Reunión Bienal  
de Química Orgánica**

Santa Cruz de Tenerife  
26 - 28 junio de 2024







