

# El modelo *Push-Pull* como estrategia de activación y estabilización molecular

## The Push-Pull model as a strategy for molecular activation and stabilization

Helena Corona<sup>1</sup>, Nereida Hidalgo<sup>1,2</sup>, Marina Pérez-Jiménez<sup>1,3</sup>, Felipe de la Cruz-Martínez<sup>1,5</sup>, Jesús Campos<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Universidad de Sevilla, España.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidad de Yale, New Haven, Connecticut, EE.UU.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidad de Princeton, Nueva Jersey, EE.UU.

<sup>4</sup>Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica-Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Ciudad Real, España.

### PALABRAS CLAVE:

Push-Pull  
Donador-aceptor  
Química Cooperativa  
Activación molecular  
Complejos Bimetálicos

### RESUMEN:

En este trabajo revisamos el concepto de *Push-Pull* (donador-aceptor) como estrategia para activación de moléculas inertes o para la estabilización de fragmentos altamente reactivos. Este modelo se basa en la combinación de un centro rico y un centro pobre en electrones que, de manera concertada, son capaces de donar (*push*) y retirar (*pull*) densidad electrónica de otro fragmento molecular. En esta perspectiva se describen diversos ejemplos que demuestran el interés y aplicabilidad de esta estrategia, incluyendo tanto sistemas que permiten activar moléculas poco reactivas como CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>, como otros que permiten la estabilización de fragmentos muy reactivos como LiH o LiMe.

### KEYWORDS:

Push-Pull  
Donor-acceptor  
Cooperative Chemistry  
Small Molecule Activation  
Bimetallic Complexes

### ABSTRACT:

In this work, we review the concept of Push-Pull (donor-acceptor) as a strategy for the activation of inert molecules or the stabilization of highly reactive fragments. This model is based on the combination of an electron-rich and an electron-poor center that, in a concerted manner, can donate (*push*) and withdraw (*pull*) electron density from another molecular fragment. This perspective describes various examples that demonstrate the interest and applicability of this strategy, including systems that enable the activation of inert molecules such as CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>, as well as others that allow the stabilization of highly reactive fragments like LiH or LiMe.

### El modelo *Push-Pull* en la activación de moléculas inertes

La activación y posterior funcionalización de moléculas especialmente inertes, como el dinitrógeno o el dióxido de carbono, constituye un reto sintético fundamental que ha captado la atención de la comunidad científica durante décadas. Estas moléculas se caracterizan por la presencia de enlaces extremadamente robustos, con energías de disociación de aproximadamente 226 y 127 kcal/mol para el N≡N y el O=CO, respectivamente, valores que superan incluso a los de los enlaces C-H (~85–115 kcal/mol) y C-C (~80–95 kcal/mol) que son la base de la química orgánica. Además, moléculas como el N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> presentan una geometría lineal y un carácter apolar, lo que dificulta aún más su activación y funcionalización. En cierta medida, este desafío puede considerarse análogo a la síntesis total como paradigma de la química orgánica, pero justo en la antípoda en cuanto a complejidad molecular. Así como la síntesis total ha atraído históricamente a muchos de los grupos más brillantes en síntesis química,<sup>[1]</sup> la funcionalización de moléculas aparentemente simples, pero químicamente inertes como

el dinitrógeno o el dióxido de carbono, cautiva a numerosos investigadores precisamente por el desafío que representa.<sup>[2-4]</sup>

A pesar de las dificultades, existen numerosos ejemplos que describen estrategias exitosas para transformar estas moléculas. Sin embargo, el gran desafío radica en la capacidad de convertirlas en productos de mayor valor de manera sintética, económica y ecológicamente eficiente. Este reto científico tiene un impacto industrial y medioambiental de enorme relevancia, ya que muchos procesos químicos que involucran estas moléculas son cruciales para abordar los desafíos ambientales de nuestro siglo. Tal es el caso de la activación catalítica del N<sub>2</sub> en la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosh, esencial para alimentar a la población mundial, pero responsable de aproximadamente el 1–2% del consumo energético global, generando además grandes cantidades de dióxido de carbono.<sup>[5]</sup> También la conversión de CO<sub>2</sub>, principal responsable del efecto invernadero, en combustibles y productos químicos de alto valor añadido tendría un impacto ambiental sin precedentes si se lograra implementar a gran escala, especialmente considerando que actualmente el uso del CO<sub>2</sub> antropogénico no

supera el 0.6%.<sup>[6]</sup> Los primeros pasos hacia el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en estas moléculas, capaces de generar nuevos productos y almacenar energía renovable en enlaces químicos –como ocurre en la fotosíntesis artificial o en las celdas de combustible modernas–,<sup>[7,8]</sup> están en marcha, aunque queda mucho por hacer.

Desde un punto de vista químico, la primera etapa para la transformación de estas moléculas es su activación, que de manera general consiste en la polarización y elongación de los enlaces que la componen, así como la deformación de la estructura lineal en el caso del CO<sub>2</sub>. Los metales de transición son la plataforma perfecta para conseguir este tipo de activaciones, y prueba de ello son los sistemas biológicos. Tras millones de años de evolución, las metaloenzimas presentes en numerosos organismos vivos, han sido capaces de activar y transformar estas moléculas mediante complejos mecanismos sinérgicos entre uno o varios cofactores que incluyen metales de transición. Por ejemplo, las enzimas fijadoras de nitrógeno, las nitrogenasas, están formadas por un cofactor organometálico de tipo FeM (donde M = Mo, V o Fe), capaz de coordinarse a la molécula diatómica como primera etapa antes de su reducción.<sup>[9-11]</sup> Por su parte, las CO-deshidrogenasas, basadas en cofactores de NiFe o CuMo, catalizan la conversión reversible y selectiva entre CO<sub>2</sub> y CO.<sup>[12,13]</sup>

La eficacia de los complejos de metales de transición para la activación de estas moléculas, sea en enzimas o en sistemas artificiales, puede explicarse por la presencia de orbitales *d* cercanos en energía y parcialmente ocupados. Así, un orbital *d* vacío puede recibir densidad electrónica de la molécula pequeña, mientras que otro orbital *d* lleno facilitará la retrodonación de densidad electrónica desde el metal hacia un orbital  $\pi$  antienlazante ( $\pi^*$ ) de esta última, debilitando su enlace e incrementando su reactividad (Figura 1a). De manera alternativa, la introducción de un ácido de Lewis (AL), es decir, una especie química capaz de aceptar electrones, puede contribuir decisivamente a debilitar los enlaces químicos de la molécula coordinada al centro metálico básico. En este modelo, conocido en inglés como *Push-Pull*, y traducido generalmente como “donador-aceptor”, la densidad electrónica es donada desde el centro básico (metal de transición) hasta el sustrato y al mismo tiempo aceptada por el centro ácido (AL) desde ese mismo sustrato (Figura 1b). En definitiva, esta estrategia cooperativa permite aumentar la polarización (y con ello facilita la activación) de una molécula unida a un centro metálico mediante una interacción electrostática o covalente con una especie deficiente en electrones.<sup>[14-16]</sup>

Aunque generalmente se piensa en términos de reactividad mononuclear como la representada en la Figura 1a, el modelo de activación *Push-Pull* está muy extendido en sistemas bioló-

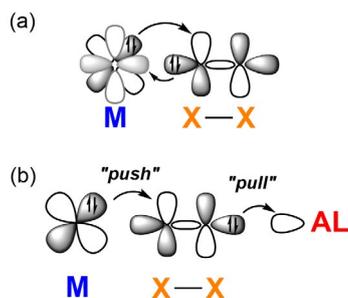
gicos. Por ejemplo, las enzimas mencionadas anteriormente exhiben bajos potenciales de reducción, lo que, en principio, podría impedir la activación de las moléculas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> si se considerara un modelo basado únicamente en la participación de un centro metálico.<sup>[17]</sup> De hecho, la activación de tipo *Push-Pull* es un factor clave en algunas de las metaloenzimas comentadas, las cuales presentan fragmentos ácidos cercanos al centro metálico que se han propuesto como esenciales para su actividad y selectividad biológica bajo las condiciones de bajo potencial de reducción existentes.<sup>[18]</sup> Así, por ejemplo, la presencia de tioles próximos al centro activo en la enzima nitrogenasa parece desempeñar un papel clave en la fijación y activación de N<sub>2</sub> a través del modelo *Push-Pull*.<sup>[19,20]</sup>

Más allá de los sistemas naturales, pero claramente inspirados en ellos, los ejemplos de activación de enlaces mediante el modelo *Push-Pull* son numerosos en sistemas artificiales, y su exploración se encuentra en auge. Esta aproximación a la química cooperativa se ha explotado desde diversas perspectivas, desde el diseño de sensores moleculares<sup>[21,22]</sup> o la generación de nuevos materiales,<sup>[23]</sup> hasta el desarrollo de los pares de Lewis frustrados,<sup>[24]</sup> cuya reactividad se define precisamente en base al modelo *Push-Pull*. En este trabajo se describirán algunos avances recientes en el área, analizando en particular detalle las contribuciones de nuestro grupo de investigación y haciendo especial énfasis en sistemas basados en metales de transición como centros dadores. Concretamente, se comenzará describiendo sistemas cooperativos basados en un metal de transición, seguidos de aquellos construidos en torno a dos metales de transición y, por último, se describirán complejos homobimetálicos con enlaces múltiple, los cuales también pueden llevar a modelos de interacción molecular de tipo *Push-Pull*.

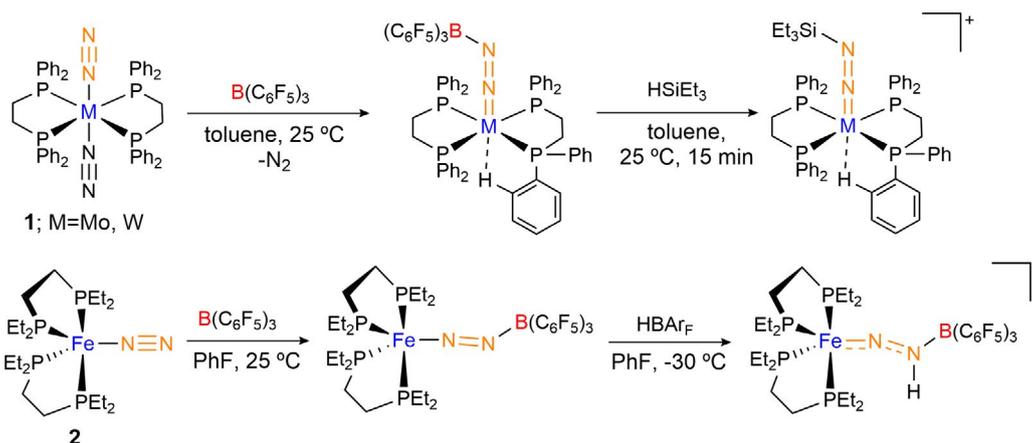
## Sistemas de tipo *Push-Pull* que contienen un metal de transición

Los boranos constituyen posiblemente el ejemplo más representativo de especies deficientes en electrones y, por ello, con potencial para cooperar con metales ricos en electrones.<sup>[25]</sup> La naturaleza electrofílica de los boranos, caracterizada por su orbital *p* vacante, los convierte en potentes ácidos de Lewis, capaces de aceptar pares de electrones de una amplia variedad de bases de Lewis. Son pues candidatos idóneos para poder activar moléculas pequeñas mediante estrategias de tipo *Push-Pull*. Un ejemplo representativo, que es a su vez un hito importante en el área, es la activación de la molécula de nitrógeno en cooperación con metales de transición. En 2017, en los estudios independientes de Szymczak y Simonneau se demostró la activación y funcionalización de esta molécula con modelos *Push-Pull* basados en hierro, molibdeno y wolframio (compuestos **1** y **2** del Esquema 1).<sup>[20,26]</sup> En todos los casos, la elevada barrera asociada a la activación del triple enlace N≡N se supera gracias a la densidad electrónica que acepta el borano B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, altamente ácido.

El análisis computacional que se llevó a cabo en el caso del hierro revela que la molécula de nitrógeno atrapada se polariza considerablemente, mientras que su orbital  $\pi^*$  se estabiliza al aceptar electrones del metal, imitando el mecanismo de las enzimas nitrogenasas,<sup>[6]</sup> tal como ya se discutió en la sección anterior. Esta nueva coordinación se traduce en una elongación del enlace entre los átomos de nitrógeno de entre 0.04 y 0.10 Å, lo que junto a una drástica disminución de su característica frecuencia de tensión en el infrarrojo (130 – 230 cm<sup>-1</sup>), da cuenta de que el enlace N≡N se ha debilitado notablemente, facilitando su posterior reactividad. De hecho, mientras que la protonación del N<sub>2</sub> se consiguió para el sistema de



**Figura 1.** Representaciones esquemáticas de activación de una molécula diatómica mediante: (a) un sistema mononuclear basado en un metal de transición (M); o (b) una estrategia cooperativa de activación de tipo *Push-Pull* incorporando un ácido de Lewis (AL).

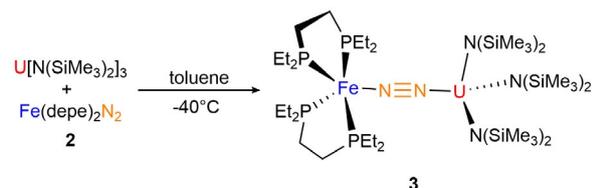


**Esquema 1.** Activación de dinitrógeno y funcionalización combinando bases de Lewis con metales de transición con  $B(C_6F_5)_3$ . Contracciones omitidas por claridad.

hierro utilizando un ácido muy fuerte ( $[H(OEt)_2][BAR^f]$  ( $[BAR^f]^- = [B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$ )), los pares molibdeno/borano y wolframio/borano permiten las reacciones estequiométricas de borilación y sililación del  $N_2$  en condiciones suaves (Esquema 1).

Considerando nuestro interés por el diseño de sistemas cooperativos bimetalicos,<sup>[27]</sup> y en colaboración con el grupo de Mazzanti, decidimos extrapolar la química de activación de  $N_2$  a partir del complejo **2** pero utilizando fragmentos ácidos basados en elementos del bloque f, como uranio y lantánidos (Esquema 2).<sup>[28]</sup> De hecho, trabajos recientes del grupo de Peters ya habían demostrado el potencial del par Fe/Sm para la reducción de dinitrógeno a hidracina.<sup>[29]</sup> De manera similar a lo descrito por Symczak para el caso del  $B(C_6F_5)_3$ ,<sup>[20]</sup> los compuestos del bloque f se coordinan a la molécula de dinitrógeno, tal como se describe para el compuesto de Fe/U **3**, uno de los ejemplos descritos en el trabajo. Tanto en este caso del uranio, como en los derivados de cerio, samario, disprosio, tulio e yterbio, se observa la elongación del enlace  $N\equiv N$  y la disminución de su característica frecuencia de tensión. Además, puede correlacionarse claramente un mayor debilitamiento del enlace de dinitrógeno a mayor acidez del fragmento metálico empleado, aunque en ningún caso llegando a los niveles del sistema de Symczak con  $B(C_6F_5)_3$ . Por su parte, mientras que el enlace es esencialmente electrostático en el caso de los lantánidos, hay un grado de covalencia importante para el compuesto **3** basado en uranio, lo que apunta a una potencial reactividad diferenciada que se encuentra en proceso de investigación.

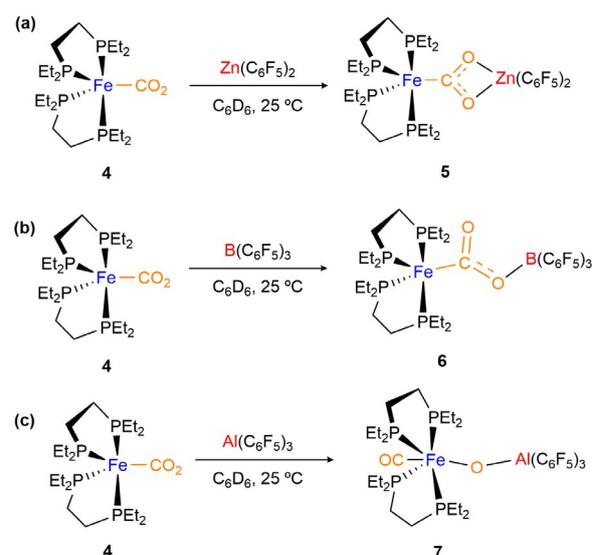
El ejemplo anterior demuestra la posibilidad de utilizar tanto ácidos del bloque p como del bloque f para alcanzar reactividades complementarias a partir de un mismo fragmento



**Esquema 2.** Ejemplo de activación de  $N_2$  mediante un sistema de Fe/U.

metálico. Esto sugiere un gran potencial y capacidad de modulación en el uso de estrategias de tipo *Push-Pull* para activación de enlace. Esta capacidad es precisamente la que nuestro grupo de investigación exploró en el caso de la activación cooperativa de  $CO_2$  a partir del mismo precursor de hierro(0), cuyo aducto de  $CO_2$  era ya conocido.<sup>[30]</sup> Además, la posibilidad de activar la molécula de  $CO_2$  mediante estrategias heterobimetalicas había mostrado recientemente resultados muy alentadores.<sup>[31,32,33]</sup> En nuestros estudios, exploramos la divergencia en la reactividad del  $CO_2$  adicionando distintos ácidos de Lewis, concretamente  $B(C_6F_5)_3$ ,  $Al(C_6F_5)_3$  y  $Zn(C_6F_5)_2$ . Dependiendo de la acidez del fragmento empleado, se observaron tres tipos distintos de activación, llegando incluso a la rotura del enlace C–O con el fragmento más ácido (Esquema 3).<sup>[14,34]</sup>

Añadiendo  $Zn(C_6F_5)_2$ , se observa una coordinación *Push-Pull* de tipo  $\mu-CO_2-1\kappa^1:2\kappa^1:O^2$  para el  $CO_2$  atrapado entre el átomo de hierro y el de zinc (compuesto **5** del Esquema 2a). La adición del  $B(C_6F_5)_3$  presenta una reactividad similar, pero al tener un único orbital vacío disponible, la molécula de  $CO_2$  activada presenta una coordinación de tipo  $\mu-CO_2-1\kappa^1:2\kappa^1:O^2$



**Esquema 3.** Activación divergente de  $CO_2$  modulando el ácido de Lewis añadido a la base de  $Fe(0)$ .

para el  $\text{CO}_2$  atrapado entre el átomo de hierro y el de zinc (compuesto **5** del Esquema 2a). La adición del  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  presenta una reactividad similar, pero al tener un único orbital vacío disponible, la molécula de  $\text{CO}_2$  activada presenta una coordinación de tipo  $\mu\text{-CO}_2\text{-}1\text{K}^{\text{O}}\text{:C:}2\text{K}^{\text{O}}$  (**6**). Por su parte, el uso de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  produce la rotura de uno de los enlaces C–O, obteniéndose un complejo Fe/Al con un grupo oxo puente y un ligando carbonilo (**7**). Aunque el mecanismo de activación de  $\text{CO}_2$  mediante boro y aluminio transcurre por una ruta idéntica, la mayor acidez de la especie de aluminio facilita una barrera de activación más baja y, además, hace que el producto de rotura de un enlace C=O sea exotérmico, mientras que la formación de la especie análoga con el borano no está termodinámicamente favorecida. Esta reactividad divergente se traduce además en una funcionalización diferenciada al exponer los compuestos **6** y **7** a atmósfera de hidrógeno, lo que demuestra una vez más el potencial de modular estos pares cooperativos que funcionan mediante mecanismos *Push-Pull* para activar de manera específica moléculas tan inertes como el dióxido de carbono. Y no se trata de reacciones exclusivas de un único sistema particularmente reactivo. Recientemente se ha estudiado una reactividad similar a la recién discutida con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  como ácido de Lewis con los complejos organometálicos de wolframio y molibdeno descritos en el Esquema 1 (compuestos **1**).<sup>[35]</sup> En este caso, la divergencia deriva del metal de transición, una vez más dando cuenta de la gran versatilidad existente. Mientras que el sistema de molibdeno conduce a compuestos similares al aducto **6**, el precursor de wolframio resulta en la rotura del enlace C=O del dióxido de carbono para generar compuestos similares a **7**.

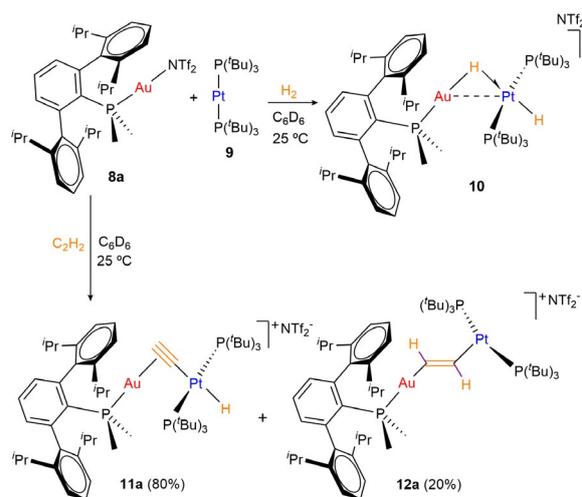
### Sistemas de tipo *Push-Pull* basados en dos metales de transición

La presencia de dos metales de transición abre un abanico de nuevas posibilidades en lo que respecta a los mecanismos involucrados en la activación de enlaces.<sup>[36]</sup> En los sistemas *Push-Pull*, introducir un segundo metal de transición como ácido de Lewis, presenta una serie de potencialidades entre las cuales se incluyen: una reactividad más amplia, por la presencia de orbitales *d* parcialmente ocupados; mayor diversidad estructural de los complejos organometálicos, debido a su amplia gama de números de coordinación; una capacidad de modulación superior, al existir una gran cantidad de ligandos con diversas propiedades estero-electrónicas que producen cambios en la reactividad, etc. Todas estas propiedades implican que los metales de transición sean candidatos idóneos para ser introducidos como ácidos de Lewis en sistemas de tipo *Push-Pull* y mejorar así la reactividad de las pequeñas moléculas inertes y sus aplicaciones catalíticas.

Tal como se describió en la sección inicial, los pares de Lewis frustrados constituyen el ejemplo más paradigmático de activación de tipo *Push-Pull*. Es por ello que un ejemplo representativo para la categoría que define este apartado es el primer par de Lewis frustrado basado en dos metales de transición, sistema que fue descrito por nuestro grupo de investigación en el año 2017.<sup>[37]</sup> Este sistema está formado por un compuesto de Au(I) como ácido de Lewis y un complejo de Pt(0) como fragmento básico (compuestos **8a** y **9**), ambos con ligandos muy voluminosos para evitar la formación de un aducto bimetalico y mantener intacta la capacidad de activación molecular de tipo *Push-Pull*. Por consiguiente, este sistema es capaz de activar moléculas como el dihidrógeno o el acetileno, rompiendo enlaces H–H y C–H bajo condiciones muy suaves, mientras que los fragmentos individuales por separado no pre-

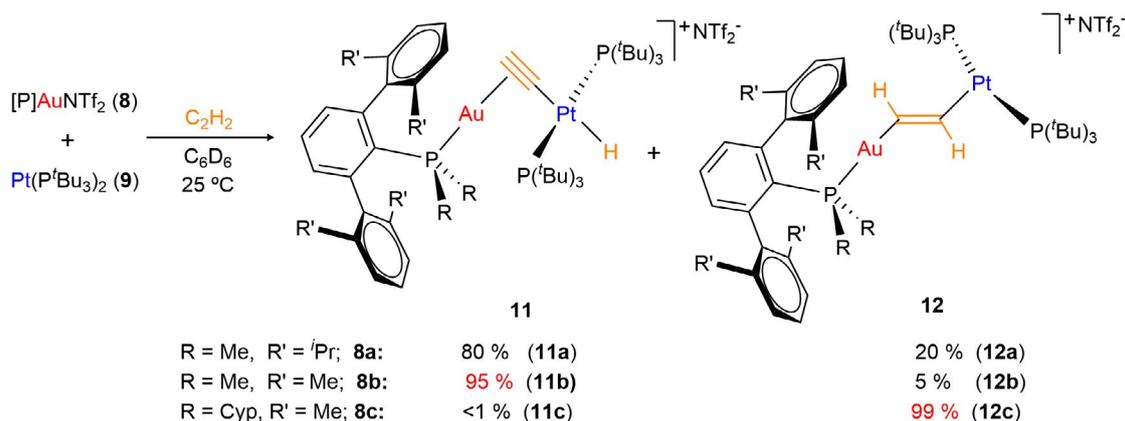
sentan reactividad ante estas moléculas incluso en condiciones de alta temperatura y presión (Esquema 4).

En el caso del dihidrógeno, la rotura heterolítica del enlace es seguida por la formación de un complejo heterobimetalico Au(I)/Pt(II) **10** con un hidruro puente y otro terminal. Nuestros estudios experimentales y computacionales apoyan la necesidad de mantener las especies monometálicas como entidades independientes que, de manera concertada, activan y rompen la molécula de  $\text{H}_2$  mediante un mecanismo que encaja con el modelo de *Push-Pull*.<sup>[38]</sup> Así, al mismo tiempo que el orbital  $\sigma(\text{H}_2)$  dona densidad electrónica a un orbital de tipo principalmente *s* del átomo de Au, el orbital  $\sigma^*(\text{H}_2)$  recibe densidad electrónica de otro orbital lleno (de tipo *d*) del átomo de platino, proceso que ocurre mientras el enlace H–H se alarga y polariza.



**Esquema 4.** Ejemplo de activación de moléculas pequeñas mediante un mecanismo *Push-Pull* de tipo FLP con sistemas que contienen dos metales de transición.

Por su parte, la reactividad con acetileno conduce a dos posibles modos de activación: la desprotonación del alquino, que da lugar a un acetiluro bimetalico, **11a**, y la formación de un vinileno puente entre los fragmentos metálicos, **12a**. En el estudio original, estos dos isómeros se formaron en una proporción 4:1. Posteriormente, decidimos investigar el efecto de diferentes fosfinas de terfenilo unidas al átomo de oro, con objeto de estudiar la influencia los efectos estéricos en la reactividad *Push-Pull*. De este modo, se prepararon otros dos compuestos análogos de oro, uno con una fosfina más pequeña,  $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{xy}/2}$  ( $\text{Ar}^{\text{xy}/2} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}\text{Me}_2)_2$ ), y otro con una fosfina más voluminosa,  $\text{PCyp}_2\text{Ar}^{\text{xy}/2}$  (Cyp = ciclopentilo).<sup>[39]</sup> Pudimos observar que la relación entre los isómeros mencionados es muy dependiente del perfil estérico de las fosfinas empleadas (Esquema 5). Tal como se ha descrito, el sistema original basado en  $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{Dipp}2}$ , **8a**, produjo una mezcla 4:1 del  $\sigma,\pi$ -acetiluro **11a** y el vinileno **12a**, respectivamente. Por su parte, el complejo de Au menos voluminoso,  $(\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{xy}/2})\text{Au}(\text{NTf}_2)$  **8b**, hace que la regioselectividad se desplace hacia la formación del isómero acetiluro puente **11b** (relación 95:5), mientras que para el complejo más voluminoso,  $(\text{PCyp}_2\text{Ar}^{\text{xy}/2})\text{Au}(\text{NTf}_2)$ , **8c**, se observa un cambio drástico, ya que se forma cuantitativamente el vinileno heterobimetalico, **12c**. Los datos obtenidos mediante espectroscopia de RMN a baja temperatura y los cálculos de DFT, establecen un mecanismo de tipo *Push-Pull*, donde el alquino se coordina al centro electrofilico de oro y es atacado por el centro básico de Pt. Este ataque puede ocurrir sobre un átomo de carbono o de hidrógeno del



**Esquema 5.** Estudio de la selectividad en función del perfil estérico del fragmento ácido de Au(I) para la activación de acetileno a partir de un mecanismo de tipo *Push-Pull*.

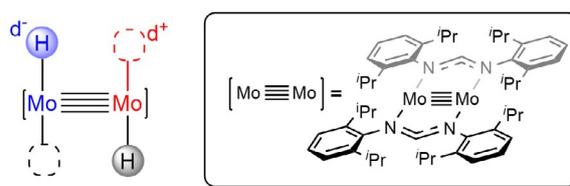
alquino activado, y es esto lo que determina la selectividad. En definitiva, es posible modular la selectividad en procesos de activación molecular mediante mecanismos de tipo *Push-Pull* variando de manera sutil las propiedades stereoelectrónicas de alguno de los fragmentos que componen el par cooperativo, lo que abre un sinfín de posibilidades por explorar.

### **Push-Pull en compuestos con enlace múltiple M–M para estabilizar moléculas muy reactivas**

Los enlaces múltiples metal–metal han atraído la atención de los químicos organometálicos desde sus inicios, desde la demostración del primer enlace simple entre dos átomos metálicos de Mn en el complejo de dimanganeso,  $Mn_2(CO)_{10}$ ,<sup>[40]</sup> al primer enlace cuádruple entre los átomos de Re del anión  $[Re_2Cl_8]^-$ .<sup>[2,41]</sup> Es más, la búsqueda continua de sistemas con altos órdenes de enlace (más de 3) condujo al descubrimiento del primer enlace quíntuple entre dos átomos de Cr.<sup>[42]</sup> Tras este hallazgo, se han sintetizado numerosas moléculas tanto homo- como heterobinucleares con altos órdenes de enlace (4-5) entre los átomos metálicos.<sup>[43]</sup> Sin embargo, la reactividad de estas especies y su capacidad para la activación de otras moléculas no ha sido el principal objeto de estudio y su potencial permanece inexplorado en comparación con otros sistemas bimetalicos. Algunos estudios realizados por los grupos de Tsai y Kempe incluyen reacciones de carboaluminación del enlace quíntuple Cr–Cr, así como la activación de moléculas como el  $CO_2$ ,  $SO_2$ , fósforo blanco, alquinos, cetonas o alenos.<sup>[44,45,46,47]</sup> Cabe destacar la reactividad de los complejos binucleares de Cr con alquinos, donde el enlace quíntuple Cr–Cr se rompe de manera reversible.<sup>[48]</sup> También se ha demostrado que complejos similares de dimolibdeno actúan como catalizadores en la ciclotrimerización de alquinos  $[2+2+2]$ ,<sup>[49]</sup> uno de los pocos ejemplos catalíticos para este tipo de compuestos.

Obviamente, los enlaces metal–metal en los sistemas mencionados no presentan polaridad, al tratarse de complejos homobimetálicos y con alta simetría, de modo que es difícil pensar en modelos de activación de tipo *Push-Pull*. Esto parece exclusivo de especies heterobimetálicas, que pueden también presentar enlaces múltiples, como ocurre por ejemplo en la activación de la molécula de hidrógeno en sistemas con enlace triple Zr–Co y donde el concepto de *Push-Pull* se aplica intrínsecamente.<sup>[50]</sup> No obstante, en los últimos años, nuestro grupo de investigación ha demostrado que esta capacidad no es exclusiva de complejos heterobimetálicos. Concretamente, nuestros estudios se han centrado en la reactividad de complejos con

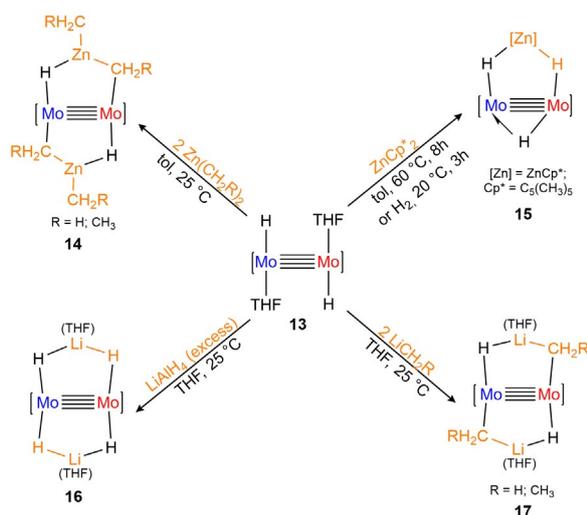
enlaces cuádruple entre átomos de molibdeno, revelando que a pesar del carácter homobimetálico, funcionan también como promotores de activaciones de tipo *Push-Pull*. El precursor principal en estas investigaciones ha sido un complejo de dimolibdeno que presenta dos ligandos de tipo amidinato y dos grupos de tipo hidruro (Figura 2). Se trata de una especie muy reactiva frente a moléculas insaturadas como alquenos, alquinos o heterocumulenos ( $CO_2$  y  $CS_2$ ).<sup>[51,52]</sup>



**Figura 2.** Complejo de dimolibdeno con enlace cuádruple metal-metal y ligandos de tipo hidruro activo en procesos de activación molecular de tipo *Push-Pull*.

Pero, más allá de esta reactividad, el aspecto posiblemente más interesante es su carácter anfifílico ácido base. Esto es así porque el enlace Mo–H se encuentra polarizado, con un carácter de hidruro (formalmente H) muy acusado, y a su vez muy próximo a una vacante de coordinación en el átomo de Mo adyacente, con carácter electropositivo (Figura 2). En conjunto, se trata de una disposición electrónica y geométrica ideal para activación molecular vía interacciones *Push-Pull*, algo que hemos explorado para enlaces polares E–H y E–C, donde E es un elemento de grupo principal (Li, Mg, Al o Zn). Gracias a estas interacciones, las unidades E–H o E–C quedan atrapadas por el complejo de dimolibdeno, formando anillos de cinco miembros, estabilizados mediante interacciones de 3 centros y 2 electrones.<sup>[53]</sup> La coordinación (*Pull*) del enlace E–C o E–H a uno de los átomos de Mo (aquel que presenta una vacante de coordinación) no sería posible sin la presencia del Mo adyacente a través de la interacción con el enlace polarizado Mo–H (*Push*).

En este contexto, hemos estudiado la coordinación de enlaces Zn–C de las moléculas de dietil zinc, dimetil zinc y difenil zinc al centro de dimolibdeno, aislando los compuestos representados en la Esquema 6.<sup>[54]</sup> Estas especies, donde el enlace Zn–C se debilita debido a la interacción con el centro bimetalico se consideran intermedios de reacción en los procesos de transmetalación, donde el enlace Zn–C se rompe para formar



**Esquema 6.** Reactividad del complejo **13** para activar enlaces E-H y E-C (E = Zn, Li) mediante interacciones *Push-Pull*.

un nuevo enlace metal-carbono. La reactividad del complejo de dimolibdeno frente a otras moléculas como el zincoceno o el dizincoceno da lugar a la formación de los complejos **14** y **15**, en los que de nuevo la plataforma de dimolibdeno es responsable de la estabilización de unidades altamente inestables y reactivas. Se trata de fragmentos moleculares que no han sido posibles de aislar como moléculas independientes, como "Cp\*ZnH" o "Cp\*Zn-ZnH" (Cp\* = C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>),<sup>[55]</sup> pero sí en nuestros estudios gracias a la estabilización *Push-Pull*.

Esta estrategia también se utilizó para coordinar uno, dos y hasta tres enlaces de Li-H al centro bimetalico de dimolibdeno. La coordinación del enlace Li-H es posible gracias a la interacción con el enlace Mo-H que compensa la insaturación del átomo de Li. En el caso de la coordinación de tres entidades de LiH, observamos la inmediata y espontánea trimerización de la especie monomérica, formando complejos de tipo clúster, Mo<sub>6</sub>Li<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, cuya estructura se demostró mediante difracción de rayos X. Mediante estudios de RMN y cálculos computacionales de DFT analizamos la naturaleza del enlace entre las unidades de hidruro de litio y el centro de dimolibdeno, demostrando que las interacciones donador/aceptor entre los enlaces Mo-H y los átomos de Li son clave para la estabilización de estas moléculas, así como la donación de densidad electrónica desde el enlace múltiple metal-metal hacia el átomo electropositivo de Li.<sup>[56]</sup>

Como extensión al estudio anterior, realizamos una investigación complementaria con los enlaces Li-C, donde cabe destacar que su coordinación a centros metálicos es prácticamente inexistente, con la excepción de algunos precedentes en los trabajos pioneros de Wilke y colaboradores.<sup>[57]</sup> Exploramos la reactividad del complejo dihidruro de dimolibdeno frente a las moléculas de metil litio, etil litio y fenil litio, demostrando que las propiedades electrónicas y de *Push-Pull* de la plataforma de dimolibdeno permiten incorporar monómeros de estas especies altamente reactivas, impidiendo que formen agregados a través de los enlaces Li-C-Li.<sup>[58]</sup> Las estructuras de las moléculas de **16** y **17** fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en estado sólido y mediante técnicas de RMN (<sup>7</sup>Li, <sup>13</sup>C) en disolución, demostrando por primera vez un grado de covalencia apreciable entre los átomos de Li y C,<sup>[59]</sup> lo que nos permitió describir este tipo de estructuras como complejos de tipo σ-LiC.<sup>[60]</sup>

## Conclusiones

El modelo *Push-Pull* se ha consolidado como una estrategia versátil y poderosa para la activación de moléculas pequeñas, especialmente aquellas particularmente inertes, permitiendo imitar mecanismos biológicos con un alto grado de control y eficiencia en condiciones suaves. Este enfoque ha revolucionado la síntesis química y la catálisis, abriendo nuevas posibilidades en el diseño de sistemas cooperativos. Una prueba de ello ha sido el descubrimiento y desarrollo del concepto de par de Lewis frustrado, cuya reactividad se basa en el modelo *Push-Pull*. Es más, la integración de especies ácidas y básicas basadas en metales de transición, ha permitido extender este concepto hacia sistemas bimetalicos, que ofrecen incluso una mayor versatilidad estructural y de reactividad y, con ello, con un altísimo potencial de futuro.

Pero la capacidad del modelo *Push-Pull* va más allá de la activación de enlaces en moléculas de todo tipo. Este modelo también puede extenderse a la estabilización de especies e intermedios altamente reactivos y permitir así explorar vías mecanicistas inéditas, posicionando a esta estrategia como una herramienta clave en el desarrollo de nuevas tecnologías químicas. A medida que se profundiza en la comprensión de estas interacciones cooperativas, es previsible que este campo experimente un crecimiento significativo, impulsando innovaciones en el ámbito académico y, posiblemente, también en aplicaciones industriales.

## Bibliografía

- [1] R. F. Service, *Science* **1999**, *285*, 184-187, <https://doi.org/10.1126/science.285.5425.184>.
- [2] D. R. MacFarlane, A. N. Simonov, T. M. Vu, S. Johnstone, L. M. Azofra, *Faraday Discuss.* **2023**, *243*, 557-570, <https://doi.org/10.1039/d3fd00087g>.
- [3] D. Singh, W. R. Buratto, J. F. Torres, L. J. Murray, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5517-5581, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00042>.
- [4] S. Kim, F. Loose, P. J. Chirik, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637-5681, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00705>.
- [5] C. J. M. van der Ham, M. T. M. Koper, D. G. H. Hettercheid, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5183-5191, <https://doi.org/10.1039/c4cs00085d>.
- [6] R. M. Andrew, G. P. Peters, **2022**, The Global Carbon Project's fossil CO<sub>2</sub> emissions dataset (2022v27) <https://doi.org/10.5281/zenodo.7215364>.
- [7] M. Y. Darenbourg, A. Llobet, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 371-377, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02925>.
- [8] B. Milani, G. Licini, E. Clot, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14419-14420, <https://doi.org/10.1039/C6DT90140A>.
- [9] O. Einsle, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12, 4969-5004, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00067>.
- [10] L. C. Seefeldt, Z.-Y. Yang, D. A. Lukoyanov, D. F. Harris, D. R. Dean, S. Raugei, B. M. Hoffman, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5082-5106, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00556>.
- [11] K. Tanifuji, Y. Ohki, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5194-5251, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00544>.
- [12] J. H. Jeoung, H. Dobbek, *Science* **2007**, *318*, 1461-1464, <https://doi.org/10.1126/science.1148481>.
- [13] Y. Li, M. Gomez-Mingot, T. Fogeron, M. Fontecave, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4250-4261, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00461>.
- [14] M. Perez-Jimenez, H. Corona, F. de la Cruz-Martínez, J. Campos, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202301428, <https://doi.org/10.1002/chem.202301428>.
- [15] A. J. Ruddy, D. M. C. Ould, P. D. Newman, R. L. Melen, *Dalton*

- Trans.* **2018**, *47*, 10377-10381, <https://doi.org/10.1039/c8dt01168k>.
- [16] D. Specklin, M.-C. Boegli, A. Coffinet, L. Escomel, L. Vendier, M. Grellier, A. Simmoneau, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 14262-14270, <https://doi.org/10.1039/D3SC04390H>.
- [17] A. Braaksmā, H. Haaker, H. J. Grande, C. Veeger, *Eur. J. Biochem.* **1982**, *121*, 483-491, <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1982.tb05813.x>.
- [18] A. S. Borovik, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 54-61, <https://doi.org/10.1021/ar030160q>.
- [19] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **2014**, *345*, 1620-1623, <https://doi.org/10.1126/science.1256679>.
- [20] J. B. Geri, J. P. Shanahan, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5952-5956, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01982>.
- [21] X. Zheng, I. Zulkifly, A. Heilmann, C. McManus, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16416-16419, <https://doi.org/10.1002/ange.202106413>.
- [22] Z. Mo, E. L. Kolychev, A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12227-12230, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08614>.
- [23] J. Sinclair, G. Dai, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. Brown, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10996-11008, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01492>.
- [24] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441, <https://doi.org/10.1002/anie.201409800>.
- [25] A. J. Ruddy, D. M. C. Ould, P. D. Newman, R. L. Melen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10377-10381, <https://doi.org/10.1039/c8dt01168k>.
- [26] A. Simonneau, R. Turrel, L. Vendier, M. Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12268-12272, <https://doi.org/10.1002/anie.201706226>.
- [27] M. Navarro, J. J. Moreno, M. Pérez-Jiménez, J. Campos, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11220-11235, <https://doi.org/10.1039/D2CC04296G>.
- [28] N. Jori, J. J. Moreno, R. A. K. Shivarāam, T. Rajeshkumar, R. Scopelliti, L. Maron, J. Campos, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 6842-6852, <https://doi.org/10.1039/D4SC01050G>.
- [29] E. A. Boyd, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 14784-14792, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c03352>.
- [30] M. Hirano, M. Akita, K. Tani, K. Kumagai, N. Kasuga, A. Fukuoka, S. Komiya, *Organometallics* **1997**, *16*, 4206-4213, <https://doi.org/10.1021/om960743m>.
- [31] L. Escomel, I. Del Rosal, L. Maron, E. Jeanneau, L. Veyre, C. Thieuleux, C. Camp, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4844-4856, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01725>.
- [32] S. Sinhababu, M. R. Radzhabov, J. Tesler, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3210-3221, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13108>.
- [33] C. McManus, J. Hicks, X. Cui, L. Zhao, G. Frenking, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13458-13468, <https://doi.org/10.1039/D1SC04676D>.
- [34] H. Corona, M. Pérez-Jiménez, F. de la Cruz-Martínez, I. Fernández, J. Campos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207581, <https://doi.org/10.1002/ange.202207581>.
- [35] L. Escomel, Q. Le Dé, M. Benonie, L. Vendier, A. Simonneau, *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 13235-13238, <https://doi.org/10.1039/d4cc02349h>.
- [36] J. Campos, *J. Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 696, <https://doi.org/10.1038/s41570-020-00226-5>.
- [37] J. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8, 2944-2947, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00491>.
- [38] N. Hidalgo, J. J. Moreno, M. Pérez-Jiménez, C. Maya, J. López-Serrano, J. Campos, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5982-5993, <https://doi.org/10.1002/chem.201905793>.
- [39] N. Hidalgo, J. J. Moreno, M. Pérez-Jiménez, C. Maya, J. López-Serrano, J. Campos, *Organometallics* **2020**, *39*, 2534-2544, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00330>.
- [40] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1750-1751, <https://doi.org/10.1063/1.1743615>.
- [41] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305-1307, <https://doi.org/10.1126/science.145.3638.1305>.
- [42] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844-847, <https://doi.org/10.1126/science.1116789>.
- [43] N. V. S. Harisomayajula, A. K. Nair, Y.-C. Tsai, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3391-3412, <https://doi.org/10.1039/c3cc48203k>.
- [44] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322-325, <https://doi.org/10.1038/nchem.255>.
- [45] A. Noor, S. Qayyum, T. Bauer, S. Schwarz, B. Weber, R. Kempe, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13127-13130, <https://doi.org/10.1039/C4CC05071A>.
- [46] C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283-7286, <https://doi.org/10.1002/anie.201102361>.
- [47] J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2579-2581, <https://doi.org/10.1039/C3CC48746F>.
- [48] Y.-S. Huang, G.-T. Huang, Y.-L. Liu, J.-S. K. Yu, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15427-15431, <https://doi.org/10.1002/ange.201709583>.
- [49] H. Z. Chen, S.-C. Liu, C.-H. Yen, J.-S. K. Yu, Y.-J. Shieh, T.-S. Kuo, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10342-10346, <https://doi.org/10.1002/anie.201205027>.
- [50] K. M. Gramigna, D. A. Dickie, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3153-3164, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04390>.
- [51] M. Pérez-Jiménez, J. Campos, J. López-Serrano, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9186-9189.
- [52] M. Pérez-Jiménez, N. Curado, C. Maya, J. Campos, E. Ruiz, S. Álvarez, E. Carmona, *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27*, 6569-6578, <https://doi.org/10.1002/chem.202004948>.
- [53] J. C. Green, M. L. H. Green, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11481-11503, <https://doi.org/10.1039/C2CC35304K>.
- [54] M. Pérez-Jiménez, J. Campos, J. Jover, S. Álvarez, E. Carmona, *Organometallics* **2022**, *41*, 3225-3236, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00216>.
- [55] P. Jochmann, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*: 9831-9835, <https://doi.org/10.1002/anie.201303968>.
- [56] M. Pérez-Jiménez, N. Curado, C. Maya, J. Campos, J. Jover, S. Álvarez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5222-5230, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01602>.
- [57] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943-953, <https://doi.org/10.1002/anie.197309431>.
- [58] V. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmān, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 3320-3334, <https://doi.org/10.1002/chem.200900041>.
- [59] M. Pérez-Jiménez, J. Campos, J. Jover, S. Álvarez, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116009, <https://doi.org/10.1002/anie.202116009>.
- [60] M. Perez-Jimenez, J. Campos, *Polyhedron* **2023**, *244*, 116610, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116610>.



### Helena Corona García de Leaniz

*Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ),  
Centro de Innovación en Química Avanzada  
(ORFEO-CINQA), Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas y Universidad de  
Sevilla, 41092 Sevilla, España*

C-e: [helena.corona@iiq.csic.es](mailto:helena.corona@iiq.csic.es)  
ORCID: 0000-0002-7407-5561

Helena Corona obtuvo el grado en Química en 2021 en la Universidad de Sevilla, donde también completó su máster en 2022 en estudios avanzados en química. Actualmente, se encuentra realizando el doctorado en el grupo de investigación dirigido por Jesús Campos, centrando su trabajo en la funcionalización de pequeñas moléculas mediante el uso de compuestos bimetalicos.



### Marina Pérez-Jiménez

*Departamento de Química,  
Universidad de Princeton,  
Nueva Jersey, EE.UU.*

C-e: [mp6413@princeton.edu](mailto:mp6413@princeton.edu)  
ORCID: 0000-0001-7891-4273

Marina Pérez Jiménez obtuvo el doctorado en Química en la Universidad de Sevilla en 2021 bajo la supervisión del profesor Ernesto Carmona y el doctor Jesús Campos, investigando la síntesis y reactividad de complejos de dimolibdeno con enlace cuádruple. En 2022, comenzó su etapa postdoctoral en el Imperial College London en el grupo del profesor Mark Crimmin donde investigó sistemas heterometalicos que incorporan elementos de grupo principal. Posteriormente, continuó su etapa postdoctoral en el grupo del profesor Paul Chirik en la Universidad de Princeton, donde trabaja actualmente desarrollando catalizadores basados en metales abundantes de la primera serie de transición.



### Nereida Hidalgo

*Departamento de Química, Universidad de  
Yale, New Haven, Connecticut, EE.UU.*

C-e: [nereidahidalgo13@gmail.com](mailto:nereidahidalgo13@gmail.com)  
ORCID: 0000-0001-6966-3556

Nereida obtuvo en 2021 el título de doctora en Química Inorgánica, bajo la dirección del Dr. Jesús Campos Manzano en el Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC-US). Comenzó su etapa como investigadora postdoctoral en el grupo del Dr. Didier Bourissou en el Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée en Toulouse, con una beca Margarita Salas. Nereida recibió una Marie Curie Global Postdoctoral Fellowship, que le permitió continuar su investigación en la Universidad de Sevilla y en la Universidad de Yale, donde se encuentra desde 2023 en la primera fase de esta beca, desarrollando el proyecto en el grupo del Prof. Patrick Holland.



### Felipe de la Cruz-Martínez

*Universidad de Castilla-La Mancha,  
Departamento de Química Inorgánica,  
Orgánica y Bioquímica-Centro de Innovación  
en Química Avanzada (ORFEO-CINQA),  
Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas,  
13071-Ciudad Real, España*

C-e: [Felipe.Cruz@uclm.es](mailto:Felipe.Cruz@uclm.es)  
ORCID: 0000-0003-3720-9345

Felipe de la Cruz-Martínez estudió química en la Universidad de Extremadura. Se trasladó a la Universidad de Castilla-La Mancha, donde obtuvo su doctorado en valorización química de CO<sub>2</sub> en el grupo del Prof. Agustín Lara. También realizó una estancia predoctoral en la Universidad de York, en el grupo del Prof. Michael North, centrada en síntesis de carbamatos a partir de CO<sub>2</sub>. En 2021, se incorporó al grupo del Dr. Jesús Campos como investigador postdoctoral, trabajando en el desarrollo de pares bimetalicos para la activación de pequeñas moléculas. Desde septiembre de 2022, trabaja en la Universidad de Castilla-La Mancha como Profesor Ayudante Doctor.



### Jesús Campos

*Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ),  
Centro de Innovación en Química Avanzada (OR-  
FEO-CINQA), Consejo Superior de Investigaciones  
Científicas y Universidad de Sevilla, 41092  
Sevilla, España*

C-e: [jesus.campos@iiq.csic.es](mailto:jesus.campos@iiq.csic.es)  
ORCID: 0000-0002-5155-1262

Jesús Campos se doctoró bajo la supervisión de E. Carmona (Universidad de Sevilla), realizando una estancia con M. Brookhart (UNC). Realizó sus investigaciones postdoctorales en las universidades de Yale (R. Crabtree) y Oxford (S. Aldridge). En 2017 obtuvo una plaza de científico titular del CSIC en el IIQ, promocionando a investigador científico en 2022. En este período ha obtenido dos proyectos ERC (Starting y Consolidator Grants) para el diseño de sistemas bimetalicos cooperativos desde distintas aproximaciones. Ha sido distinguido con varios reconocimientos, incluyendo el Premio a Investigadores Jóvenes Lilly/RSEQ o el Premio GEQO a la Excelencia Investigadora.