

# Reacciones de oxidación en fase homogénea: alternativas sostenibles a los catalizadores de paladio

## Oxidation reactions in homogeneous media: sustainable alternatives to palladium-based catalysts

Rafael Gramage-Doria

Instituto de Ciencias Químicas de Rennes, Universidad de Rennes.

### PALABRAS CLAVE:

Oxidación  
Paladio  
Hierro  
Cobalto  
Porfirinas

### RESUMEN:

La oxidación de olefinas a compuestos carbonílicos, comúnmente conocida como reacción de Wacker, constituye una transformación clave para el acceso a numerosos productos e intermedios de alto valor añadido. Históricamente, esta reacción se ha basado en el uso de catalizadores de paladio. Sin embargo, la escasa abundancia de este metal en la corteza terrestre, su elevado coste y los retos geopolíticos asociados a su extracción motivan actualmente la búsqueda de alternativas más sostenibles. Este artículo ofrece un panorama de los desarrollos recientes orientados a sustituir el paladio por catalizadores de hierro y cobalto, metales más abundantes y económicamente más accesibles.

### KEYWORDS:

Oxidation  
Palladium  
Iron  
Cobalt  
Porphyrin

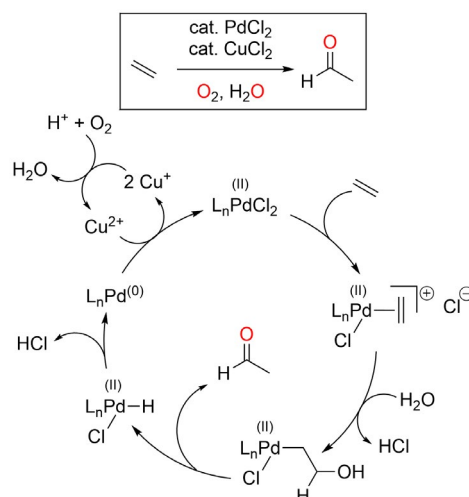
### ABSTRACT:

The oxidation of olefins to carbonyl compounds, commonly referred to as the Wacker reaction, represents a key transformation for accessing numerous high-value products and intermediates. Historically, this reaction has relied on palladium-based catalysts. However, the extremely low abundance of palladium in the Earth's crust, its high cost, and the geopolitical issues associated with its extraction have driven the search for more sustainable alternatives. This article provides an overview of recent developments aimed at replacing palladium with iron- and cobalt-based catalysts, which rely on more abundant and economically accessible metals.

### La reacción de Wacker catalizada por paladio: orígenes y desafíos

La oxidación de materias primas procedentes de la industria petroquímica sigue siendo uno de los procesos más importantes para la valorización inicial de sustratos con muy baja funcionalización. En este contexto, la introducción de grupos carbonilo en las olefinas constituye una estrategia central, siendo las cetonas y los aldehídos plataformas químicas privilegiadas para la síntesis de productos e intermedios de mayor valor añadido.<sup>[1]</sup> Por ejemplo, las reacciones de hidroformilación o carbonilación catalizadas por complejos de cobalto, paladio o rodio conducen a compuestos carbonílicos que incorporan un átomo de carbono adicional respecto a la olefina de partida.<sup>[2]</sup> Por el contrario, el proceso de Wacker, catalizado por paladio, permite la oxidación de las olefinas sin modificar el número de átomos de carbono del sustrato inicial.

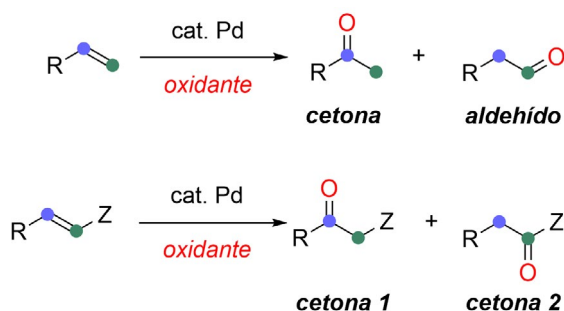
La oxidación tipo Wacker de olefinas fue desarrollada en la década de 1950 por químicos de la empresa alemana Wacker Chemie (Figura 1).<sup>[3]</sup> El esquema de reacción se basa en la combinación de reactivos simples, como agua y oxígeno, que reaccionan con una olefina en presencia de cantidades catalíticas de un complejo de paladio y un co-catalizador de cobre.<sup>[4]</sup> Desde el punto de vista del mecanismo, la reacción sigue



**Figura 1.** Oxidación del etileno a acetaldehído catalizada por paladio, originariamente desarrollada en la década de 1950 por la empresa alemana Wacker Chemie, y mecanismo de reacción asociado con transferencias bielectrónicas. L = H<sub>2</sub>O y/o Cl<sup>-</sup>, cat. = cantidad catalítica.

un ciclo catalítico Pd(II)/Pd(0), en el cual el agua actúa como nucleófilo, mientras que el cobre y el oxígeno aseguran la reoxidación del paladio, permitiendo así el cierre del ciclo catalítico y la realización de múltiples ciclos catalíticos. Desde el punto de vista industrial, esta reacción se lleva a cabo a gran escala para la oxidación del etileno, la olefina más simple, a acetaldehído, siendo este último una plataforma química de gran importancia para la producción de plásticos, pinturas, resinas, recubrimientos, así como de perfumes, fragancias y medicamentos.

Sin embargo, el uso de olefinas más complejas puede conducir a múltiples productos, según el sitio de ataque nucleofílico del agua sobre la olefina (Figura 2).<sup>[5]</sup> Por ejemplo, las olefinas terminales pueden dar lugar a mezclas de cetonas, resultantes de la selectividad denominada Markovnikov, y de aldehídos, procedentes de una selectividad anti-Markovnikov. Actualmente, varias metodologías permiten ajustar con precisión la regioselectividad de la reacción, mediante el uso de ligandos específicos unidos al paladio, así como mediante aditivos que favorecen (o inhiben) una u otra trayectoria reactiva. Este enfoque es especialmente relevante para la industria de química fina, con el fin de preparar cetonas proquirales que puedan transformarse en alcoholes o aminas enantioméricamente puras siguiendo protocolos bien establecidos. En el caso de olefinas internas, pueden obtenerse dos cetonas diferentes (cetona 1 y cetona 2, Figura 2) si el sustrato de partida no es simétrico. Para estos compuestos, la diferencia de características estéricas y electrónicas entre los dos átomos de carbono de la olefina es prácticamente despreciable, lo que convierte el control de la regioselectividad en un desafío importante en este campo.



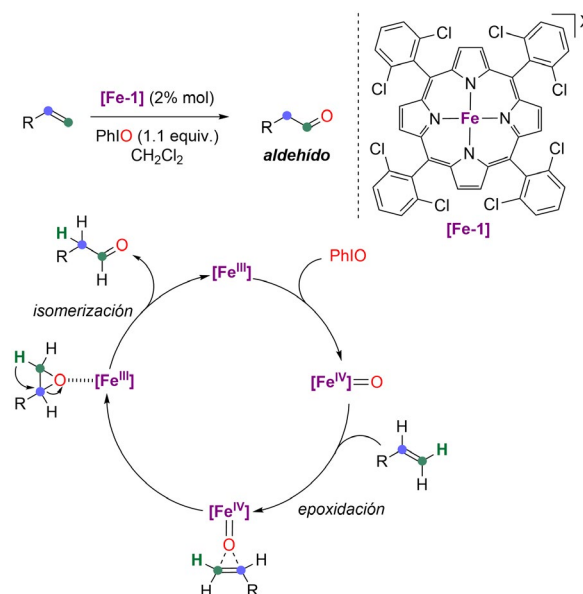
**Figura 2.** Consideraciones de selectividad en el uso de olefinas no simétricas en las reacciones tipo Wacker catalizadas por paladio. cat. = cantidad catalítica.

Aunque las oxidaciones tipo Wacker catalizadas por paladio se emplean ampliamente tanto en la industria como en laboratorios académicos, el uso de complejos de paladio como catalizador plantea interrogantes sobre la sostenibilidad de estos procesos.<sup>[6]</sup> Cabe recordar que el paladio se extrae como subproducto de la minería del níquel mediante procesos electroquímicos que consumen mucha energía, y que la concentración de la producción del paladio se sitúa en un número

muy limitado de países, siendo Rusia su principal productor. A parte de las consideraciones económicas y geopolíticas, la escasa abundancia de este metal en la corteza terrestre (0,015 ppm) también contribuye a su alto coste, dificultando su acceso a medio y largo plazo. Desde un punto de vista práctico, las oxidaciones tipo Wacker catalizadas por paladio requieren presiones elevadas de oxígeno en condiciones ácidas, lo que plantea problemas de seguridad, así como una baja compatibilidad con olefinas que además poseen grupos funcionales sensibles y útiles en su estructura. Por lo tanto, desde la perspectiva de la química verde y económicamente sostenible, resulta claramente pertinente reemplazar los catalizadores de paladio por sistemas basados en metales abundantes y accesibles.

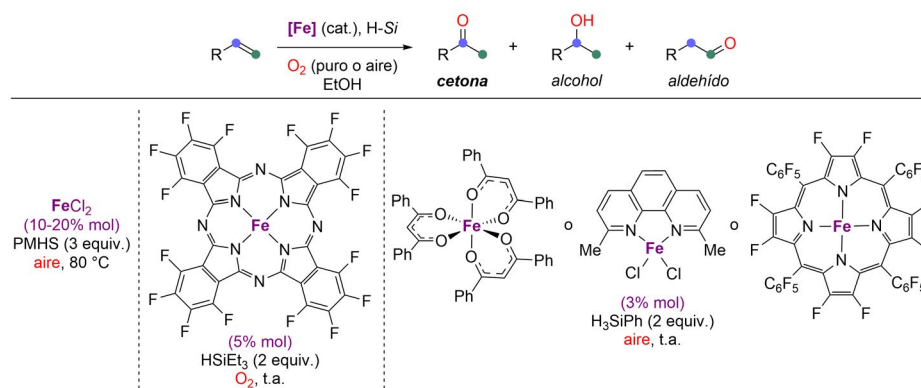
### Contribuciones pioneras con catalizadores de hierro: oxidación de olefinas a aldehídos

En este sentido, los complejos de hierro parecen adecuados para reemplazar al paladio, ya que el hierro está presente en la corteza terrestre en una proporción de 56300 ppm, es decir, siete órdenes de magnitud más que el paladio. Esto se traduce en más de mil millones de toneladas de hierro extraídas cada año, solo superadas por el carbono. Sin embargo, conseguir que los catalizadores de hierro fueran eficaces para la oxidación de olefinas solo se logró recientemente, en 2011, por el laboratorio de Chi-Ming Che en Shanghai.<sup>[7]</sup> Para ello, desarrollaron una serie de complejos de hierro(III) con ligandos porfirínicos (Fe-1, Figura 3). Estos complejos demostraron ser potentes catalizadores para la oxidación de olefinas terminales, ya fueran aromáticas o alifáticas, a los aldehídos correspondientes, con selectividad anti-Markovnikov. Las reacciones catalíticas requerían la presencia de iodosobenceno (PhIO) en cantidad estequiométrica como fuente de oxígeno para el producto final, constituyendo un oxidante más potente en comparación con el agua o el oxígeno molecular utilizados en la oxidación clásica tipo Wacker catalizada por paladio. Desde la perspectiva de su mecanismo, la reacción de oxidación anti-Markovnikov catalizada por hierro se desarrolla a través de la formación inicial de especies hierro(IV)-oxo,<sup>1</sup> que reaccionan con la olefina para dar el epóxido, el cual poste-



**Figura 3.** Primeros ejemplos de oxidación tipo Wacker de olefinas a aldehídos catalizada por hierro y consideraciones mecanísticas que explican la selectividad anti-Markovnikov observada. X = anión débilmente coordinante (BArF, OTf, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> o SbF<sub>6</sub>).

<sup>1</sup> Aunque estas especies se describen formalmente como complejos Fe(IV)=O, la asignación del estado de oxidación no es trivial. Desde un punto de vista de recuento de cargas, podrían interpretarse como especies Fe(V)=O; sin embargo, numerosos estudios experimentales y teóricos indican que, en muchos casos, la porfirina actúa como ligando no inocente, dando lugar a una descripción alternativa como Fe(IV)-oxo con un radical centrado en el ligando. Esta dualidad refleja la naturaleza parcialmente deslocalizada del electrón desapareado y pone de manifiesto que la asignación de estados de oxidación en sistemas bioinspirados debe entenderse como una aproximación formal más que como una descripción estrictamente localizada.



**Figura 4.** Ejemplos de oxidación tipo Wacker de olefinas a cetonas catalizada por complejos de hierro. t.a. = temperatura ambiente.

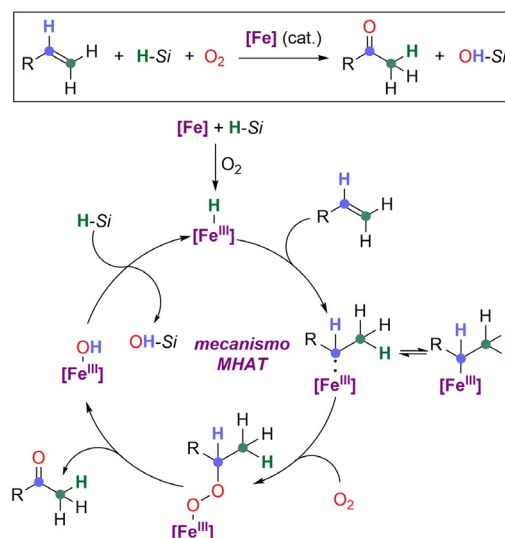
riormente sufre una isomerización para formar el aldehído. Una nueva generación de catalizadores hierro-porfirina permitió el uso de  $H_2O_2$ , más suave que el  $PhIO$ , pero únicamente con olefinas aromáticas más reactivas, como los derivados del estireno.<sup>[8]</sup>

Otros estudios han demostrado que sistemas naturales de hierro también pueden ser adecuados para este tipo de procesos. En particular, los catalizadores enzimáticos de tipo hemo, desarrollados mediante evolución dirigida por el grupo de Arnold, mostraron una excelente selectividad anti-Markovnikov con números de ciclos (turnover numbers, TON) muy elevados, aunque el mecanismo de reacción sigue una vía diferente al anteriormente presentado, cuya discusión excede el alcance de este artículo.<sup>[9]</sup>

### Desarrollo de catalizadores de hierro para la oxidación selectiva de olefinas a cetonas

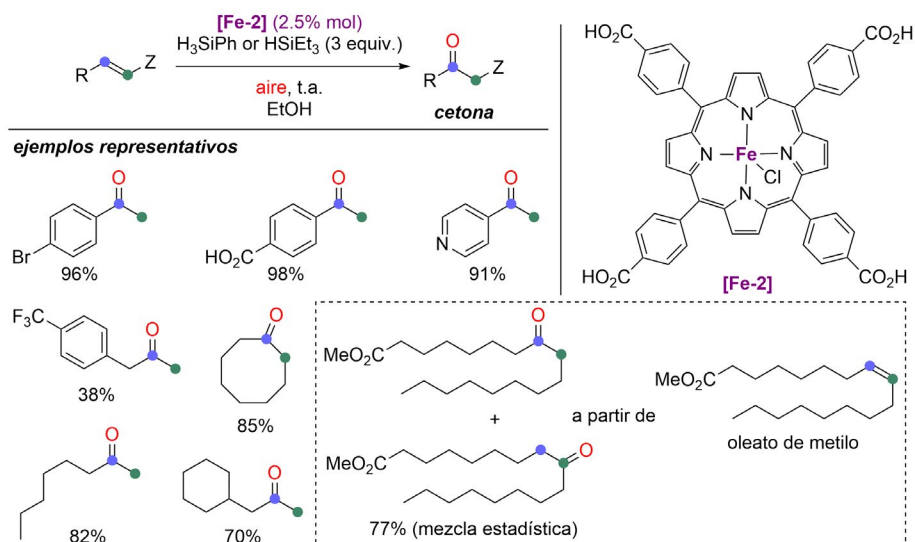
Los sistemas catalíticos de hierro que permiten una selectividad tipo Markovnikov, es decir, la formación de cetonas a partir de olefinas terminales, permanecieron inaccesibles durante mucho tiempo hasta fechas recientes (Figura 4). En 2017, Han y colaboradores demostraron que una simple sal de  $FeCl_2$  podía actuar como catalizador para esta transformación en presencia de aire, a alta temperatura utilizando etanol como disolvente.<sup>[10]</sup> Cabe destacar que la reacción requiere el uso de un hidruro de silicio, cuyo átomo de hidrógeno se incorpora al carbono terminal del doble enlace, mientras que el oxígeno procedente del aire se incorpora al carbono interno.<sup>[11]</sup> Esta visión simplificada se describe mejor desde un punto de vista mecanístico mediante la formación inicial de especies hierro(III)-hidruro, que reaccionan con la olefina (etapa determinante de la selectividad Markovnikov), conduciendo a la formación de especies hierro(III)-alquilo mediante una transferencia de átomo de hidrógeno metal-hidruro, el cual se encuentra en equilibrio con el par radical derivado de la ruptura homolítica del enlace hierro-carbono. Esta etapa es fundamentalmente diferente de los mecanismos organometálicos de transferencia bielectrónica en los cuales la olefina coordina al metal con una hapticidad  $\eta^2$  antes que haya adición del hidrógeno al doble enlace. La presencia de oxígeno favorece la formación de especies hierro-alquilo-peróxido, que posteriormente da lugar a la cetona metílica correspondiente generando especies de hierro(III)-hidroxilo. Estas últimas reaccionan con el hidruro de silicio para regenerar la especie hierro(III)-hidruro catalíticamente activa (Figura 5). Han y colaboradores demostraron que estas reacciones eran compatibles con un gran número de grupos funcionales presentes en la olefina y se pueden aplicar a productos naturales. Más tarde, el grupo de Knölker mostró en una serie de estudios

que la reactividad del catalizador de hierro podía modularse finamente mediante la naturaleza del ligando asociado. Esta estrategia permitió reducir la carga de catalizador del 10-20% molar a 3-5% molar mediante el uso de ligandos fluorados tipo ftalocianina o porfirina, neocuproína o dibenzoilmetanato (Figura 4).<sup>[12-14]</sup> También es importante señalar que las oxidaciones, incluso para olefinas internas, podían realizarse en condiciones suaves, a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo experimentos detallados para estudiar el mecanismo de reacción, incluyendo reacciones con hidruros de silicio y oxígeno isotópicamente marcado, así como análisis por ESI-MS y espectroscopía Mössbauer de  $^{57}Fe$ , demostrando de manera inequívoca el papel de los reactivos y la naturaleza de las especies de hierro.<sup>[11]</sup> Sin embargo, se observó la formación no despreciable de subproductos alcohol y aldehído en varios casos. En todos estos ejemplos, las reacciones con olefinas alifáticas mostraron conversiones menores que aquellas con olefinas aromáticas.



**Figura 5.** Consideraciones mecanísticas que explican la selectividad de Markovnikov observada en la oxidación tipo Wacker de olefinas a cetonas catalizada por complejos de hierro. MHAT = transferencia de átomo de hidrógeno metal-hidruro (metal-hydride hydrogen atom transfer).

En este marco, nuestros laboratorios han desarrollado un catalizador relativamente sencillo de tipo porfirina de hierro ( $Fe$ -



**Figura 6.** Oxidación tipo Wacker de olefinas a cetonas con la porfina de hierro Fe-2. t.a. = temperatura ambiente.

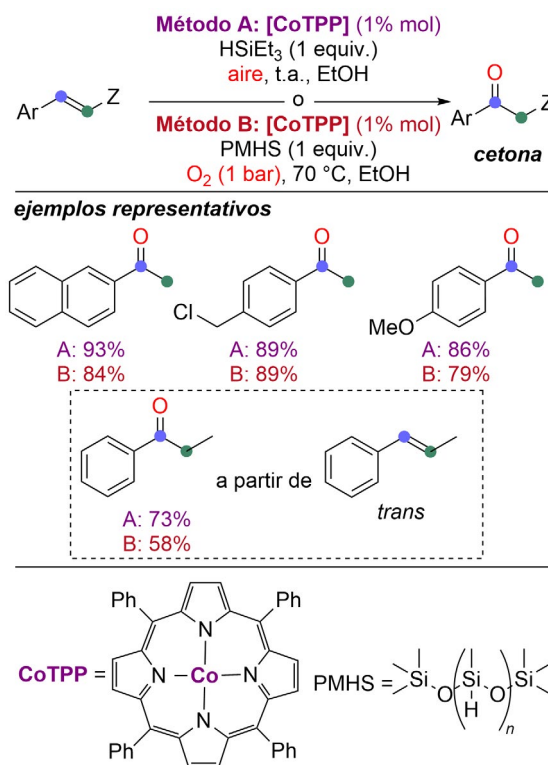
2, Figura 6), que incorpora cuatro unidades ácidos carboxílico en la periferia, destinadas a aumentar la solubilidad del catalizador en medios alcohólicos.<sup>[15]</sup> Además, estas funcionalidades periféricas proporcionan un entorno electrónico adecuado para el centro ferroso, lo que nos permitió observar de manera transitoria especies hierro-hidruro relevantes para la catálisis mediante espectroscopía de RMN. Gracias a este sistema, se obtuvieron conversiones completas y una notable selectividad hacia la formación de cetonas no solo para sustratos aromáticos de interés, sino también para olefinas alifáticas y alílicas más exigentes, incluido el oleato de metilo, un compuesto derivado de la biomasa. Con este catalizador fue posible reducir aún más la carga catalítica hasta 1 ppm, alcanzándose un número de ciclos (turnover numbers, TON) cercano a 200000 a 50 °C, con una frecuencia de ciclo (turnover frequency, TOF) de 74 h<sup>-1</sup>. Dada la elevada reactividad del catalizador de hierro, las reacciones pudieron llevarse a cabo incluso en un baño de hielo (0 °C). Asimismo, mediante un tratamiento ácido/base al final de la reacción, fue posible recuperar y reutilizar el catalizador durante dos ciclos. La adición del hidruro de silicio como último componente de la mezcla de reacción permite reducir de manera significativa la formación de subproductos. Cabe destacar que otros grupos de investigación han logrado encapsular este tipo de catalizadores hierro-porfirina en ciclodextrinas para llevar a cabo estas oxidaciones en molino de bolas (*ball milling*).<sup>[16]</sup> Este enfoque mecanoquímico constituye una alternativa aún más sostenible a los procesos en batch, al conducir a una mayor reactividad y a una reducción del tiempo de reacción.

### El auge y las perspectivas de los catalizadores de cobalto para la oxidación selectiva de olefinas a cetonas

Un problema fundamental en el uso de complejos hierro-porfirina como catalizadores radica en su fuerte tendencia a dimerizar en presencia de oxígeno.<sup>[17]</sup> El empleo de hidruros de silicio relativamente fuertes, como el PhSiH<sub>3</sub>, permite escindir estas especies  $\mu$ -oxo binucleares de hierro catalíticamente inactivas, dando lugar a complejos mononucleares catalíticamente activos. Una alternativa al hierro es el cobalto, ya que (1) es compatible con mecanismos de tipo MHAT,<sup>[18]</sup> (2) las especies  $\mu$ -oxo binucleares de cobalto son hasta la fecha desconocidas,<sup>[17]</sup> y (3) los grupos de Drago y Matsushita demostraron de manera independiente,

a comienzos de las décadas de 1980 y 1990, respectivamente, que ciertos complejos de cobalto catalizan la oxidación de olefinas a cetonas, aunque de forma no selectiva.<sup>[19,20]</sup>

Teniendo en cuenta estas consideraciones y del profundo conocimiento adquirido en catálisis con hierro, en nuestros laboratorios observamos que un complejo sencillo de cobalto-tetrafenilporfina (CoTPP, Figura 7) presentaba una excelente reactividad y selectividad para la oxidación tipo Wacker de olefinas terminales a derivados de cetonas metílicas.<sup>[21]</sup> Las reacciones se llevaban a cabo en presencia de aire y utilizando



**Figura 7.** Oxidación tipo Wacker de olefinas a cetonas catalizada por la porfina de cobalto CoTPP. t.a. = temperatura ambiente.



un hidruro de silicio más suave, concretamente  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , bajo condiciones estequiométricas atómicamente eficientes, con tiempos de reacción cortos (<1 h) y una baja carga catalítica del 1% molar. Esto corresponde a una frecuencia de ciclo inicial (turnover frequency, TOF) de  $864 \text{ h}^{-1}$ , lo que representa un incremento de 12 veces con respecto al catalizador de hierro más potente. Cabe destacar que, empleando únicamente un 0,001% molar de catalizador de cobalto, se alcanzó un número de ciclos (TON) del orden de 6000. En cuanto al alcance de la reacción, las olefinas alifáticas son incompatibles, mientras que se toleraron derivados del estireno que incorporaban grupos funcionales complementarios a los evaluados con catalizadores de hierro. Asimismo, fue posible utilizar el hidruro de silicio más económico disponible, el polimetilhidrosiloxano (PMHS) —un residuo químico de la industria del silicio—, en presencia de una atmósfera pura de  $\text{O}_2$  (1 bar) y a temperaturas más elevadas ( $70^\circ\text{C}$ ).<sup>[22]</sup> No obstante, las cantidades de subproductos alcohólicos aumentaron del 1% hasta un 20% en algunos casos, lo que pone de manifiesto la existencia de una vía competitiva de hidratación de tipo Mukaiyama.

El hecho de que las olefinas que contienen grupos piridina no reaccionen, junto con estudios mecanísticos exhaustivos (cinética, UV-vis) y experimentos de control, respalda de forma sólida un mecanismo de reacción similar al descrito para el hierro, en el que la última etapa del ciclo catalítico —la regeneración del catalizador, pasando de especies cobalto-hidroxo a cobalto-hidruro mediante reacción con el hidruro de silicio— constituye la etapa cinéticamente limitante (Figura 8).<sup>[21]</sup> Esta observación, así como la selectividad de la reacción, fue confirmada mediante cálculos DFT, que también revelaron el importante papel de una red de enlaces de hidrógeno mediada por el etanol (disolvente) para reducir la energía de los intermedios

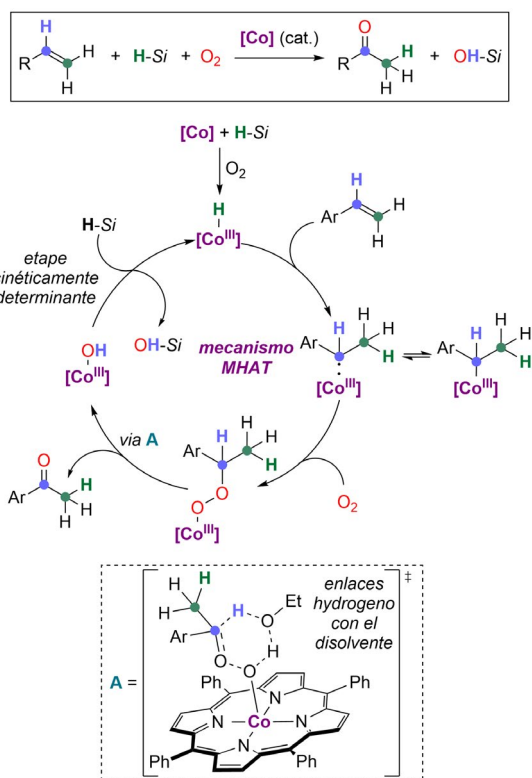
clave del ciclo catalítico. En un trabajo reciente, el nivel de sostenibilidad de este proceso se incrementó significativamente al encapsular estos catalizadores cobalto-porfirina en polímeros, lo que permitió realizar oxidaciones similares en régimen heterogéneo y reciclar el catalizador polímero hasta ocho veces.<sup>[23]</sup>

### Hacia un futuro más sostenible y eficiente para las reacciones de oxidación catalítica

Como se intenta resumir en este artículo, la posibilidad de reemplazar los catalizadores de paladio que sufren cambios de número de oxidación bielectrónicos por catalizadores de hierro y cobalto, mucho más respetuosos con el medio ambiente, que operan vía mecanismos monoelectrónicos, es hoy una realidad. Esto podría modificar profundamente la forma en que se preparan de manera rutinaria en los laboratorios las moléculas que presentan grupos carbonilo y allanar el camino hacia un cambio de paradigma en la producción industrial de cetonas y aldehídos, como el acetaldehído o la acetona, que se producen cada año a escala de varios millones de toneladas. Estos avances, que podrían encontrar aplicaciones a corto o medio plazo, han sido posibles gracias a la comprensión fundamental del funcionamiento de los catalizadores metálicos, lo que permite diseñar de manera racional sistemas catalíticos superiores. La concepción de nuevos ligandos y la implementación de sistemas heterogéneos deberían abrir la puerta al descubrimiento de catalizadores más potentes de metales de transición de la primera fila, capaces de llevar a cabo la oxidación catalítica sostenible de olefinas en productos carbonílicos de alto valor añadido.

### Bibliografía

- [1] F. Shi, H. Wang, X. Dai, *Carbonyl Compounds: Reactants, Catalysts and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, **2021**.
- [2] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675–5732, <https://doi.org/10.1021/cr3001803>.
- [3] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176–182, <https://doi.org/10.1002/ange.19590710503>.
- [4] J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9038–9049, <https://doi.org/10.1002/anie.200902194>.
- [5] J. J. Dong, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 734–744, <https://doi.org/10.1002/anie.201404856>.
- [6] P. Rajeshwaran, J. Trouvé, K. Youssef, R. Gramage-Doria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211016, <https://doi.org/10.1002/anie.202211016>.
- [7] G.-Q. Chen, Z.-J. Xu, C.-Y. Zhou, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10963–10965, <https://doi.org/10.1039/C1CC13574K>.
- [8] Y.-D. Du, C.-W. Tse, Z.-J. Xu, Y. Liu, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12669–12672, <https://doi.org/10.1039/C4CC05972G>.
- [9] S. C. Hammer, G. Kubik, E. Watkins, S. Huang, H. Minges, F. H. Arnold, *Science* **2017**, 358, 215–218, <https://doi.org/10.1126/science.aao1482>.
- [10] B. Liu, F. Jin, T. Wang, X. Yuan, W. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12712–12717, <https://doi.org/10.1002/anie.201707006>.
- [11] F. Puls, F. Seewald, V. Grinenko, H.-H. Klauf, H.-J. Knölker, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16776–16787, <https://doi.org/10.1002/chem.202102848>.
- [12] F. Puls, H.-J. Knölker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1222–1226, <https://doi.org/10.1002/anie.201710370>.
- [13] F. Puls, P. Linke, O. Kataeva, H. J. Knölker, *Angew. Chem. Int.*



**Figura 8.** Consideraciones mecanísticas que explican la selectividad de Markovnikov observada en la oxidación tipo Wacker de olefinas a cetonas catalizada por cobalto. MHAT = transferencia de átomo de hidrógeno metal-hidruro (*metal-hydride hydrogen atom transfer*).

- Ed. **2021**, 60, 14083-14090, <https://doi.org/10.1002/anie.202103222>.
- [14] T. Schuh, O. Kataeva, H.-J. Knölker, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 257-265, <https://doi.org/10.1039/D2SC06083C>.
- [15] J. Trouvé, K. Youssef, S. Kasemthaveechok, R. Gramage-Doria, *ACS Catal.* **2023**, 13, 4421-4432, <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00593>.
- [16] C. Jiang, Y. Wu, Y. Zhang, J. Zong, N. Wang, G. Liu, R. Liu, H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202413901, <https://doi.org/10.1002/anie.202413901>.
- [17] A. B. Sorokin, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 389, 141-160, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.016>.
- [18] S. A. Green, S. W. M. Crossley, J. L. M. Matos, S. Vásquez-Céspedes, S. L. Shevick, R. A. Shenvi, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2628-2640, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00337>.
- [19] A. Zombeck, D. E. Hamilton, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6782-6784, <https://doi.org/10.1021/ja00388a051>.
- [20] Y. Matsushita, T. Matsui, K. Sugamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1381-1384, <https://doi.org/10.1246/cl.1992.1381>.
- [21] N. Abuhafez, A. W. Ehlers, B. de Bruin, R. Gramage-Doria, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, 63, e202316825, <https://doi.org/10.1002/anie.202316825>.
- [22] N. Abuhafez, R. Gramage-Doria, *ChemCatChem* **2024**, 16, e202400333, <https://doi.org/10.1002/cctc.202400333>.
- [23] B. Boro, C. Biswas, T. H. Vuong, S. Nandy, A. Shrotri, Y. Tsuji, J. Rabeah, J. Mondal, *Small Methods* **2026**, 10, e01981, <https://doi.org/10.1002/smt.202501981>.



### Rafael Gramage-Doria

Universidad de Rennes, CNRS

C-e: [rafael.gramage-doria@univ-rennes.fr](mailto:rafael.gramage-doria@univ-rennes.fr)

ORCID: 0000-0002-0961-4530

Rafael Gramage-Doria (Ointyent, 1985) es investigador del CNRS en el Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Francia) desde 2015. Licenciado en Químicas por la Universitat de València y por la Escuela Europea de Ingenieros en Química, Polímeros y Materiales (ECPM) de Estrasburgo, obtuvo su doctorado en la Universidad de Estrasburgo, seguido de estancias postdoctorales en la Universidad de Ámsterdam y en la Universidad de Nagoya. Sus intereses de investigación incluyen la catálisis con metales de transición aplicada a productos químicos de valor añadido y a la química verde, la funcionalización de enlaces C-H, la química supramolecular y de coordinación, así como la catálisis supramolecular e inspirada en sistemas biológicos. Es coautor de más de 65 artículos científicos, 4 capítulos de libros y 2 patentes internacionales. En 2024 recibió el premio GEQO a Jóvenes Investigadores de la RSEQ.

# 13<sup>TH</sup> GERMN BIENNIAL NMR MEETING

(GERMN 2026)

Grupo Especializado de Resonancia Magnética Nuclear-RSEQ

**DATE**

**4 th - 7 th October:**  
**13th GERMN 2026**  
**8th October:**  
**Solid-state NMR satellite**

**PLACE**

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas  
 Universidad de Castilla-La Mancha  
 Campus Universitario  
 Ciudad Real

**SOCIAL NETWORK**

@germn2026  
 GERMN Biennial NMR Meeting

**TECHNICAL SECRETARIAT**

[germn2026@outlook.com](mailto:germn2026@outlook.com)