

El yin y el yang de la química monoelectrónica del níquel

The yin and yang of nickel's single electron chemistry

Ana Bahamonde

Departamento de Química, Universidad de California Riverside, Riverside, California, EE. UU.

PALABRAS CLAVE:

Níquel
Mecanismos de reacción
Catálisis
Química organometálica

RESUMEN:

La excepcional versatilidad del níquel reside en su capacidad para acceder a múltiples estados de oxidación y participar en procesos de uno y dos electrones; sin embargo, esto también complica la interpretación de sus mecanismos. En esta perspectiva analizamos la formación de enlaces $C(sp^2)$ -heteroátomo y el acoplamiento cruzado electrofílico $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$, ambas catalizadas por níquel. Aunque estas reacciones se utilizan ampliamente, sus mecanismos siguen siendo objeto de debate. Destacamos cómo el ligando, el reductor y la identidad del nucleófilo pueden alterar la vía catalítica dominante. Este análisis enfatiza que comprender la divergencia mecanística no es un asunto académico, sino que impacta directamente la reactividad, la selectividad y el diseño de catalizadores, siendo crucial para el desarrollo de futuras transformaciones.

KEYWORDS:

Nickel
Reaction mechanisms
Catalysis
Organometallic chemistry

ABSTRACT:

Nickel's exceptional versatility is linked to its capacity to access multiple oxidation states and to participate in both single- and two-electron processes, but this also complicates mechanistic understanding. Here, we present a mechanistic overview of two classes of nickel-catalyzed transformations: $C(sp^2)$ -heteroatom bond formation and cross-electrophile $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ coupling. While both reaction families are widely used, their underlying mechanisms remain actively debated with competing proposals often invoked. We highlight how factors such as ligand environment, reductant strength, and nucleophile identity can shift the dominant catalytic pathway. This perspective emphasizes that understanding mechanistic divergence is not merely an academic issue but one that directly impacts reactivity, selectivity, and catalyst design, and will be crucial for achieving predictive control in nickel-catalyzed transformations.

Introducción

El uso de catalizadores de níquel ha experimentado un resurgimiento en las últimas dos décadas en paralelo al reconocimiento de la utilidad sintética de las reacciones catalizadas por este metal.^[1-4] La reactividad que facilita el uso de catalizadores de níquel de hecho, sobrepasa las reacciones accesibles cuando utilizamos sus compañeros del grupo 10, paladio o platino. Una distinción clave entre el níquel y el paladio radica en la capacidad única del níquel para participar tanto en procesos de uno como de dos electrones. Este comportamiento es característico de la mayoría de los metales de transición de la primera fila y, entre otras razones, surge de las menores separaciones de campo ligando en comparación con los metales de segunda y tercera fila, que generalmente están restringidos a química de dos electrones debido a mayores separaciones de campo ligando.

Esta diferencia permite que el níquel no solo facilite transformaciones análogas a las posibles para el paladio, sino también acceder a nuevos patrones de reactividad, incluidos modos de acoplamiento alternativos y mecanismos de reacción que no están disponibles para metales de transición más pesados. Junto con la mayor abundancia natural de los metales de transición de

primera fila en comparación con sus contrapartes de segunda y tercera fila, estas características hacen que el desarrollo de reacciones catalizadas por níquel sea particularmente atractivo.

Desafortunadamente, la flexibilidad redox del níquel, que le permite acceder fácilmente a estados de oxidación desde Ni(0) hasta Ni(III), también presenta desafíos. Si bien abre la puerta a una reactividad novedosa, complica la comprensión y estudio de los mecanismos de reacción, lo que a menudo conduce a interpretaciones contrapuestas o controvertidas.^[3-5] De esta manera, las cualidades del níquel reflejan una dualidad similar a la del Yin y el Yang: su habilidad para adoptar múltiples estados de oxidación es, simultáneamente, su mayor virtud y su mayor limitación.

Esta perspectiva expone ejemplos de reacciones químicas muy similares en las que se han propuesto mecanismos de reacción distintos y cómo cambios sutiles en las condiciones de reacción pueden dar lugar a cambios en el mecanismo. Ilustramos estos conceptos mediante dos ejemplos: un acoplamiento cruzado entre haluros de arilo y heteroátomos y un acoplamiento cruzado $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ entre electrófilos. El objetivo de esta perspectiva es fomentar una mayor investigación sobre los fundamentos mecanísticos de estas transformaciones, en última

instancia permitiendo un desarrollo más racional y predictivo de las reacciones catalizadas por níquel.

Reacciones de acoplamiento cruzado entre $C(sp^2)$ y heteroátomos facilitados por luz visible

El níquel puede mediar el acoplamiento de haluros de arilo y vinilo a través de reacciones térmicas que recuerdan la aminación de Buchwald–Hartwig catalizada por paladio.^[6,7] Estos procesos utilizan tanto ligandos fosfina como carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) y suelen proceder mediante un ciclo catalítico Ni(0)/Ni(II). El paso lento en estas reacciones es la formación del enlace $C(sp^2)$ –heteroátomo, que ocurre a través de una eliminación reductora desde un intermedio de Ni(III). Al igual que en la química correspondiente del Pd, la formación de estos enlaces a menudo requiere temperaturas elevadas y bases fuertes, particularmente cuando se utilizan nucleófilos menos reactivos.

En contraste, el grupo de Hillhouse demostró que estas eliminaciones reductoras, que requieren temperaturas altas cuando utilizamos Ni(II), pueden ocurrir rápidamente a temperatura ambiente cuando se accede a intermedios de níquel en estados de oxidación más altos, como Ni(III).^[8,9] Estos estudios estequiométricos iniciales sirvieron como punto de partida para que el grupo de Johannes y una colaboración entre los laboratorios de MacMillan y Buchwald,^[10-12] demostraran años más tarde de forma independiente que similares complejos de Ni(III), capaces de acelerar la eliminación reductora, pueden generarse en condiciones catalíticas. Para ello, estos grupos desarrollaron sistemas que usan conjuntamente catalizadores de níquel y fotocatalizadores de iridio. Estos avances establecieron un nuevo campo en el que el uso de los complejos de iridio y luz visible permite acceder a estados de oxidación impares del níquel que facilitan la formación de enlaces $C(sp^2)$ –heteroátomo a temperatura ambiente. Estos sistemas emplean predominantemente ligandos bipyridina y se han aplicado con éxito al acoplamiento de una amplia gama de reactivos incluyendo nucleófilos de nitrógeno, oxígeno y azufre.^[6,13]

Sucesivamente, estudios mecanísticos publicados por los grupos de Nocera y MacMillan propusieron que estas reacciones operan a través de un ciclo catalítico Ni(I)/Ni(III) (Figura 1a).^[14,15] Estos procesos son análogos a las reacciones de cadena radicalaria en los que el fotocatalizador actúa como iniciador de la cadena radicalaria (ciclo catalítico en este caso) y no está involucrado en cada ciclo. En este mecanismo, el fotocatalizador reduce complejos de Ni(III) que se encuentran fuera del ciclo catalítico para generar un complejo reactivo de Ni(I) (**1**), que empieza en el ciclo catalítico. En el mecanismo propuesto por Nocera, el complejo Ni(I) sufre una adición oxidante con el haluro de arilo para generar un intermedio Ni(III) (**1** → **2**). A continuación, sustitución de uno de los haluros por el nucleófilo forma el complejo de Ni(III) (**3**) que contiene ambos sustratos del acoplamiento. Este intermedio es muy inestable y rápidamente sufre una eliminación reductora que forma el enlace $C(sp^2)$ –heteroátomo.^[14]

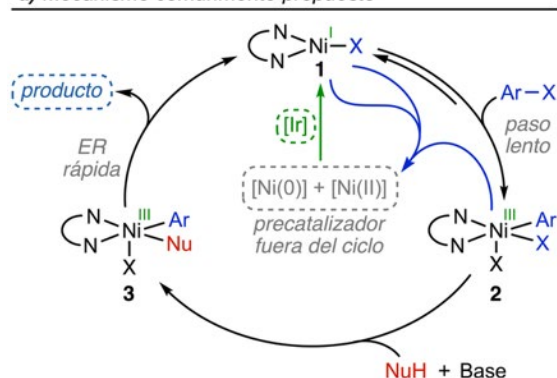
La clave de esta química reside en que la luz y el fotocatalizador permiten generar y regenerar las especies de níquel que participan en el ciclo catalítico. Los estados de valencia impar (Ni(I) y Ni(III)) conducen a la formación de producto, pero también son intrínsecamente inestables y tienden a decaer hacia los estados más estables de Ni(0) y Ni(II) mediante procesos de comproporciónación y desproporciónación (flechas azules). Esto provoca la continua desactivación del sistema, representada en el centro de la figura como “[Ni(0)] + [Ni(II)]”. Por ello, aunque el fotocatalizador teóricamente solo sería necesario

inicialmente para activar los precatalizadores de níquel (generalmente sales de Ni(II)), la irradiación constante es necesaria para regenerar las especies activas y compensar la continua formación de Ni(II) durante la reacción.

Para el desarrollo de esta química fue fundamental identificar fotocatalizadores cuyos potenciales redox estuvieran alineados con los de los complejos de Ni(II) (que deben ser reducidos para iniciar el ciclo catalítico) pero sin interferir con el resto de las etapas del proceso. Los complejos de Ir han sido los fotocatalizadores más utilizados para este propósito; sin embargo, también se han desarrollado estrategias basadas en fotocatalizadores más económicos, incluyendo compuestos orgánicos y otros fotocatalizadores organometálicos.^[16] Además de estos métodos fotoquímicos, el grupo de Nocera demostró que la generación de las especies activas de níquel puede lograrse mediante el empleo de reductores estequiométricos,^[17] mientras que el grupo de Baran desarrolló una estrategia electroquímica para promover la formación de los complejos de Ni(I) y Ni(III).^[18,19]

Si bien este mecanismo Ni(I)/Ni(III) es ampliamente aceptado,^[6,20] nuestro laboratorio ha demostrado que escenarios mecanísticos alternativos también son viables (Figura 1b). En particular, hemos mostrado que la especie inicial de Ni(I) (**1**) puede primero interactuar con el nucleófilo para formar un complejo alternativo de Ni(I) (**4**), que posteriormente sufre adición oxidante con el haluro de arilo.^[21] Esta vía se estableció estudiando reacciones con nucleófilos de indol, pero podría ser más general, dada la inestabilidad de intermedios de Ni(III) como **2**. De acuerdo con la propuesta de Nocera,^[14] estos complejos de Ni(III) deberían favorecer un cambio de ligando que ocurre mediante un proceso bimolecular (**2** + NuH → **3**) en lugar de eliminación reductora unimolecular (**2** → **1**) en cada ciclo catalítico para permitir la catálisis. En contraste, las especies Ni(I) propuestas en nuestro mecanismo alternativo son más es-

a) Mecanismo comúnmente propuesto



b) Mecanismo alternativo

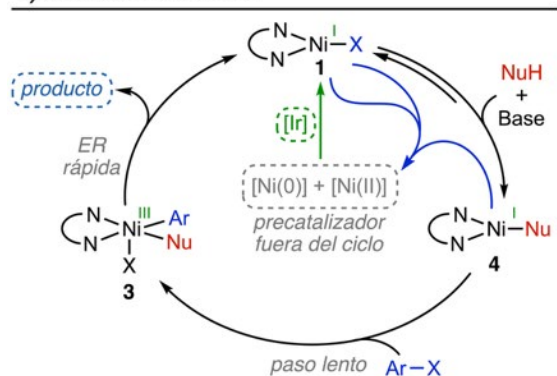


Figura 1. Mecanismos propuestos para el acoplamiento cruzado de haluros de arilo y heteroátomos. ArX = haluro de arilo, NuH = nucleófilo y ER = eliminación reductora.

tables termodinámica y cinéticamente,^[22] lo que potencialmente permite una persistencia suficiente para facilitar los pasos bimoleculares como la adición oxidante (**4** → **3**), que típicamente es el paso determinante de la velocidad en estas reacciones.

Distinguir si estas reacciones proceden a través del mecanismo representado en la Figura 1a o 1b es crucial, ya que cada vía implica un intermedio distinto como responsable del paso de adición oxidante que es el determinante de la velocidad: el complejo Ni(I) **1** o el complejo Ni(II) **4**, respectivamente. Esta distinción tiene implicaciones directas para el diseño de catalizadores y la optimización de la reacción. Por ejemplo, los esfuerzos dirigidos a reducir la carga de catalizador o a mejorar la frecuencia de recambio catalítico requerirían optimizar propiedades fundamentalmente distintas dependiendo de qué complejo controla el paso lento, ya sea ajustando la reactividad de un ciclo "clásico" de adición oxidante por el complejo de Ni(I) (**1**) o, alternativamente, optimizando un intermedio de Ni(II) ligado al nucleófilo (**4**) que precede a la adición oxidante.

Efecto del nucleófilo en el mecanismo de la reacción

El mecanismo propuesto por Nocera también sugiere que la velocidad de reacción y la eficiencia deberían ser en gran medida independientes de la identidad del nucleófilo, dado que éste se introduce únicamente después del paso de adición oxidante.^[14] En contraste, el mecanismo propuesto por nuestro laboratorio predice una fuerte dependencia de la estructura y capacidad de coordinación del nucleófilo, ya que éste se involucra tempranamente y actúa como ligando del níquel en la especie que sufre la adición oxidante determinante de la velocidad de reacción.^[21] Bajo este modelo, variaciones en la electrónica, el impedimento estérico y la capacidad de coordinación del nucleófilo podrían influir significativamente tanto en la estabilidad del intermedio Ni(II) como en la barrera de adición oxidante, impactando directamente la velocidad de reacción y los substratos que se pueden utilizar en estos acoplamientos.

En este contexto, nuestro laboratorio ha demostrado que cuando se emplean amidas como nucleófilos, el mecanismo de estas transformaciones cambia por completo (Figura 2).^[23] Bajo estas condiciones, en lugar de seguir cualquiera de las vías descritas previamente (Figura 1), no hay complejos de Ni(II) que contribuyan a la formación del producto. En su lugar, la formación del complejo clave de Ni(III) (**3b'**) se obtiene a través

de la oxidación de un intermedio de Ni(II) (**5**), dando lugar en conjunto a un ciclo catalítico alternativo Ni(0)/Ni(II)/Ni(III).

Además de evidenciar cómo la naturaleza del nucleófilo puede dictar el mecanismo de estas reacciones, resulta particularmente sorprendente que, a pesar de la similitud casi idéntica en los valores de pKa entre amidas e indoles (ambos sistemas estudiados por nuestro laboratorio),^[21,23] la *N*-arilación de estos dos tipos de nucleófilos proceda mediante rutas mecanísticas distintas. Cómo cambios tan pequeños en el sustrato pueden influir de manera tan drástica en el mecanismo de reacción es una pregunta que aún no tiene respuesta.

Reacciones de acoplamiento cruzado entre dos electrófilos

Como segundo ejemplo que ilustra tanto el potencial como los desafíos asociados a la multiplicidad de estados de oxidación accesibles para los catalizadores de Ni, nos centramos en las reacciones de acoplamiento cruzado entre electrófilos. Estas transformaciones, popularizadas por el grupo de Weix, se han convertido rápidamente en herramientas valiosas tanto en laboratorios académicos como industriales, ya que permiten la síntesis eficiente de una amplia variedad de productos a partir de materiales de partida simples.^[24-26]

A diferencia de los acoplamientos cruzados tradicionales catalizados por Pd, estos métodos emplean dos electrófilos y proporcionan el producto de acoplamiento bajo condiciones reductoras. De esta manera, se pueden sintetizar productos similares sin necesidad de emplear reactivos organometálicos, como los ácidos borónicos o los reactivos de Grignard. Esto no sólo reduce el costo, sino que además evita un paso adicional, ya que dichos reactivos se suelen preparar a partir de haluros de arilo.

Estas reacciones se han extendido más allá de la formación de enlaces C(sp²)-C(sp²) e incluyen acoplamientos más difíciles como la formación de enlaces C(sp²)-C(sp³) e incluso C(sp³)-C(sp³). En esta sección, nos centramos en dos mecanismos comúnmente propuestos para los acoplamientos C(sp²)-C(sp³), que pueden transcurrir tanto de manera racémica como enantioenriquecida, siendo esta última generalmente lograda mediante el uso de ligandos derivados de oxazolina.^[24-28]

En contraste con el ejemplo anterior, donde la gran mayoría de las propuestas mecanísticas coinciden en la predominancia de vías Ni(II)/Ni(III) (Figura 1a), en estas reacciones el consenso es significativamente menor. Esto se debe en gran medida al mayor número de posibilidades mecanísticas que pueden explicar razonablemente a la formación del producto. No obstante, una característica común entre las distintas propuestas es que el paso de eliminación reductora tiene lugar desde un complejo de Ni(III) (**9**) (Figura 3). Esto es análogo a la química discutida previamente, en la cual el paso crítico de formación del enlace C(sp²)-heteroátomo también ocurre en el estado de oxidación Ni(III). El acceso a estados de oxidación más altos para facilitar eliminaciones reductoras no es una estrategia limitada a los catalizadores de níquel sino que es general para toda la química organometálica. Los metales en estados de oxidación más altos son más pobres en electrones lo que les hace ser más propensos a ser reducidos y, por lo tanto, a experimentar eliminaciones reductoras más fácilmente.

Además de los dos mecanismos discutidos aquí, también se han propuesto rutas alternativas que sugieren transmetalaciones entre dos complejos de níquel.^[3,20,24-26] Sin embargo, estas propuestas son menos comunes, por lo que en esta discusión nos centraremos en las dos vías mostradas en la Figura 3. Por simplicidad, la formación del radical alquilo se omite tanto en la figura como en la discusión. Existen múltiples estrategias para

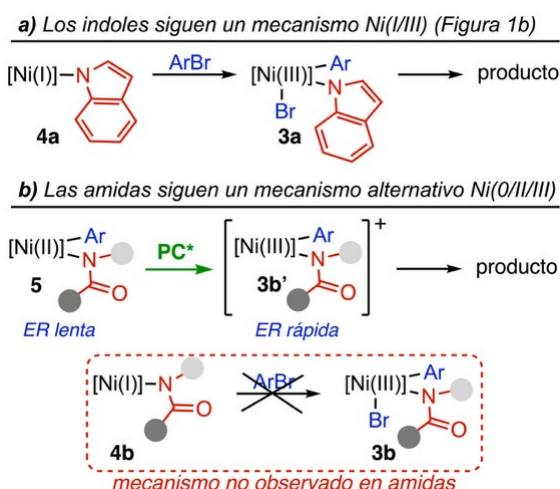


Figura 2. Mecanismos propuestos para el acoplamiento cruzado de haluros de arilo e indoles o amidas. ArBr = bromuro de arilo y ER = eliminación reductora. PC* = fotocatalizador excitado.

generar estos intermedios que han sido ampliamente explorados dependiendo del tipo de acoplamiento específico que se quiera obtener.^[24-26]

Actualmente el mecanismo más ampliamente aceptado es la propuesta delineada en la Figura 3a donde la reacción se inicia mediante la adición oxidante de una especie de Ni(I) al haluro de arilo o alqueno, dando lugar a un complejo de Ni(III) (**7**).^[27, 29-30] A continuación, este intermedio es reducido para formar el complejo de Ni(II) **8**, que es más estable. Dicha reducción puede realizarse usando un agente reductor externo o mediante comproporción con especies de Ni(I) presentes en la disolución. El intermedio de Ni(II) resultante, que porta el fragmento C(sp²), es lo suficientemente estable como para acumularse en la disolución y atrapar el radical de alquilo que es generado a partir de la activación del segundo electrófilo (el fragmento C(sp³)). Este paso conduce a la formación de un complejo de Ni(III) que contiene ambos fragmentos del acoplamiento (**9**); el cual, como se ha discutido anteriormente, fácilmente experimenta una eliminación reductora para dar el producto deseado y regenerar el catalizador activo.

El mecanismo alternativo mostrado en la Figura 3b,^[28, 31] comienza con un complejo de Ni(0) (**10**) que fácilmente reacciona con el haluro de arilo o alqueno para dar el complejo de Ni(II) **8**, un intermedio común a ambos ciclos. Al igual que antes, en este punto se propone que el radical alquilo es atrapado para formar una especie de Ni(III) (**9**), lo que finalmente conduce a la formación del producto (**8** → **9** → **6**).

La principal discrepancia con la propuesta anterior radica en la necesidad de reducir el complejo de Ni(II) resultante (**6**) de nuevo a Ni(0) para reiniciar el ciclo catalítico. Dependiendo de la reacción específica, este Ni(II) puede también estar implicado en la activación del haluro de alquilo, pero eventualmente, en todos los casos de reacciones que siguen este mecanismo una especie de níquel en un estado de oxidación superior debe reducirse de nuevo a Ni(0) para que esta vía sea operativa.

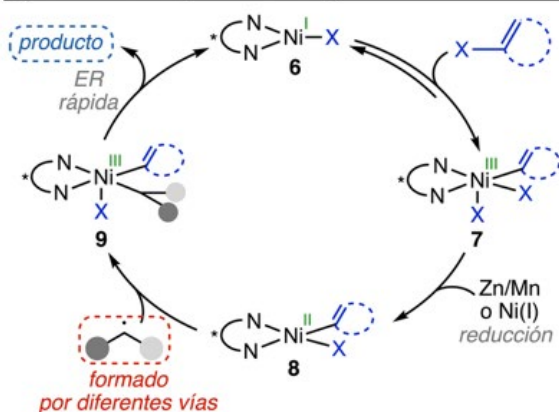
Esta reducción para reformar complejos de Ni(0) sigue siendo objeto de debate. Específicamente, la capacidad de los reductores para llevar a cabo esta transformación depende tanto del propio reductor como del ligando del Ni, y aún no está claro si reductores como Zn o Mn son lo suficientemente enérgicos para lograrla. En reacciones con reductores más potentes, típicamente fotocatalizadores, esta propuesta mecanística es más prevalente y más generalmente aceptada.

Comprender cuándo cada uno de estos mecanismos es operativo tiene múltiples consecuencias. En primer lugar, permite determinar si el mecanismo de reacción depende únicamente del reductor. En segundo lugar, averiguar las razones que llevan a esta química a tomar distintas vías nos puede ayudar a esclarecer en qué situaciones resulta deseable cada escenario y cómo cada vía influye en la reactividad. Es perfectamente posible que el primer mecanismo (Figura 3a) sea óptimo para un sistema de acoplamiento determinado, mientras que el alternativo (Figura 3b) resulte más ventajoso con diferentes electrófilos. En la actualidad, el punto en el que ocurre este cambio sigue sin estar claro, debería preferirse un mecanismo sobre el otro, un conocimiento al que deberíamos aspirar.

Conclusiones

Los ejemplos discutidos aquí ilustran tanto el poder como la complejidad mecanística aún no resuelta de las transformaciones catalizadas por níquel. Éstas y otras transformaciones sitúan la catálisis de níquel en la intersección entre oportunidad y complejidad. Su capacidad para acceder a múltiples estados de oxidación permite una reactividad que va más allá de los

a) Mecanismo empezando en Ni(I)



b) Mecanismo empezando en Ni(0)

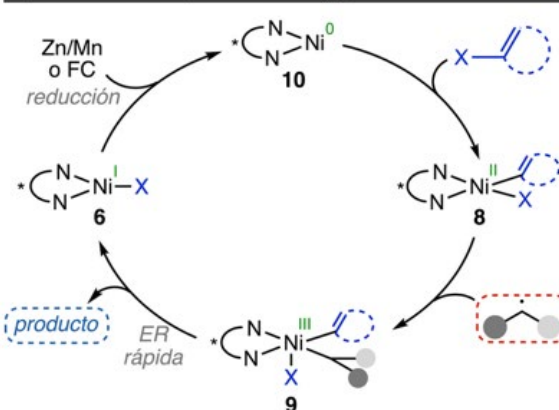


Figura 3. Mecanismos simplificados propuestos para el acoplamiento cruzado asimétrico de electrófilos que forma enlaces C(sp²)-C(sp³). FC = fotocatalizador y ER = eliminación reductora.

paradigmas clásicos de acoplamiento cruzado; sin embargo, esta misma característica da lugar a la competición entre distintas vías mecanísticas.

En las reacciones de acoplamiento C(sp²)-heteroátomo y el acoplamiento cruzado electrófilo C(sp²)-C(sp³), resulta evidente que no existe un único marco mecanístico universalmente aplicable. En su lugar, la vía operativa es muy sensible a cambios sutiles en los parámetros de reacción, incluyendo la identidad del ligando, la fuerza del reductor y la estructura del sustrato, factores que pueden favorecer que el sistema prefiera distintos estados de oxidación.

La importancia de entender esta divergencia mecanística no es simplemente una curiosidad sino que tiene consecuencias directas sobre el rendimiento catalítico. Resolver estas cuestiones requerirá una combinación de enfoques experimentales y computacionales capaces de capturar intermedios transitorios bajo condiciones catalíticas. En última instancia, el establecimiento de relaciones claras entre la estructura y el mecanismo será clave para avanzar la catálisis de níquel desde un desarrollo empírico hacia un diseño racional y predictivo.

Bibliografía

- [1] C. Vila, *Chem. Cat. Chem.* **2015**, 7, 1790-1793, <https://doi.org/10.1002/cctc.201500258>.
- [2] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, 509, 299-309, <https://doi.org/10.1038/nature13274>.
- [3] J. B. Diccianni, T. Diaio, *Trends Chem.* **2019**, 1, 830-844,

- <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.08.004>.
- [4] V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964-1971, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00072>.
 - [5] P. Sabatier, *Catalysis in organic chemistry*, D. Van Nostrand Company, New York, **1922**.
 - [6] O. R. Taylor, P. J. Saucedo, A. Bahamonde, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 16093-16105, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c02353>.
 - [7] C. M. Lavoie, P. M. MacQueen, N. L. Rotta-Loria, R. S. Sawatzky, A. Borzenko, A. J. Chisholm, B. K. Hargreaves, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Nat. Comm.* **2016**, *7*, 11073, <https://doi.org/10.1038/ncomms11073>.
 - [8] K. Koo, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **1995**, *14*, 4421-4423, <https://doi.org/10.1021/om00009a054>.
 - [9] R. Han, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8135-8136, <https://doi.org/10.1021/ja9714999>.
 - [10] M. S. Oderinde, N. H. Jones, A. Juneau, M. Frenette, B. Aquila, S. Tentarelli, D. W. Robbins, J. W. Johannes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13219-13223, <https://doi.org/10.1002/anie.201604429>.
 - [11] E. B. Corcoran, M. T. Pirnot, S. Lin, S. D. Dreher, D. A. DiRocco, I. W. Davies, S. L. Buchwald, D. W. C. MacMillan, *Science* **2016**, *353*, 279-283, <https://doi.org/10.1126/science.aag0209>.
 - [12] J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, V. W. Shurtleff, D. W. MacMillan, *Nature* **2015**, *524*, 330-334, <https://doi.org/10.1038/nature14875>.
 - [13] C. Zhu, H. Yue, J. Jia, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17810-17831, <https://doi.org/10.1002/anie.202013852>.
 - [14] R. Sun, Y. Qin, S. Rucolo, C. Schnedermann, C. Costentin, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 89-93, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11262>.
 - [15] N. A. Till, L. Tian, Z. Dong, G. D. Scholes, D. W. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15830-15841, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05901>.
 - [16] T. J. Megna, A. Bahamonde, *Trends Chem.* **2025**, *7*, 637-639, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2025.08.003>.
 - [17] R. Sun, Y. Qin, D. G. Nocera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9527-9533, <https://doi.org/10.1002/anie.201916398>.
 - [18] Y. Kawamata, J. C. Vantourout, D. P. Hickey, P. Bai, L. Chen, Q. Hou, W. Qiao, K. Barman, M. A. Edwards, A. F. Garrido-Castro, J. N. deGruyter, H. Nakamura, K. Knouse, C. Qin, K. J. Clay, D. Bao, C. Li, J. T. Starr, C. Garcia-Irizarry, N. Sach, H. S. White, M. Neurock, S. D. Minter, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6392-6402, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01886>.
 - [19] C. Li, Y. Kawamata, H. Nakamura, J. C. Vantourout, Z. Liu, Q. Hou, D. Bao, J. T. Starr, J. Chen, M. Yan, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13088-13093, <https://doi.org/10.1002/anie.201707906>.
 - [20] D. A. Cagan, D. Bim, N. P. Kazmierczak, R. G. Hadt, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 9055-9076, <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02036>.
 - [21] K. J. Liang, O. R. Taylor, A. L. López, R. J. Woo, A. Bahamonde, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402524, <https://doi.org/10.1002/chem.202402524>.
 - [22] T. J. Raab, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 33991-34000, <https://doi.org/10.1021/jacs.5c11247>.
 - [23] R. D. Bradley, B. McManus, J. G. Yam, V. Carta, A. Bahamonde, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202310753, <https://doi.org/10.1002/anie.202310753>.
 - [24] L. E. Ehehalt, O. M. Beleh, I. C. Priest, J. M. Mouat, A. K. Olszewski, B. N. Ahern, A. R. Cruz, B. K. Chi, A. J. Castro, K. Kang, J. Wang, D. J. Weix, *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 13397-13569, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00524>.
 - [25] M. J. Goldfogel, L. Huang, D. J. Weix, en *Nickel Catalysis in Organic Synthesis: Methods and Reactions* (Eds.: S. Ogoshi) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2020**, 183-222, <https://doi.org/10.1002/9783527813827.ch9>.
 - [26] D. J. Weix, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1767-1775, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00057>.
 - [27] L.-M. Chen, S. E. Reisman, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 751-762, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00775>.
 - [28] W. Xu, T. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 1997-2011, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00309>.
 - [29] D. A. Cagan, Á. Péter, B. P. Vokits, M. Chan, P. S. Baran, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *148*, 677-691, <https://doi.org/10.1021/jacs.5c15506>.
 - [30] R. F. Turro, J. L. Wahlman, Z. J. Tong, X. Chen, M. Yang, E. P. Chen, X. Hong, R. G. Hadt, K. Houk, Y.-F. Yang, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 14705-14715, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02649>.
 - [31] H. Wang, P. Zheng, X. Wu, Y. Li, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3989-3997, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12424>.



Ana Bahamonde

Departamento de Química, Universidad de California Riverside, Riverside, EE. UU.

E-mail: ana.bahamonde@ucr.edu

ORCID: 0000-0002-7713-1901

Ana nació en Gijón y obtuvo su licenciatura en Química por la Universidad de Oviedo en 2012. Posteriormente, hizo la tesis doctoral en Tarragona en el Instituto de Investigación Química de Cataluña (IIQ) en el grupo de Paolo Melchiorre. Tras obtener el doctorado, se mudó a Estados Unidos para trabajar como investigadora postdoctoral en la Universidad de Utah (2017-2020) en el grupo de Matthew Sigman. Actualmente, es profesora en la Universidad de California Riverside, donde su grupo se centra en el estudio de reacciones catalizadas por níquel.