

## Químics catalans al món: Josep Cornellà Costa Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Alemanya)



Josep Cornellà Costa i el Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Alemanya).

### Trajectòria professional

**J**osep Cornellà (la Bisbal del Penedès) es va graduar en ciències químiques a la Universitat de Barcelona (UB) el 2007. Després dels estudis doctorals (Queen Mary University of London, Regne Unit) i dues estades postdoctorals (Institut Català d'Investigació Química –ICIQ– i The Scripps Research Institute, EUA), el 2017 va començar la seva carrera independent com a cap de grup al Max-Planck-Institut (MPI) für Kohlenforschung a Alemanya, on dirigeix el Laboratori de Catàlisi Sostenible. El doctor Cornellà estudia processos fonamentals de catàlisi per a poder desenvolupar mètodes més sostenibles i eficients en la síntesi de fàrmacs.

Un cop graduat amb el màster en química orgànica a la UB i motivat per viure experiències noves, es traslladà al Regne Unit per dur a terme els estudis de doctorat. Sota la direcció del professor Igor Larrosa (Queen Mary University of London), va estudiar processos de descarboxilació d'àcids benzoics amb sals de plata [1]. Els gairebé quatre anys de tesi doctoral van ser crucials perquè s'interessés pels metalls de transició: l'ús de catalitzadors en síntesi orgànica tenia un impacte enorme per a reduir el cost i incrementar l'eficiència dels processos industrials. Amb l'interès científic focalitzat en aquesta àrea

d'investigació, va obtenir una beca Marie Curie de la Unió Europea per a poder expandir els seus coneixements en l'àrea de la catàlisi homogènia i es va unir al grup del professor Rubén Martín a l'ICIQ. Allí va desenvolupar processos catalítics de níquel per a l'activació d'enllaços forts de C-O i la fixació de CO<sub>2</sub> a molècules orgàniques [2]. Els resultats de les investigacions van tenir bona acollida entre la comunitat científica, ja que contribuïen activament a la revalorització d'una molècula amb impactes seriosament negatius sobre l'atmosfera, com és el cas del CO<sub>2</sub>. El 2015, la Generalitat de Catalunya li atorgà la beca Beatriu de Pinós per continuar la seva formació a l'estranger, concretament, als Estats Units. Allí es va unir a un dels grups més potents en síntesi orgànica en l'àmbit mundial: el grup del professor Phil S. Baran a The Scripps Research Institute, Califòrnia. Influenciat pels forts lligams del professor Baran amb diferents indústries farmacèutiques, va aprendre que les metodologies que la indústria utilitzava per a poder sintetitzar fàrmacs havien de ser simples i robustes, a més de poder ser aplicades a qualsevol molècula que hom vulgui. Basant-se en aquests preceptes i en col·laboració amb Bristol Myers-Squibb (empresa farmacèutica americana), va desenvolupar una nova aproximació en l'àrea d'acoblament creuat: els èsters redox actius permeten la unió d'àcids carboxílics simples i una gran varietat de nucleòfils sota la catàlisi de níquel o ferro per a forjar enllaços carboni-carboni [3].

Després de l'etapa als Estats Units, el doctor Cornellà tenia molt clar que volia continuar desenvolupant mètodes nous de síntesi basats en processos catalítics. Per fer-ho, es va traslladar a l'MPI Kohlenforschung a Alemanya, una institució cen-

tenària que va descobrir processos catalítics tan importants com el procés Fischer-Tropsch (síntesi de gasolina a partir de CO i H<sub>2</sub>) i la polimerització d'etilè i propilè (professor Karl Ziegler, Premi Nobel de Química del 1963).

## Àrees de recerca i interès científic

El focus principal de la recerca del Laboratori de Catàlisi Sostenible a l'MPI Kohlenforschung és el desenvolupament de mètodes que siguin *ràpids, pràctics* i *eficients* per a la síntesi de compostos orgànics. Addicionalment a l'eficiència i la facilitat d'execució, el grup també està interessat a desenvolupar catalitzadors barats i abundants, i trobar reactivitat nova per tal d'implementar processos industrials sostenibles. El doctor Cornellà està convençut que investigacions en aquestes direccions tenen un potencial enorme que influenciarà diverses àrees de la ciència. Per a dur a terme aquestes fites, el grup està dividit en quatre línies de recerca en què estudiants de màster, d'intercanvi, de doctorat i de postdoctorat cada dia s'esforcen a descobrir i entendre processos químics nous.

### Decoració d'heterocicles

Els heterocicles són subestructures presents en una gran varietat de medicaments i fertilitzants i, en conseqüència, la seva modificació té un gran interès per a la indústria. El grup ha

aconseguit desenvolupar mètodes selectius i catalítics basats en sals de níquel per a la decoració d'aquestes estructures a través de l'activació d'enllaços que han estat tradicionalment considerats poc reactius i inerts [4] (figura 1).

### Disseny de reactius químics nous

Una altra àrea de recerca es basa en el desenvolupament de reactius químics nous per a l'activació d'enllaços carboni-nitrogen. Recentment, el grup ha desenvolupat una sal de pirilhi (Pyr<sub>4</sub>-BF<sub>4</sub>) que és capaç d'activar de manera selectiva grups amina, presents en una gran varietat de medicines i compostos químics [5] (figura 2).

### Catàlisi amb compostos de níquel en estats d'oxidació formalment negatius

Una altra àrea de recerca que el doctor Cornellà està explorant són els compostos de níquel en estats d'oxidació baixos i les seves aplicacions catalítiques. Inspirats en els treballs seminals dels professors K. Jonas i K. R. Pörschke als anys setanta a l'MPI Kohlenforschung, han descobert que aquests compostos es poden comportar com a catalitzadors per a la formació d'enllaços carboni-carboni en acoblaments creuats [6] (figura 3).

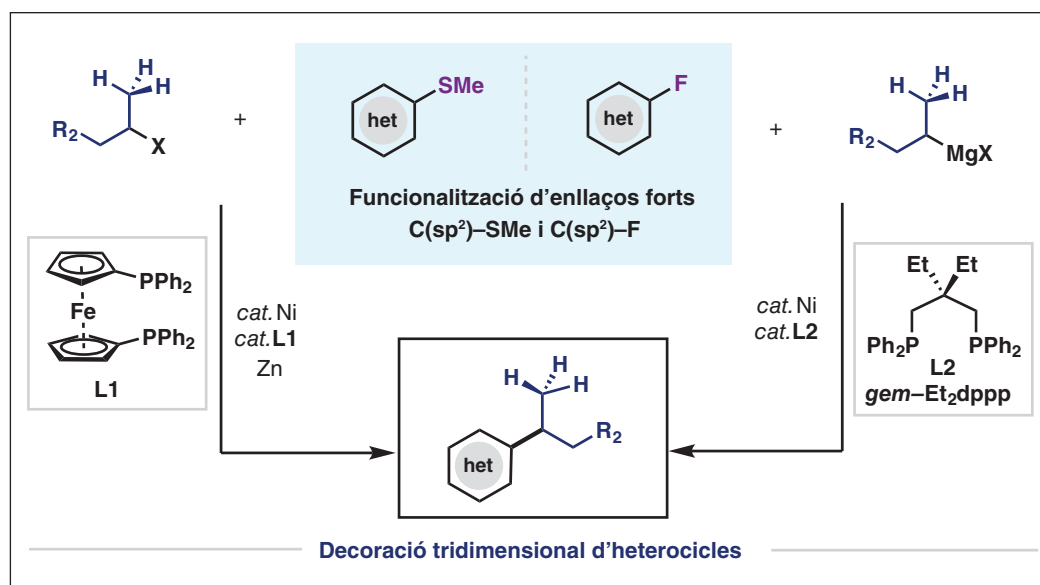


FIGURA 1. Decoració de cicles heteroaromàtics a partir de la catàlisi de níquel. Elaboració pròpia.

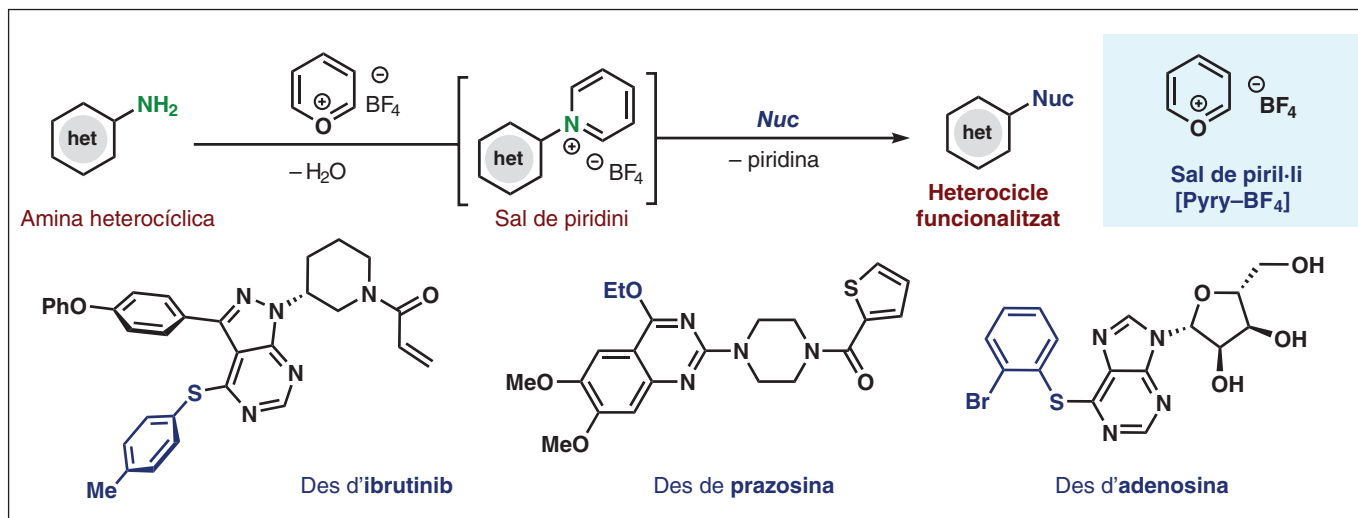


FIGURA 2. Activació d'amines heterocícliques mitjançant una sal de piril·li. Elaboració pròpia.

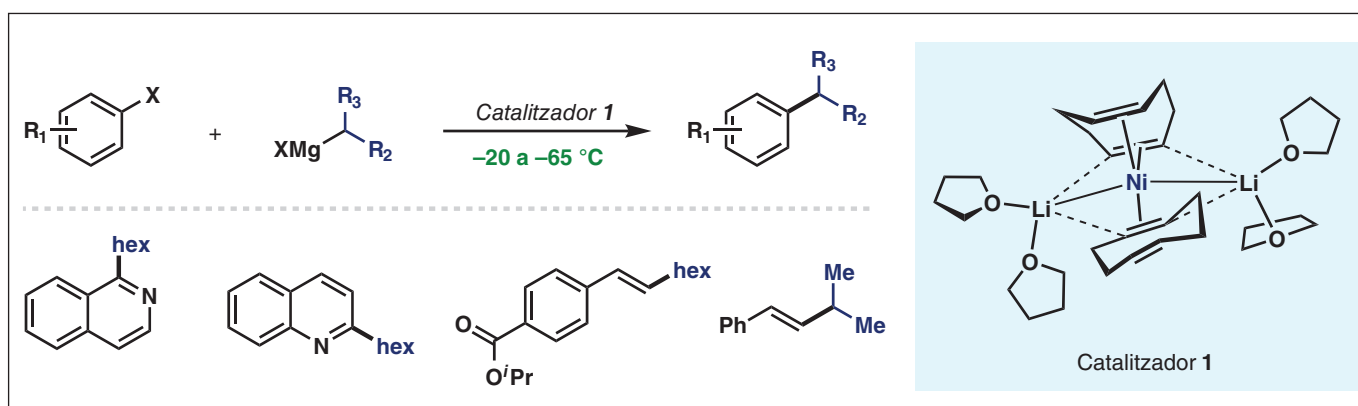


FIGURA 3. Complex de Ni-Li-olefina (formalment Ni(-II)) catalíticament actiu en acoblaments creuats de tipus Kumada-Corriu. Elaboració pròpia.

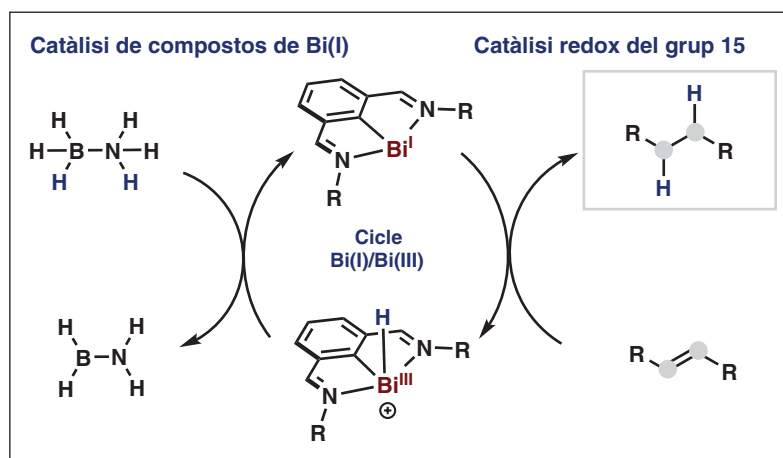


FIGURA 4. Transferència d'hidrogen catalitzada per complexos de Bi(I). Elaboració pròpia.

## Catàlisi de bismut

Una de les àrees de recerca més actives del grup del doctor Cornellà se centra en la catàlisi de bismut. El bismut és un element químic del grup 15 i representa l'últim element estable de la taula periòdica. Tradicionalment, aquest element ha estat a la reguarda pel que fa a aplicacions sintètiques, i les seves propietats redox han estat obviades. Motivats per aquesta desconexió, el grup del doctor Cornellà explora la manera de traslladar les propietats intrínseques dels metalls de transició cap a elements del grup principal; en aquest cas, el bismut. Recentment han aconseguit que un complex de bismut en estat d'oxidació +1 (Bi(I)) sigui capaç de catalitzar la transferència d'hidrogen des de  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  per a la reducció de compostos azo i nitro [7]. Aquesta reacció representa el primer exemple de catàlisi amb compostos de Bi(I) i posa la primera pedra per a poder desenvolupar processos catalítics redox basats en elements del grup principal (figura 4).

Resumint, les àrees d'interès del grup del doctor Cornellà són àmplies i cobreixen tant aspectes fonamentals de catàlisi com aplicacions sintètiques rellevants per a la indústria. El grup de recerca està dedicant els esforços a ampliar els coneixements en aquestes àrees i poder contribuir al desenvolupament sostenible de la química del futur.

## Referències i altres fonts

- [1] a) CORNELLÀ, J.; RIGHI, M.; LARROSA, I. «Carboxylic acids as traceless directing groups for formal *meta*-selective direct arylation». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011), p. 9429-9432. b) CORNELLÀ, J.; LARROSA, I. «Decarboxylative C-C bond forming transformations of (hetero)aromatic carboxylic acids». *Synthesis*, 44 (2012), p. 653-676.
- [2] a) CORNELLÀ, J.; GÓMEZ-BENGOA, E.; MARTÍN, R. «A combined experimental and theoretical study on the reductive cleavage of inert C-O bonds with silanes: ruling out a classical Ni(0)/Ni(II) catalytic couple and evidence for Ni(I) intermediates». *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013), p. 1997-2009; b) MORAGAS, T.; CORNELLÀ, J.; MARTÍN, R. «Ligand-controlled regiodivergent Ni-catalyzed reductive carboxylation of allyl esters with  $\text{CO}_2$ ». *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), p. 17702-17705.
- [3] a) CORNELLÀ, J.; EDWARDS, J.; QIN, T.; KAWAMURA, S.; WANG, J.; PAN, C.-M.; GIANATASSIO, R.; SCHMIDT, M.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. «Practical Ni-catalyzed aryl-alkyl cross-coupling of secondary redox-active esters». *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016), p. 2174-2177; b) QIN, T.; CORNELLÀ, J.; LI, C.; MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; KAWAMURA, S.; MAXWELL, B. D.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. «A general alkyl-alkyl cross-coupling enabled by redox-active esters and alkylzinc reagents». *Science*, 352 (2016), p. 801-805.
- [4] O'NEILL, M. J.; RIESEBECK, T.; CORNELLÀ, J. «Thorpe-Ingold effect in branch-selective alkylation of unactivated aryl fluorides». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), p. 9103-9107; b) MA, Y.; CAMMARATA, J.; CORNELLÀ, J. «Ni-catalyzed reductive Liebeskind-Srogl alkylation of heterocycles». *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (2019), p. 1918-1922.
- [5] MOSER, D.; DUAN, Y.; WANG, F.; MA, Y.; O'NEILL, M. J.; CORNELLÀ, J. «Selective functionalization of aminoheterocycles by a pyrylium salt». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), p. 11035-11039.
- [6] NATTMAN, L.; LUTZ, S.; ORTSACK, P.; GODDARD, R.; CORNELLÀ, J. «A highly reduced Ni-Li-olefin complex for catalytic Kumada-Corriu cross-coupling». *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018), p. 13628-13633.
- [7] WANG, F.; PLANAS, O.; CORNELLÀ, J. «Bi(I)-catalyzed transfer hydrogenation with ammonia borane». *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (2019), p. 4235-4240.