

# Químics catalans al món: Alicia Casitas Montero

Universitat Philipps de Marburg (Alemanya)



Alicia Casitas Montero i la Universitat Philipps de Marburg. Fotografies cedides per Alicia Casitas Montero.

## Trajectòria científica i professional

**A**licia Casitas Montero (Girona, 1985) es va llicenciar en ciències químiques a la Universitat de Girona (UdG) el 2007. Després d'obtenir el títol de doctora el 2012 a la mateixa universitat i de realitzar dues estades postdoctorals (al Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Alemanya, i a l'Institut Català d'Investigació Química, Tarragona), el 2018 va iniciar la seva carrera professional com a cap de grup de recerca a la UdG. Un any després es va traslladar a Alemanya per continuar la seva carrera com a professora de química orgànica a la Universitat Philipps de Marburg, on es troba actualment. A part de gestionar el seu propi grup de recerca, està implicada en la docència de química orgànica, impartida en alemany en l'àmbit de la carrera i en anglès en l'àmbit del màster.

### Període predoctoral

Durant els seus estudis doctorals a la UdG es va centrar a explorar la química organometàl·lica dels compostos de coure en estats d'oxidació alts, sota la supervisió dels professors Xavi

Ribas i Miquel Costas. En concret, va estudiar la síntesi i la reactivitat dels complexos aril-coure(III)-halur, els quals són sistemes rellevants per a entendre les reaccions d'acoblament creuat catalitzades per coure (figura 1) [1]. Durant aquest període també va realitzar dues estades científiques de tres mesos cadascuna a la Universitat de Wisconsin a Madison (Estats Units), el 2009, i a la Universitat de Cambridge (Regne Unit), el 2011. Aquestes estades a l'estranger li van permetre treballar en diferents laboratoris, conèixer experts d'altres àrees de recerca, aprendre diverses maneres de solucionar problemes científics i comprendre noves cultures.

### Període postdoctoral

Un cop doctorada, va decidir endinsar-se a explorar la química d'un altre metall de la primera sèrie de transició, el ferro. Per aquest motiu, el 2013 es va traslladar a Mülheim an der Ruhr (Alemanya) per unir-se al grup d'investigació del professor Alois Fürstner al Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, amb el finançament d'una beca de la Fundació Ramón Areces. En concret, el seu projecte es va centrar a estudiar complexos de ferro en estat d'oxidació zero, i investigar-ne la rellevància en processos d'activació d'enllaços C-H i acoblament creuat (figura 2) [2]. D'una manera paral·lela, també va treballar en la síntesi de complexos organometàl·lics de ferro en què el metall es troba en estat d'oxidació +4 [3]. Aquests complexos són difícils d'aïllar i de caracteritzar i, per tant, el nombre d'exemples que se'n coneixen és limitat.

Correspondència: Alicia Casitas Montero  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4. 35032 Marburg (Hessen, Alemanya)  
Tel.: +49 6421 28 25601  
A/e: [casitasm@chemie.uni-marburg.de](mailto:casitasm@chemie.uni-marburg.de)

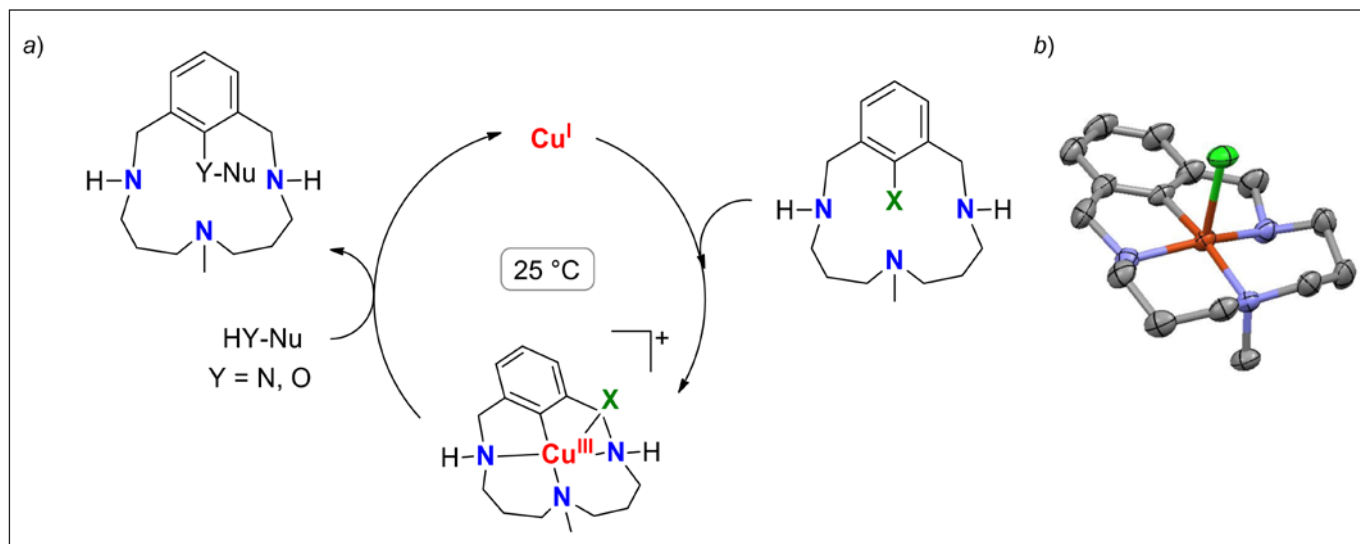


FIGURA 1. a) Cicle catalític Cu/Cu<sup>III</sup> proposat per a reaccions de formació d'enllaç C–heteroàtom en un sistema model. b) Estructura de raigs X del complex aril–Cu<sup>III</sup>–clorur estabilitzat en un lligand macrocíclic que conté amines. Elaboració pròpia.

El 2016 va tornar a Catalunya amb una beca del programa «Juan de la Cierva – Incorporación» per treballar a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ, Tarragona). Juntament amb el professor Julio Lloret-Fillol, va desenvolupar processos fotocatalítics que utilitzen la llum visible com a font d'energia i catalitzadors basats en metalls abundants (cobalt, níquel i coure) [4]. En concret, la combinació de les propietats catalítiques de dos complexos de coordinació a la vegada permet el desenvolupament de les reaccions: un complex de coure absorbeix la llum visible i un altre de cobalt o níquel reacciona amb el substrat orgànic per a formar el producte desitjat. El primer projecte en el qual es va implicar estava enfocat a la reducció d'enllaços C=O de cetones i d'enllaços C=C d'alquens a través d'hidrurs metàl·lics (Co–H o Ni–H) com a compostos intermedis de reacció catalítica [5]. En aquest cas, la introducció d'un cicle catalític fotoredox permet utilitzar aigua i una molècula donadora d'electrons per a formar els hidrurs de cobalt o níquel

sota irradiació de llum visible. En el segon projecte, va desenvolupar una metodologia sintètica fotocatalítica per a formar carbocicles a través de l'activació d'enllaços forts carboni–clor en clorurs d'alquil que contenen enllaços dobles [6].

### *Etapa com a investigadora principal*

El 2018 va aconseguir una beca Junior Leader de la Fundació "la Caixa" que li va donar l'oportunitat de començar el seu propi grup de recerca a la UdG. Tot i així, un any després, va tornar a marxar a Alemanya ja que va guanyar una plaça com a professora al Departament de Química de la Universitat Philipps de Marburg. Aquesta universitat de l'estat de Hessen té una llarga tradició en química, i noms com Wittig, Meerwein i Hückel es troben entre la llista d'antics professors del seu Departament de Química que han guanyat el Premi Nobel de Química. Actualment,

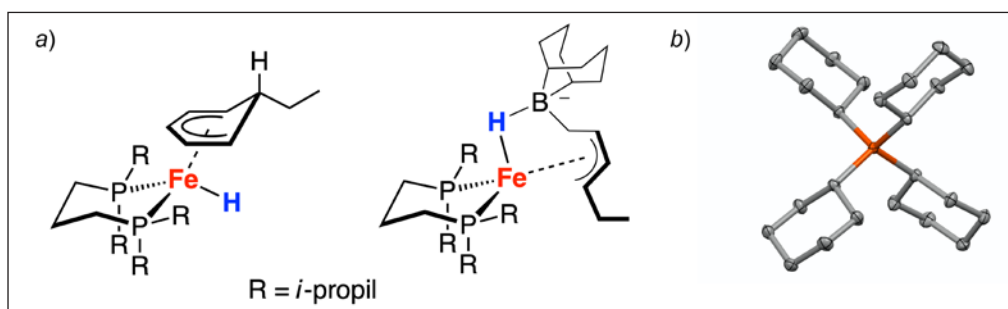


FIGURA 2. a) Complexos de ferro organometàl·lics preparats a través d'addició oxidant C–H al·lílica. b) Estructura de raigs X del complex tetraalquílic de Fe(IV), Fe(ciclohexil)<sub>4</sub>. Elaboració pròpia.

els projectes del seu grup de recerca se centren a desenvolupar nous processos sintètics catalítics i sostenibles utilitzant com a catalitzadors metalls de transició abundants de la primera sèrie de transició (com el ferro, el cobalt i el níquel). A més a més, s'interessen en l'estudi dels mecanismes de reacció dels processos desenvolupats al laboratori per tal de comprendre'ls amb detall i millorar-ne l'eficiència i la robustesa. Això sovint comporta fer servir diverses tècniques analítiques i espectroscòpiques per a caracteritzar compostos que són difícils de capturar a causa de la inestabilitat i l'alta reactivitat que tenen.

### Catàlisi amb cobalt

Dins del grup de la doctora Casitas, hi ha una àrea de recerca que inclou l'estudi de complexos de coordinació de cobalt en estats d'oxidació baixos i les seves aplicacions catalítiques. Concretament, desenvolupen catalitzadors de cobalt(I) que contenen lligands comercials de tipus fosfina i els exploren en reaccions de substitució al·liliques nucleòfiles, cicloadicions entre dobles i triples enllaços carboni-carboni o funcionalització d'enllaços C-H, entre d'altres.

### Complexos organometàl·lics de ferro en estats d'oxidació alts

Una altra línia d'investigació del grup és la síntesi de complexos de ferro en estats d'oxidació alts per a estudiar-ne la reactivitat en reaccions de formació d'enllaç carboni-carboni

i carboni-heteroàtom. Els complexos de ferro d'alta valència (en estats d'oxidació +4 i +5) es postulen com a compostos intermedis de reacció en diversos processos biològics rellevants en metalloenzims de ferro. Tot i que es coneixen complexos de ferro en estats d'oxidació alts, són difícils de sintetitzar al laboratori a causa de la seva reactivitat elevada. En particular, la síntesi i l'estabilització de complexos de ferro organometàl·lics que contenen un enllaç ferro-carboni són especialment difícils. Per a aconseguir-ho cal treballar a una temperatura baixa (per sota de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i evitar traces d'oxigen i aigua durant la síntesi i la manipulació d'aquestes espècies organometàl·liques.

La primera publicació del grup en aquesta àrea de recerca s'ha centrat en l'estudi de la reactivitat de complexos de Fe(II) amb reactius de iode(III) que contenen cianur (figura 3) [7]. Aquest estudi mostra que els reactius cíclics de iode(III) ciano-3,3-dimetil-1,2-benziodoxole (CDBX) i cianobenziodoxolone (CBX) es comporten com a oxidants a un electró que alhora transfereixen el grup cianur quan reaccionen amb el complex de ferro(II) i formen el complex de ferro(III) cianur corresponent. Amb un segon equivalent del reactiu de iode(III) més oxidant, el CBX, s'aconsegueix sintetitzar el complex de ferro(IV) cianur. Aquesta estratègia sintètica ha permès obtenir material cristal·lí per a poder caracteritzar aquests complexos de ferro per difracció de raigs X. Cal destacar que abans de la publicació d'aquest estudi no hi havia estructures cristal·lines de complexos del seu tipus.

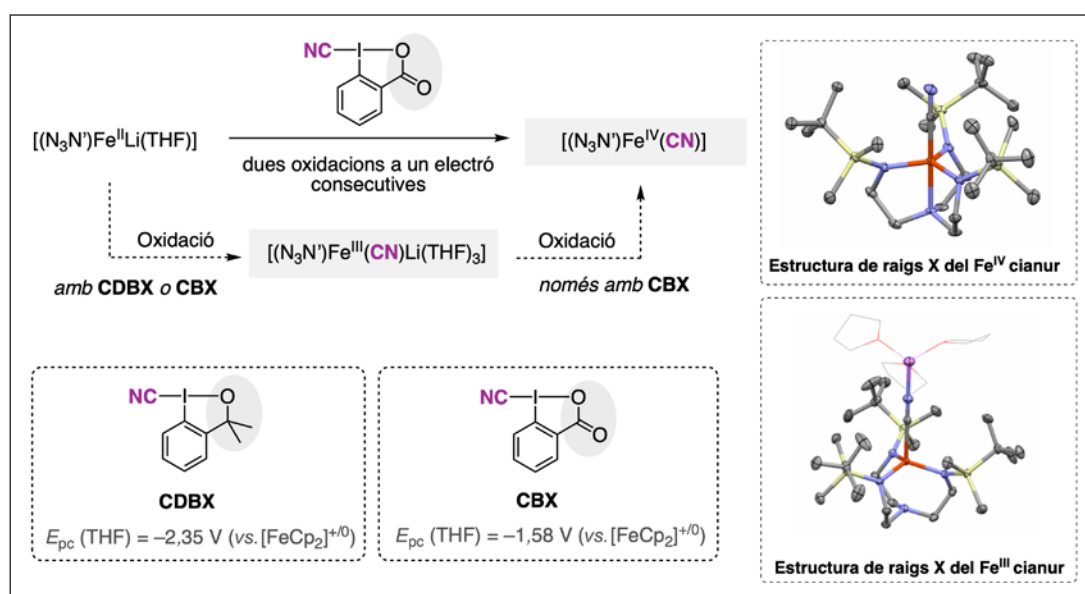


FIGURA 3. Reactivitat d'un complex de Fe<sup>II</sup> amb reactius cíclics de iode<sup>III</sup> que contenen cianur per a formar complexos de Fe<sup>III</sup> cianur i Fe<sup>IV</sup> cianur. CDBX = ciano-3,3-dimetil-1,2-benziodoxole; CBX = cianobenziodoxolone, i  $E_{pc}$  = potencial de reducció. Elaboració pròpia.

## Referències

- [1] a) CASITAS, A.; RIBAS, X. «The role of organometallic copper(III) complexes in homogeneous catalysis». *Chem. Sci.*, 4 (2013), p. 2301-2318; b) CASITAS, A.; CANTA, M.; SOLÀ, M.; COSTAS, M.; RIBAS, X. «Nucleophilic aryl fluorination and aryl halide exchange mediated by a Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>III</sup> catalytic cycle». *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011), p. 19386-19392; c) KING, A. E.; HUFFMAN, L. M.; CASITAS, A.; COSTAS, M.; RIBAS, X.; STAHL, S. S. «Copper-catalyzed aerobic oxidative functionalization of an arene C-H bond: Evidence for an aryl-copper(III) intermediate». *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), p. 12068-12073; d) CASITAS, A.; KING, A. E.; PARELLA, T.; COSTAS, M.; STAHL, S. S.; RIBAS, X. «Direct observation of Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>III</sup> redox steps relevant to Ullmann-type coupling reactions». *Chem. Sci.*, 1 (2010), p. 326-330.
- [2] a) CASITAS, A.; KRAUSE, H.; GODDARD, R.; FÜRSTNER, A. «Elementary steps of iron catalysis: Exploring the links between iron alkyl and iron olefin complexes for their relevance in C-H activation and C-C bond formation». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015), p. 1521-1526; b) CASITAS, A.; KRAUSE, H.; LUTZ, S.; GODDARD, R.; BILL, E.; FÜRSTNER, A. «Ligand exchange on and allylic C-H activation by iron(0) fragments:  $\pi$ -complexes, allyliron species, and metallacycles». *Organometallics*, 37 (2018), p. 729-739.
- [3] CASITAS, A.; REES, J. A.; GODDARD, R.; BILL, E.; DEBEER, S.; FÜRSTNER, A. «Two exceptional homoleptic iron(IV) tetraalkyl complexes». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), p. 10108-10113.
- [4] CLAROS, M.; CASITAS, A.; LLORET-FILLOL, J. «Visible-light reductive cyclization of nonactivated alkyl chlorides». *Synlett*, 30 (2019), p. 1496-1507.
- [5] a) CALL, A.; CASADEVALL, C.; ACUÑA-PARÉS, F.; CASITAS, A.; LLORET-FILLOL, J. «Dual cobalt-copper light-driven catalytic reduction of aldehydes and aromatic ketones in aqueous media». *J. Chem. Sci.*, 8 (2017), p. 4739-4749; b) CASADEVALL, C.; PASCUAL, D.; ARAGÓN, J.; CALL, A.; CASITAS, A.; CASADEMONT-REIG, I.; LLORET-FILLOL, J. «Light-driven reduction of aromatic olefins in aqueous media catalysed by aminopyridine cobalt complexes». *Chem. Sci.*, 13 (2022), p. 4270-4282.
- [6] CLAROS, M.; UNGEHEUER, F.; FRANCO, F.; MARTÍN-DIACONESCU, V.; CASITAS, A.; LLORET-FILLOL, J. «Reductive cyclization of unactivated alkyl chlorides with tethered alkenes under visible-light photoredox catalysis». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019), p. 4869-4874.
- [7] SOUILAH, C.; JANNUZI, S. A. V.; DEMIRBAS, D.; IVLEV, S.; SWART, M.; DEBEER, S.; CASITAS, A. «Synthesis of Fe<sup>III</sup> and Fe<sup>IV</sup> cyanide complexes using hypervalent iodine reagents as cyano-transfer one-electron oxidants». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61 (2022), p. e202201699.