

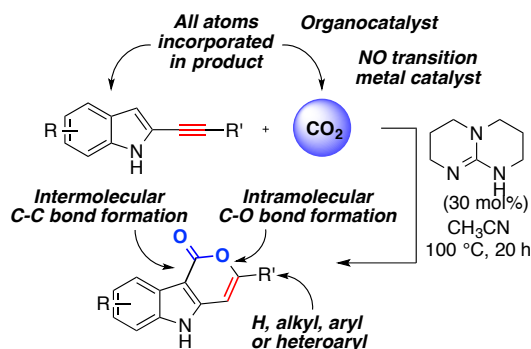
Carbon Dioxide Activation Center 2015 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center (CADIAC) blev etableret i 2015 af Troels Skrydstrup og Kim Daasbjerg, i samarbejde med to fremragende internationale grupper ledet af henholdsvis Melanie Sanford i USA og Matthias Beller i Tyskland. Desuden omfatter centeret tre yngre forskere: Nina Lock, Anders T. Lindhardt og Joseph Iruthayaraj, som alle er adjunker og involveret i forskningsaktiviteterne. Centerets mål er at udforske nye metoder til at aktivere kuldioxid, og dermed skabe en smart og bæredygtig løsning til udnyttelse af dette molekyle som et værdifuldt kemikalie til den kemiske industri. Her beskrives højdepunkterne for CADIAC i 2015 og starten af 2016

Organocatalyseret omdannelse af CO₂

CADIAC forskere rapporterede i *Angewandte Chemie International Edition* om muligheden for at udnytte specifikke organobaser til at fremme en atypisk [4+2] cykloaddition mellem CO₂ og 2-alkynyl indoler. Det bemærkelsesværdige ved denne reaktion er, at den tillader en simultan dannelse af kulstof-kulstof og kulstof-ilt bindinger (Figur 1). Indolskelettet som fremstilles ved denne reaktion repræsenterer en vigtig strukturel bestanddel i en række naturstoffer og lægemidler, som udviser en stor variation af biologiske aktiviteter. Derfor vil denne enkle kemiske transformation som genererer tricykliske indolderivater i et simpelt og mildt kemisk trin ved hjælp af en billig organokatalysator, have interesse for de syntesechemikere der arbejder med funktionalisering af indol ringsystemet. En række aromatiske, heteroaromatiske og alifatiske 2-alkyl-indoler viste sig at være kompetente substrater for denne reaktion.



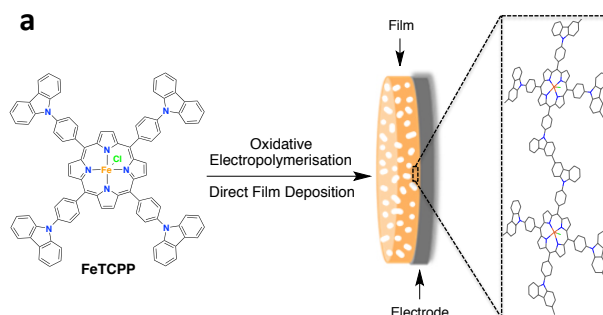
Figur 1: Den atypiske [4+2] cykloaddition mellem CO₂ og en 2-alkyl indol, som er fremmet af en organobase.

Immobilisering af CO₂-reducerende katalysatorer

Forskere fra CADIAC har for nyligt publiceret et studie i *Chemical Communications*, hvor der præsenteres en simpel strategi til immobilisering af jern-porphyrin katalysatorer, i et carbondioxid absorberende materiale med mikroporøs struktur (Figur 2). Dette opnås ved at udføre en oxidativ elektropolymerisering af de carbazole substituenten, som er linket kemisk til selve katalysatoren på glassy carbon eller indiumtinoxide elektroder. Jern-porphyrinerne har her en dobbeltfunktion, hvor de både fungerer som elektrokatalysator, og som mediator for elektronoverførsels-processerne i polymerfilmen. Denne procedure rummer dermed stort potentiale for immobiliseringen af molekylære katalysatorer i porøse materialer med høj kapacitet for optagelse af CO₂.

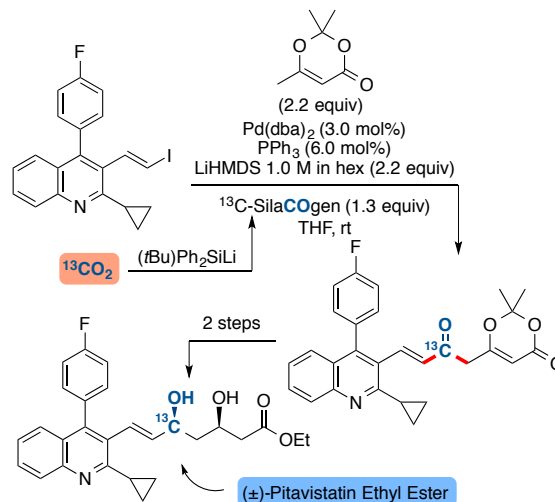
Konvertering af CO₂ til farmaceutiske forbindelser.

CADIAC forskere har udviklet en ny strategi for at udnytte kulmonooxid der er fremstillet fra CO₂, og benytte denne gas til fremstilling af en klasse HMG-CoA reduktase-inhibitor læge-



Figur 2: Illustration af film dannelse vha oxidativ elektropolymerisering af jern-porphyrin katalysatoren, FeTCPP.

midler, de såkaldte statiner. Resultatet er blevet publiceret i *Journal of American Chemical Society*, og viser for første gang en palladium (0)-medieret karbonyleringsreaktion med en ny klasse af nucleofiler, der er repræsenteret ved vinylogus enolater (Figur 3). Det særligt interessante ved denne syntetiske fremgangsmåde er muligheden for tilpasning af kulstof isotopmærkning, som illustreret i syntesen af en kulstof-13-mærket version af det kommercielt tilgængelige lægemiddel, pitavastatin.



Figur 3: Syntese af isotop-mærket pitavastatin med ¹³CO₂.

References

- [1] Z. Xin, C. Lescot, S. D. Friis, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, "Organocatalyzed CO₂ Trapping Using Alkynyl Indoles" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6862.
- [2] X. Hu, Z. Salmi, M. Lillethorp, E. B. Pedersen, M. Robert, S.U. Pedersen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, "Controlled electropolymerisation of a carbazole-functionalised iron porphyrin electrocatalyst for CO₂ reduction" *Chem. Commun.*, Manuscript accepted for publication.
- [3] I. S. Makarov, T. Kuwahara, X. Jusseau, I. Ryu, A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup "Palladium-Catalyzed Carbonylative Couplings of Vinylogous Enolates: Application to Statin Structures" *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14043–14046.