

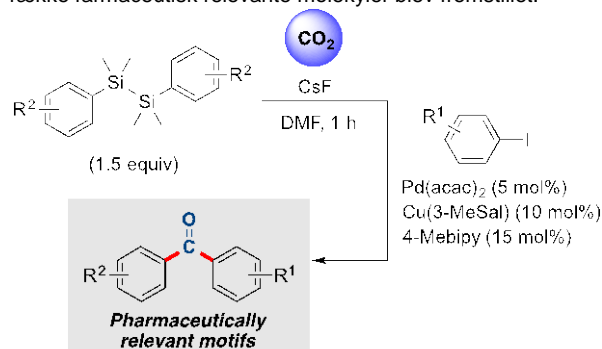
Carbon Dioxide Activation Center 2016 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center 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 involveret i forskningsaktiviteterne. Centerets mål er at udforske nye metoder til at aktivere kuldioxid, og dermed skabe en bæredygtig løsning til udnyttelse af dette molekyle som et værdifuldt kemikalie til industrien. Her beskrives højdepunkterne for CADIAC i 2016 og starten af 2017

Kooperativ redox aktivering til omdannelse af carbon dioxide

I en nylig undersøgelse som er rapporteret i *Nature Communications*, har CADIAC forskere påvist en hidtil ukendt fremgangsmåde til aktivering af CO₂. I mange år har den kemiske industri stået overfor udfordringen med at udvikle katalytiske metoder som kan omdanne CO₂ til nyttige kemikalier, og reducere mængden af affaldsprodukter. Alternativt kan affaldsproduktet bruges i efterfølgende reaktioner. Dette er netop den tilgang som CADIAC har brugt, hvorved reduktionen af CO₂ til CO ved hjælp af diaryldisilaner, genererer kulilte og en diaryldisiloxan (figur 1). Disse to forbindelser kan herefter indgå aktivt i en palladium-katalyseret karbonylativ Hiyami-Danmark kobling, som kan bruges til syntese af en vifte af forskellige farmaceutisk relevante diarylketoner. Disilan-reagenset tjener således ikke kun som den ilt abstraherende agent fra CO₂. Det siliciumholdige "spild" produkt der produceres ved ilt indsættelse i Si-Si bindingen, deltager efterfølgende i transmetalliseringsstrinnet i den karbonylative kobling. Dette koncept med samarbejdende redox aktiveringer kan derfor åbne op for helt nye muligheder til omdannelsen af CO₂. En række farmaceutisk relevante molekyler blev fremstillet.

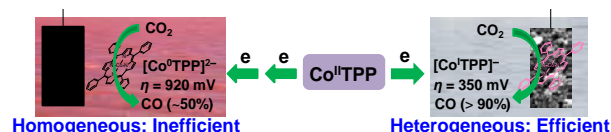


Figur 1: Demonstration af samarbejdende redox aktiveringsreaktion mellem CO₂ og disilane til syntese af diarylketones.

Homogene vs heterogene katalysatorer til CO₂ reduktion.

Forskere fra CADIAC var i stand til at demonstrere en bemærkelsesværdig forbedret katalytisk aktivitet i omdannelsen af kuldioxid til kulilte, når en homogen kobolt elektrokatalysator blev immobiliseret på kulstof-nanorør eller lignende kulstof-baserede materialer (figur 2). Publikationen i *Angewandte Chemie International Edition* viser at analyse af en homogen katalysator alene ikke er tilstrækkeligt til at kunne vurdere potentialet af disse metal-komplekser, som effektive katalysatorer til reduktion af CO₂. I dette arbejde præsenteres en let tilgængelig metode til heterogenisering af molekylære katalysatorer. Med denne let tilgængelige metode præsenteret i dette arbejde, er det nu let at screene, vurdere og sammenligne molekylære katalysatorer under heterogene betingelser. Anerkendelse af de distinkte forskelle i ydeevne ved homogent og heterogent baserede katalysatorer til CO₂ reduktion, kan føre til en omfattende revurdering af

molekylære katalysatorer, som hidtil kun har været evalueret under homogene betingelser.



Figur 2: Illustration af den forhøjede katalytiske aktivitet i en kobolt porphyrin katalysator, Co^{II} TPP, efter immobilisering på karbonmateriale.

Elektrokemisk konvertering af CO₂ til CO

Et af de mest markante bidrag fra CADIAC er den seneste indsendelse af et manuskript, som rapporterer om et operationelt enkelt og billigt elektrokemisk set-up til produktion af CO fra CO₂ ved hjælp af en jern tetraphenylporphyrin, som er en kommercielt tilgængelig molekylær katalysator. Særligt værdifuld er tilpasningen til palladium katalyserede karbonyleringsreaktioner for karbon-karbon og karbon-heteroatom bindingsdannelse i syntesen af farmaceutisk relaterede molekyler. Endvidere blev genanvendeligheden af det elektrokemiske system demonstreret, sammen med muligheden for at udnytte atmosfærisk luft i syntese. Dette arbejde bidrager pænt til et af CADIACs overordnede mål: at udvikle levedygtigt og effektivt udstyr til konvertering af CO₂ til værdifulde forbindelser, som kan være nyttige teknologier i fremtidige missioner til andre planeter.

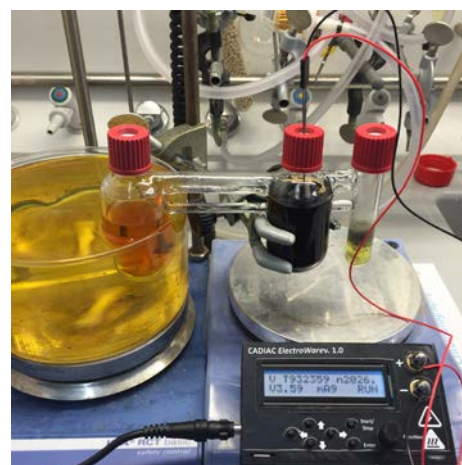


Figure 3: Udstyr designet til elektrokemisk omdannelse af atmosfærisk CO₂ til methylcobalamin, et antidepressivt lægemiddel.

References

- [1] Z. Lian, D. U. Nielsen, A. T. Lindhardt, K. Daasbjerg and T. Skrydstrup, "Cooperative redox activation for carbon dioxide conversion" *Nat. Commun.* **2016**, 7, Article number 13782.
- [2] X.-M. Hu, M. H. Rønne, S. U. Pedersen, T. Skrydstrup and K. Daasbjerg, "Enhanced Catalytic Activity of Immobilized Cobalt Porphyrin versus Homogeneous System for CO₂ Electroreduction" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, manuscript provisionally accepted. Manuscript accepted for publication.
- [3] M. T. Jensen, M. H. Rønne, A. K. Ravn, R. W. Juhl, D. U. Nielsen, X.-M. Hu, K. Daasbjerg and T. Skrydstrup, "Scalable carbon dioxide electroreduction coupled to carbonylation chemistry", Submitted for publication.