

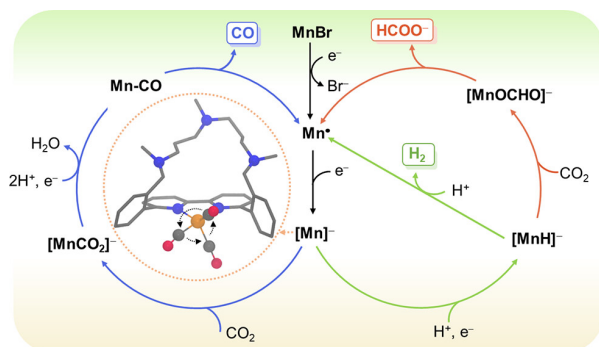
Carbon Dioxide Activation Center 2023 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center (CADIAC) blev etableret i 2015 ved Aarhus Universitet. Centeret, som omfatter tre lokale forskningsgrupper, ledes af Prof. Troels Skrydstrup. CADIAC omfatter ydermere en af de mest førende forskningsgrupper inden for katalyse i Europa placeret ved Leibniz Institut for Katalyse i Rostock. De overordnede mål for forskningscenteret kan inddeles i to: 1) at identificere nye katalytiske teknologier til omdannelse af kuldioxid til kemikalier af høj værdi og industriel betydning, og 2) at udvikle nye strategier inden for karbon isotop mærkning, specifikt instrueret til lægemiddelsudviklings programmer. Højdepunkterne af det publicerede arbejde i CADIAC fra år 2022 og starten af 2023 er beskrevet nedenfor. Som i de foregående år af centerets eksistens, har CADIAC igen i år en fremragende publikationsliste, med artikler udgivet i *JACS Au*, *Angewandte Chemie International Edition*, *ACS Catalysis*, *Nature Communications* og *Nature Synthesis*, der alle repræsenterer nogle af de top placerede videnskabelige tidsskrifter inden for kemi. (Se diskussion på side 2 af rapporten). CADIAC har også banet vejen for etableringen af et nyt center for omdannelse og fangst af CO₂, finansieret af Novo Nordisk Fonden i begyndelsen af 2022. Sådanne parallelle forskningsaktiviteter giver substansiell støtte til vores CADIAC aktiviteter til udviklingen af vigtige løsninger for etableringen af et bæredygtigt samfund.

Leg med produktselektivitet i mangan elektrokatalysator til CO₂ omdannelse

Til dato, har manganbaserede bipyridin komplekser som elektrokatalysatorer vist sig at have de mest interessante egenskaber inden for CO₂ reduktion. CADIAC forskere ved Aarhus Universitet har i samarbejde med kemikere fra Oslo Universitet fornyeligt publiceret arbejde i *ACS Catalysis* omhandlende skift i produktselektiviteten i elektroomdannelsen af CO₂ til enten kulilte eller myresyre til dannelsen af brint. Dette skift blev observeret når de to ender af det aminindeholdende vedhæng på bipyridin liganden var bundet op som en makrocycel. Studiet inkluderede både syntese, elektrokemiske undersøgelser og DFT beregninger for at kunne forstå den kemi der blev observeret. Disse resultater afslører hvordan produktselektivitet kan blive moduleret af ligand design i Mn-baserede katalysatorer og samtidig sørger atomistiske detaljer for udviklingen af et komplet selektivt system.

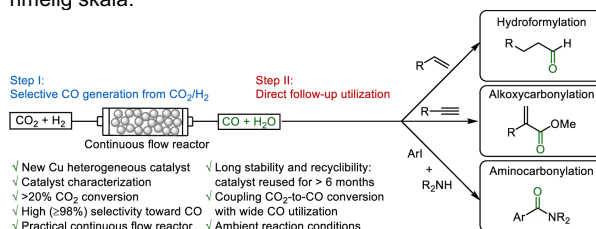


Figur 1: Katalytisk cyklus der forklarer produktselektiviteten af manganbaserede bipyridin komplekser med låste aminer.

Katalytiske karbonylinger med kuldioxid

Et hold af CADIAC kemikere i Rostock har i *Nature Communications* rapporteret en interessant to-trins kaskade proces indeholdende en kemisk reduktion af CO₂ til kulilte, der så direkte anvendes til vigtige industrielle kemiske transformationer. En ny heterogen kobber 10Cu@SiO₂-PHM katalysator viste sig at have høj selektivitet (>98%) og anstændig omdannelse (27%) i dannelsen af CO fra reduktionen af CO₂ med H₂. Den genererede CO blev udnyttet direkte, uden yderligere oprensning, i flere industrielle karbonylerings reaktioner, inklusiv hydroformylring, alkoxykarbonylering og aminokarbonylering. Især bemærkelsesværdigt kunne en variation af aldehyder,

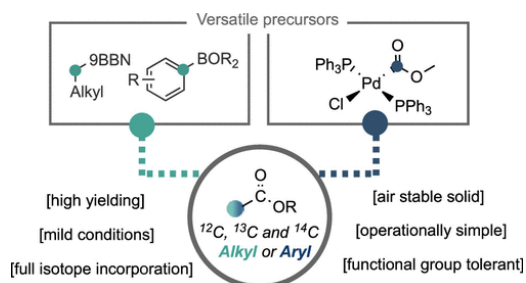
(umættede) estere og amider dannes med høje udbytter og kemo-/regioselektiviteter ved lave temperaturer og under omgivende tryk. Denne tilgang er interessant i forhold til den kontinuerlige syntese til dannelsen af byggesten fra CO₂ på en rimelig skala.



Figur 2: Selektiv Cu-katalyseret dannelse af kulilte fra CO₂ og opfølgende anvendelse i karbonylerings reaktioner.

Hurtig adgang til kulstofisotopmærkede alkyl- og arylkarboxylater ved anvendelse af organometaliske komplekser

I samarbejde med forskere fra AstraZeneca i Göteborg, Sverige har CADIAC kemikere ved Aarhus Universitet publiceret en metode i *JACS Au* til syntesen af kulstof-13 og kulstof-14 mærkede alkyl- og arylkarboxylater. Dette blev opnået ved kombinationen af forskellige aryl- og alkyloborsyrer sammen med et letligængeligt og luftstabil palladium karboxylat kompleks, hvor oprindelsen af isotopmærkningen kommer fra CO₂. Metoden er karakteriseret ved dens operationelle enkelthed, milde betingelser og brede substratomfang der inkluderer farmaceutiskrelevante forbindelser. Proceduren blev yderligere udvidet til en kulstofisotop udskiftningsstrategi der involverer en dekarboxylativ boryleringsreaktion direkte fra karboxylsyrer. Denne udvidelse giver adgang til kulstofisotopmærkede forbindelser i kun tre trin direkte fra de umærkede lægemidler. Disse resultater kan have implikationer i lægemiddeludviklingsprogrammer, hvor det er ideelt at installere en isotopmærkning så sent som muligt i syntesen.



Figur 3: Anvendelse af palladacarboxylater som en karbonyleringskilde til kulstofisotopmærkning med arylborsyrer.

Referencer

- [1] Hong, W.; Luthra, M.; Jakobsen, J. B.; Madsen, M. R.; Castro, A. C.; Hammershøj, H. C. D.; Pedersen, S. U.; Balcells, D.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K.; Nova, A. Exploring the Parameters Controlling Product Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction in Competition with Hydrogen Evolution Employing Manganese Bipyridine Complexes. *ACS Catal.* **2023**, doi:10.1021/acscatal.2c05951.
- [2] Sang, R.; Hu, Y.; Razzaq, R.; Mollaert, G.; Atia, H.; Bentrup, U.; Sharif, M.; Neumann, H.; Junge, H.; Jackstell, R.; Maes, B. U. W.; Beller, M. A practical concept for catalytic carbonylations using carbon dioxide. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, article no. 4432.
- [3] Ton, S. J.; Ravn, A. K.; Hoffmann, D. V.; Day, C. S.; Kingston, L.; Elmore, C. S.; Skrydstrup, T. Rapid Access to Carbon-Isotope-Labeled Alkyl and Aryl Carboxylates Applying Palladacarboxylates. *JACS Au* **2023**, doi:10.1021/jacsau.2c00708.