

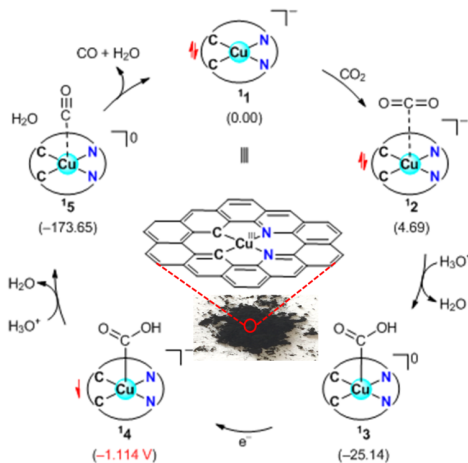
Carbon Dioxide Activation Center 2018 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center (CADIAC) blev etableret i 2015 af professor Troels Skrydstrup og professor Kim Daasbjerg på Aarhus Universitet i samarbejde med to fremragende internationale grupper ledet af professor Melanie Sanford fra University of Michigan i USA og professor Matthias Beller fra Leibniz-Institut für Katalyse i Tyskland. Desuden omfatter centeret to yngre forskere: Lektor Nina Lock og Lektor Anders T. Lindhardt, som begge 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. Herunder beskrives højdepunkterne af det publicerede arbejde for CADIAC i 2018 samt starten af 2019.

Forøget aktivitet af nitrogen dopet kulstof til CO₂ reduktion ved hjælp af enkelte kobber sites.

Kobber er et vigtigt og hyppigt forekommende overgangsmetal, som har vist evnen til at kunne omdanne CO₂ til en række forskellige kulstofholdige produkter. Desværre er selektiviteten lav. Nedbrydning af kobbermetal til enkelte kobber-sites kan muligvis resultere i en forbedret aktivitet og dermed forbedret CO₂ reduktion, men dette er endnu ikke undersøgt nærmere. I et studie, som er klar til publikation, har forskere fra CADIAC vist, at inkorporering af enkelte kobber sites signifikant forbedrer aktiviteten af nitrogen dopet kulstof til omdannelse af CO₂ til CO i vandigt medie. Processen forløber med høj selektivitet ved lavt overpotentiale.^[1] Eksperimentel karakterisering er sammen med teoretiske DFT (Density Functional Theory) beregninger blevet udført for at identificere konfigurationen af de enkelte aktive kobber-sites. Meget overraskende viste det sig, at den øgede aktivitet kunne tilskrives en kobber(III) specie koordineret til to nitrogen- og to kulstofatomer i en *cis* konfiguration.

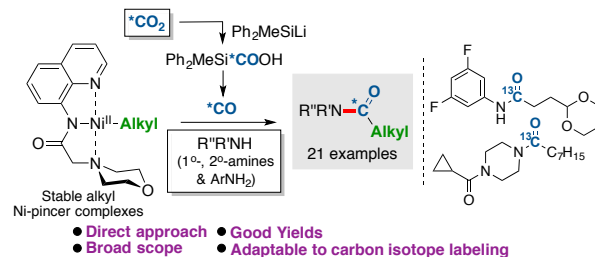


Figur 1: Beregnet mekanisme for reduktion af CO₂ ved anvendelsen af enkelt kobber-specie katalysator i kulstof matrix

Anvendelse af CO₂ til kulstofmærkning af alifatiske amider

I en undersøgelse som for nyligt er blevet publiceret i *Chemistry, A European Journal*, har CADIAC medlemmer redegjort for en ny teknologi til kulstofmærkning, som anvender CO₂ som udgangspunkt for isotopmærkningen. Carboxamider udgør en vigtig kemisk bestanddel i mange farmaceutiske aktive forbindelser, og derfor repræsenterer de et logisk mål for isotopmærkning. Forsøg på at udnytte tidligere udviklede teknikker til isotopmærkning af benzamider med aryl-palladium komplekser til alifatiske amider, resulterede imidlertid i en hurtig β -elimination under fremstillingen af de tilsvarende alkyl-Pd komplekser. På baggrund af dette udviklede CADIAC forskerne en ny klasse af pincer-nikkel komplekser, som viste sig at være

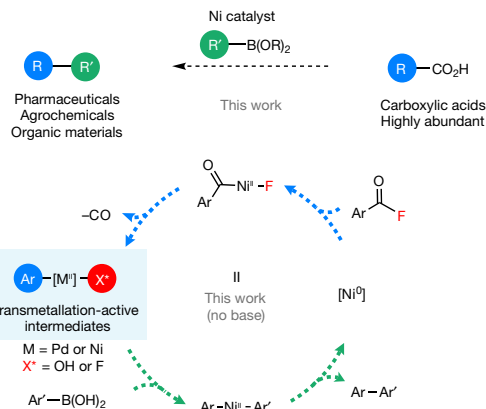
velegnede til det ønskede formål.^[2] Det tilsvarende Ni(II)-alkyl kompleks gennemgik en hurtig indsættelse af ¹³C-mærket kulmonooxid. Dette ¹³C-mærkede kulmonooxid var frembragt af ¹³C-SilaCOgen, som er dannet ud fra ¹³C-kuldioxid. Ved efterfølgende tilsætning af en amin blev det tilsvarende kulstof-isotopmærkede amid opnået i gode udbytter. Særligt spændende her er muligheden for at udnytte denne teknik til isotopmærkning af peptider og proteiner. Dette vil være et fremtidigt mål for dette projekt.



Figur 2: En tilgang til carbonisotop-mærkning af alifatiske carboxamider, der udnytter kuldioxid.

Transformation af carboxylsyrer til biaryler

Et af de mange spændende spin-off-projekter fra CADIAC-kemikere, blev offentliggjort i *Nature* i 2018 fra Sanford-gruppen. I dette arbejde blev carboxylsyrer omdannet til syrefluorider. Disse syrefluorider blev igen udnyttet til base / fluorfri Suzuki-koblinger til effektiv dannelse af biaryler.^[3] Sådanne strukturelle motiver er af stor interesse for den farmaceutiske industri til udvikling af lægemidler. Særligt bemærkelsesværdigt i dette arbejde er de milde reaktionsbetingelser.



Figur 3: Udvikling af en ny katalytisk protokol for Ni-katalyseret krydskobling af arylsilylfluorider med arylborsyrer.

References

- [1] Hu, X.-M.; Sundararajan, M.; Hval, H. H.; Pudasaini, B.; Dalgaard, K. J.; Welter, E.; Bremholm, M.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T.; Baik, M.-H.; Daasbjerg, K. "Single Copper Sites Enhance the Activity of Nitrogen-Doped Carbon for Electrochemical CO₂ Reduction" *Manuscript submitted*.
- [2] K. T. Neumann, A. S. Donslund, T. L. Andersen, D. U. Nielsen, and T. Skrydstrup, "Synthesis of Aliphatic Carboxamides Mediated by Nickel NN₂-Pincer Complexes and Adaptation to Carbon-Isotope Labeling" *Chem. Eur. J.* **2018**, *56*, 14946.
- [3] C. A. Malapit, R. Bour, C. E. Brigham, and M. S. Sanford, "Base-free nickel-catalysed decarbonylative Suzuki-Miyaura coupling of acid fluorides" *Nature* **2018**, *563*, 100.