

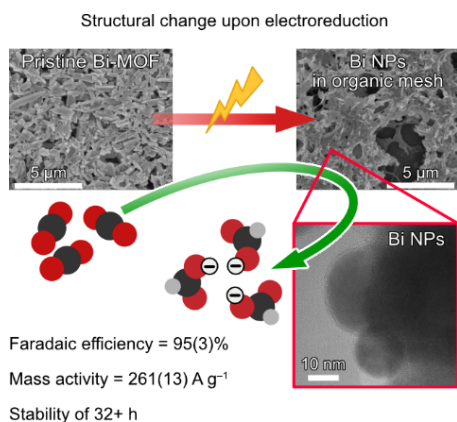
Carbon Dioxide Activation Center 2020 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center (CADIAC) blev etableret i 2015 ved Aarhus Universitet med Prof. Troels Skrydstrup som centerleder, og i samarbejde med internationale forskere fra Leibniz Institute of Catalysis i Rostock, Tyskland og University of Michigan, USA. Målet med forskningscenteret er at undersøge nye metoder for aktivering af kuldioxid, og dermed at udvikle bæredygtige løsninger for udnyttelsen af dette molekyle som et reagens i syntesen af industrielt værdifulde kemikalier, samt relevante processer til udviklingen af lægemidler. Højdepunkterne for CADIAC i 2019 og begyndelsen af 2020 vil blive beskrevet i nedenstående. Det skal nævnes at CADIAC, i løbet af de seneste 5 år, har produceret flere fremragende publikationer i top kemistidsskrifter såsom *Journal of the American Chemical Society* og *Angewandte Chemie International Edition*.

Bismut-baseret metal-organisk frameworks (MOF) som udgangstof til aktive katalysatorer

Forskningsgrupperne med Nina Lock, Xinming Hu og Kim Daasbjerg har for nylig udgivet en artikel i *Advanced Functional Materials*.^[1] I dette arbejde demonstrerede CADIAC forskerne at en bismut-baseret metal-organisk framework (MOF) kan bruges som startmateriale til at danne en elektrokatalysator der selektivt omdanner CO₂ til format. Det aktive materiale består af bismut nanopartikler indlejret i en porøs organisk matrix. Ved at anvende en mikroporøs MOF som udgangstof, bliver de katalytisk aktive bismut metalcentre tilgængelige, hvilket fører til en særdeles høj aktivitet per masse af bismut i katalysatoren. Materialet udkonkurrerer de fleste andre nanobismut materialer. Dette studium er et af de mest detaljerede til dato, hvor elektrokemisk screening kombineres med dybdegående strukturelle studier, hvilket påviser hvordan MOF'en omdannes til den aktive katalysator under reducerende potentialer.



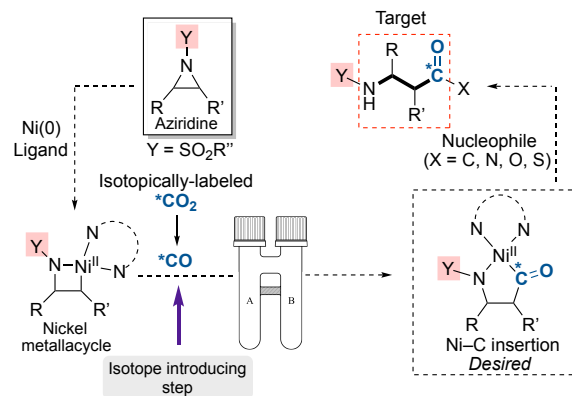
Figur 1: En bismut-baseret metal-organisk framework omdannes til en aktiv katalysator der selektivt omdanner CO₂ til format.

Anvendelse af CO₂ til karbon mærkning af β-aminosyrer

I et studie, publiceret i *Journal of the American Chemical Society*,^[2] rapporterer CADIAC forskere en nyteknik til kulstof isotopmærkning udnyttet i sidste syntesefase, med anvendelse af ¹³CO₂ som isotopmærkningskilde. β-Aminosyrer er en klasse af strukturelle motiver der har modtaget særdeles interesse i forbindelse med fremstilling af bioaktive peptider. Udvikling af syntesemetoder til hurtig og simpel indførelse af et kulstofisotop i et bioaktivt molekyle er til stor nytte i lægemiddeludviklingsprogrammer specielt i de farmakokinetiske studier. I dette arbejde, har forskerne udviklet en effektiv metode til fremstilling af ¹³C-mærkede acyl metallacykler via karbonylering af 4-ledede azametallacykler med støkiometrisk ¹³C-mærket kullilte, som særskilt blev genereret fra ¹³CO₂. Især reaktiviteten af de nye metallacykler er blevet undersøgt. F.eks. når disse organometaliske forbindelser udsættes for en række forskellige nukleofiler, er det

muligt at isolere den ¹³C-mærkede β-aminosyre og derivater deraf, såsom β-aminoketoner. Nytten af metallacyklerne blev demonstreret ved den enkle syntese af en ¹³C-mærket variant af et blockbuster anti-diabetis lægemiddel (sitagliptin). Vi tror på, at anvendelsen af disse luftstabile Ni-acyl komplekser vil skabe nye muligheder for kulstofisotopmærkning.

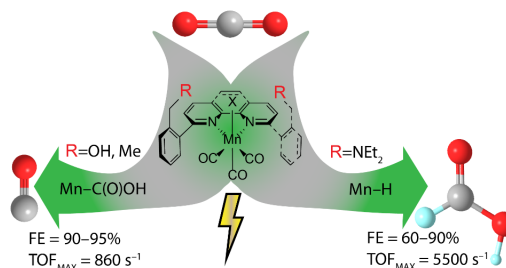
Approach to isotopically labeled β-amino acid / β-aminoketone fragments



Figur 2: En tilgang til karbon isotopmærkning af β-aminosyrer ved brug af nikkel metallacykler.

Kan man styre produktselektivitet i CO₂ reduktion med den samme metalkatalysator?

I en nylig artikel fra CADIAC i *Journal of the American Chemical Society*,^[3] har Kim Daasbjergs, Troels Skrydstrups og Mu-Hyun Baiks (Korean Advanced Institute of Science and Technology) forskningsgrupper samarbejdet om at designe en række ligand manipulerede katalysatorer til reduktion af CO₂. Ved at indføre små strukturelle ændringer på liganden, der omkranser mangan-metalcenteret, er det muligt at styre hvorvidt reaktionsproduktet er kullilte eller myresyre. Interessant nok er de udviklede katalysatorer også blandt de mest aktive molekylære katalysatorer til omdannelsen af CO₂ til myresyre. Dette studie understreger vigtigheden af et interdisciplinært samarbejde, hvor kemisk syntese, elektrokemiske teknikker samt beregninger kombineres til at udvikle og forstå katalysatorens aktivitet.



Figur 3: Kontrolleret CO₂ reduktion til enten CO eller myresyre afhængig af katalysator design.

Referencer

- [1] Lamagni, P.; Miola, M.; Catalano, J.; Hvid, M. S.; Mamakhel, M. A. H.; Christensen, M.; Madsen, M. R.; Jeppesen, H. S.; Hu, X.-M.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T.; Lock, N. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, doi:10.1002/adfm.201910408.
- [2] Ravn, A. K.; Vilstrup, M. B. T.; Nørby, P.; Nielsen, D. U.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11821.
- [3] Rønne, M. H.; Cho, D.; Madsen, M. R.; Jakobsen, J. B.; Eom, S.; Escoudé, É.; Hammershøj, H. C. D.; Nielsen, D. U.; Pedersen, S. U.; Baik, M.-H.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4265.