

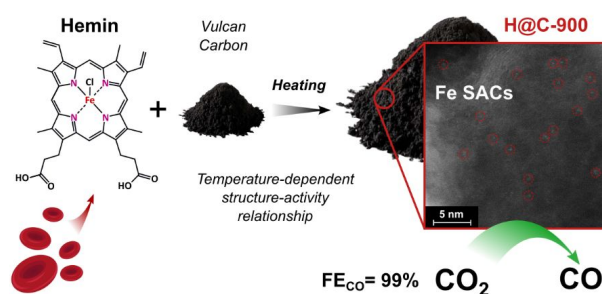
# Carbon Dioxide Activation Center 2021 - HØJDEPUNKTER

## 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 af det publicerede arbejde i CADIAC i 2020 og begyndelsen af 2021 vil blive beskrevet i nedenstående. Det skal nævnes at CADIAC, i løbet af de seneste 6 år, har produceret flere fremragende publikationer i top kemtidsskrifter såsom *Journal of the American Chemical Society* og *Angewandte Chemie International Edition* (Se diskussionen på side 2 af rapporten). Ydermere, er nævneværdige yderligere forskningsmidler blevet sikret af CADIAC forskere, hvilket sikre en aktiv deltagelse i at udvikle levedygtige løsninger til et bæredygtigt samfund.

## Blod porphyrin til den katalytiske omdannelse af CO<sub>2</sub>

Elektrokemisk reduktion af CO<sub>2</sub> til værdifulde kemikalier udgør en grøn og bæredygtig tilgang til at lukke den menneskeskabte karbon cyklus, men den har været vanskeliggjort af den begrænsede effektivitet og den høje pris af elektrokatalysatorer. I en interdisciplinær indsats mellem CADIAC grupper i Aarhus og Rostock, har CADIAC forskere nu færdiggjort studiet om brugen af en kosteffektiv hybrid katalysator bestående af hæm [chloroproporphyrin IX iron(III)], et produkt udvundet af grise blod der er absorberet på kommercielt Vulcan karbon.<sup>[1]</sup> Ved varmbehandling udviser materialet en signifikant forbedret aktivitet og selektivitet for reduktionen af CO<sub>2</sub> til CO i vand. Det interessante er, at varmebehandlingen fører til nedbrydning af jern porphyrin ringen, der omstruktureres til at danne atomare Fe sites. Den optimerede hybrid katalysator tillader således næsten 100% selektivitet for reduktionen af CO<sub>2</sub> til CO ved et lavt overpotentiale på 310 mV. Indsigt om transformationen af de absorberede Fe komplekser til Fe atomer ved varmebehandling har vist sig behjælpelig til at udvikle enkelt atom katalysatorer. I særdeleshed, er denne metode interessant da et restprodukt (grise blod) bliver brugt til at omdanne et andet restprodukt (CO<sub>2</sub>) om til et brugbart produkt.

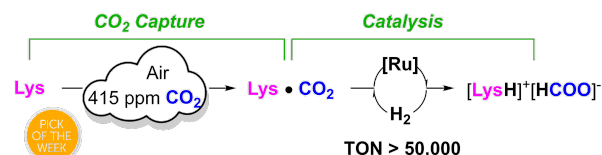


**Figur 1:** Omdannelsen af grise blod til en brugbar katalysator til CO<sub>2</sub> reduktion.

## En ny tilgang til indfangning og anvendelse af CO<sub>2</sub> til syntesen af format

I et studie publiceret i *Chemical Science*,<sup>[2]</sup> har CADIAC forskere ved LIKAT rapporteret et nyt aminosyre-baseret reaktionssystem til indfangning og anvendelse af CO<sub>2</sub> til at producere format under tilstedeværelsen af den naturligt forekomne aminosyre L-lysin. Ved brug af en specifik ruthenium-baseret katalysator finder hydrogenering af absorberet CO<sub>2</sub> sted med høj aktivitet og fremragende produktivitet. Bemærkelsesværdigt, i forhold til indfangnings konceptet, kan CO<sub>2</sub> indfanges fra den omgivende luft i form af karbamater og omdannes direkte til format i en 'one-pot'

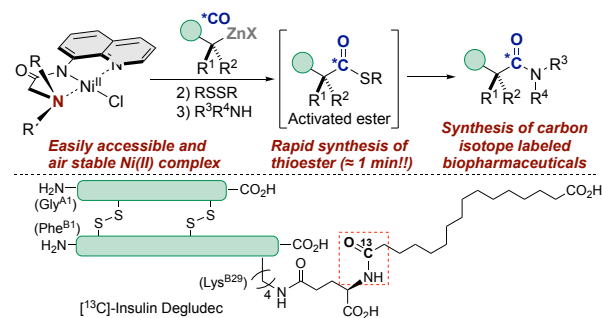
procedure med høje omsætningstal. Denne protokol åbner op for nye muligheder for omdannelsen af indfanget CO<sub>2</sub> fra den omgivende luft til C1-relaterede produkter.



**Figur 2:** Et eksempel på en CO<sub>2</sub> indfangnings- og anvendelsesmetode der benytter aminosyrer til den selektive reduktion af CO<sub>2</sub> til format.

## Anvendelse af CO<sub>2</sub> til isotopmærkning af karboxamider

Metoder til kulstof isotopmærkning bliver i stor udstrækning brugt af medicinal- og agrokemikalieindustrien til at forstå den metaboliske profil af nye aktive forbindelse. I en nylig artikel i *Chemistry, A European Journal*, har CADIAC kemikere rapporteret en ny teknik til carbon-13 isotopmærkning af farmaceutiske relevante forbindelser og lægemidler der bærer alifatiske karboxamider.<sup>[3]</sup> Nøglen til succes for denne isotopmærkningsteknik ligger i observationen, at <sup>13</sup>C-mærkede Ni<sup>II</sup>-acyl komplekser, der dannes via <sup>13</sup>CO indsættelse i Ni<sup>II</sup>-alkyl intermediater, på mindre end et minut hurtigt reagerer med disulfider til kvantitativt at danne en aktiveret ester. To forskellige CO-frigivende molekyler kan anvendes, begge syntetiseret ved brug af <sup>13</sup>C-mærket kuldioxid, og disse tillader støkiometrisk tilsætning af isotopmærket kulilte. Efterfølgende 'one-pot' acylering med en serie af strukturelt forskellige aminer giver adgang til de ønskede <sup>13</sup>C-mærkede karboxamider i gode udbytter. Yderligere optimering af reaktionsparametrene åbner op for muligheden for at udføre karbon-11 mærkning også, og dette kan muliggøre Positron Emission Tomografi studier. Især bemærkelsesværdigt er tilpasningen af denne isotopmærkningsstrategi til fremstilling af de <sup>13</sup>C-mærkede biomolekyler liraglutide og insulin degludec, der begge repræsenterer nogle af Novo Nordisks vigtigste antidiabetiske lægemidler.



**Figur 3:** Anvendelse af Ni-komplekser til specifik isotopmærkning af karboxamider i farmaceutiske relevante molekyler.

## Referencer

- [1] Miola, M.; Li, S.; Hu, X.-M.; Ceccato, M.; Surkus, A.-E.; Welter, E.; Pedersen, S. U.; Junge, H.; Skrydstrup, T.; Beller, M.; Daasbjerg, K. Highly scalable conversion of blood protoporphyrin to an efficient electrocatalyst for the CO<sub>2</sub>-to-CO reduction. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, manuscript accepted for publication.
- [2] Wei, D.; Junge, H.; Beller, M. An amino acid based system for CO<sub>2</sub> capture and catalytic utilization to produce formats, *Chem. Sci.* **2021**, DOI: 10.1039/D1SC00467K.
- [3] Pedersen, S.; Donslund, A. S.; Mikkelsen, J.; Bakholm, O., Papp, F., Jensen, K., Gustafsson, M., Skrydstrup, T. Rapid Nickel(II)-Mediated Thiocarbonylation as a Direct Route to Isotopically Labeled Aliphatic Carboxamides. *Chem. Eur. J.* **2021**, DOI: 10.1002/chem.202005261.