

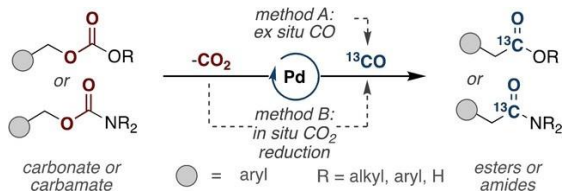
# Carbon Dioxide Activation Center 2024 - HØJDEPUNKTER

## Om centret

Carbon Dioxide Activation Center (CADIAC) blev etableret i 2015 på Aarhus Universitet. I øjeblikket ledes forskningscentret, som omfatter 3 lokale forskningsgrupper, af prof. Troels Skrydstrup. Centret omfatter også en af de førende forskningsgrupper dedikeret til katalyse i Europa placeret på Leibniz Institute of Catalysis i Rostock, Tyskland. Forskningscentrets mål er todelt: 1) at identificere nye katalytiske teknologier til omdannelse af kulstofforbindelser til højværdikemikalier af industriel betydning, og 2) at udvikle nye kulstofisotopmærkningsstrategier med udgangspunkt i CO<sub>2</sub> specifikt rettet mod udviklingen af farmaceutiske produkter. Højdepunkterne i det publicerede arbejde fra CADIAC for året 2023 og starten af 2024 er beskrevet nedenfor. Som i de andre år af centrets eksistens, har CADIAC-publikationsevnen igen været fremragende med publikationer i *JACS Au*, *Angewandte Chemie International Edition*, *Journal of the American Chemical Society*, *Nature Communications*, der repræsenterer nogle af de bedste videnskabelige tidsskrifter relateret til kemi. (Se omtale på side 2 i rapporten). CADIAC er fortsat en del af det nye center for CO<sub>2</sub>-fangst og konvertering, som startede i 2022 og er sponsoreret af Novo Nordisk Fonden. Som sidste år yder denne parallelle forskningsaktivitet væsentlig støtte til CADIAC-aktiviteterne til udvikling af nøgelløsninger til skabelsen af et bæredygtigt samfund.

## Atomsletning af benzylcarbonater og -carbamater til applikationer i <sup>13</sup>C isotopmærkning og CO<sub>2</sub>-reduktion

Et hold af CADIAC-forskere ved Aarhus Universitet rapporterer i *Angewandte Chemie International Edition* en metode til at få adgang til isotopmærkede estere og amider fra carbonater og carbamater ved at anvende en 'ilt-sletnings-strategi'. Denne metode anvender en decarboxylativ carbonyleringstilgang til isotopmærkning med næsten støkiometrisk, *ex situ* genereret <sup>12</sup>C- eller <sup>13</sup>C-kulilte. Denne reaktion er karakteriseret ved dens brede rækkevidde, funktionelle gruppe tolerance og høje udbytter, som fremvises med syntesen af strukturelt komplekse molekyler. En komplementær metode, der fungerer ved den katalytiske *in situ*-generering af CO via reduktionen af CO<sub>2</sub>, der frigives under decarboxylering, er også blevet udviklet som en 'proof-of-concept' tilgang til, at CO<sub>2</sub>-afledte forbindelser kan omdannes til CO-holdige produkter. Mekanistiske undersøgelser giver indsigt i de katalytiske trin, der fremhæver effekten af ligandvalg for at overvinde udfordringer forbundet med lavtryks carbonyleringsmetoder.



**Figur 1:** En palladiumkatalyseret formel 'ilt-sletnings-reaktion', som også strækker sig til CO<sub>2</sub>-reduktion.

## Adgang til en Poly(ethylterephthalat) polyesteranalog fra savsmuld

Poly(ethylterephthalat) polyester (PET) repræsenterer den mest almindelige klasse af termoplastiske polymerer, der er meget udbredt i tekstil-, aftapnings- og emballageindustrien. Terephthalsyre og ethylenglycol er byggestenene til denne polymer, og kulstofskeletet af begge stammer fra fossile brændstoffer. I arbejde beskrevet af CADIAC-kemikere i *JACS Au*, kan en tæt analog af terephthalsyre indeholdende en methoxygruppe på den aromatiske kerne tilgås i kun få syntetiske trin fra savsmuld fra forskellige træarter. Det er påvist, at ligninet fra savsmuldet kan omdannes til værdifulde arylnitril- eller arylcarboxyl-mellemprodukter gennem hydrogenolyse, efterfulgt af en effektiv fluorsulfatering og en katalytisk cyanerings- eller carboxyleringssekvens med CO<sub>2</sub> og derefter omdannes til methoxyterephthalsyre. Et foreløbigt polymerisationsresultat indikerer en methoxy-polyester med

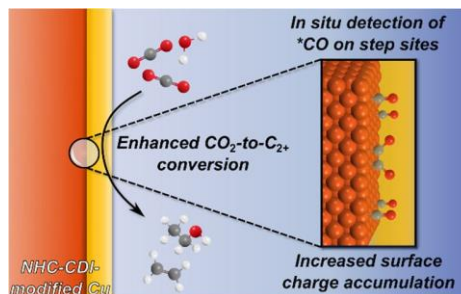
acceptable termiske egenskaber. Hvis det kombineres med bioethylenglycol, vil alle kulstoffer i denne PET-variant stamme fra CO<sub>2</sub>.



**Figur 2:** Syntetisk tilgang fra savsmuld til en PET-analog, der involverer et CO<sub>2</sub>-inkorporeringstrin.

## Kemisk modificerede kobberelektroder til omdannelse af CO<sub>2</sub> til multicarbonprodukter

CADIAC-forskere ved Aarhus Universitet har publiceret i *Journal of the American Chemical Society* den kemiske modifikation af kobberelektroder funktionaliseret med *N*-heterocycliske carben-carbodiimid-ligander. Imponerende nok er aktiviteten for multi-carbon produkt dannelse blevet forbedret betydeligt, og overgår rene kobberelektroder med mere end en størrelsesorden. Mekanistiske undersøgelser afslørede, at forbedringen i multi-carbon produktaktivitet er tæt forbundet med overfladeladningen, der akkumuleres under elektrokatalyse, som stammer fra opbygningen af vigtige overflademellemprodukter. *In situ* Raman-målinger etablerede arten af sådanne mellemprodukter som CO adsorberet på 'Cu-sites', kendt for at lette C-C-koblingsreaktioner. Denne undersøgelse understreger potentialet af molekylære overflademodifikationer i udviklingen af effektive elektrokatalysatorer til CO<sub>2</sub>-reduktion, hvilket fremhæver overfladeladning som en central beskrivelse for multicarbon-produktaktivitet.



**Figur 3:** Anvendelse af overflademodificerede Cu-elektroder til at booste den elektrokemiske produktion af multikulstofprodukter fra CO<sub>2</sub>.

## Referencer

- [1] Day, C. S.; Ton, S. J.; Kaussler, C.; Hoffmann, D. V. Skrydstrup, T. Low Pressure Carbonylation of Benzyl Carbonates and Carbamates for Applications in <sup>13</sup>C Isotope Labeling and Catalytic CO<sub>2</sub> Reduction *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308238.
- [2] Pedersen, S. S.; Batista, G. M. F.; Henriksen, M. L.; Hammershøj, H. C. D.; Hopmann, K. H.; Skrydstrup, T. Lignocellulose Conversion via Catalytic Transformations Yields Methoxyterephthalic Acid Directly from Sawdust. *JACS Au* **2023**, *3*, 1221–1229.
- [3] Kolding, N. K.; Bretlau, M.; Zhao, S.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Daasbjerg, K.; Rosas-Hernandez, A. NHC-CDI Ligands Boost Multicarbon Production in Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Increasing Accumulated Charged Intermediates and Promoting \*CO Dimerization on Cu *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, in revision.