

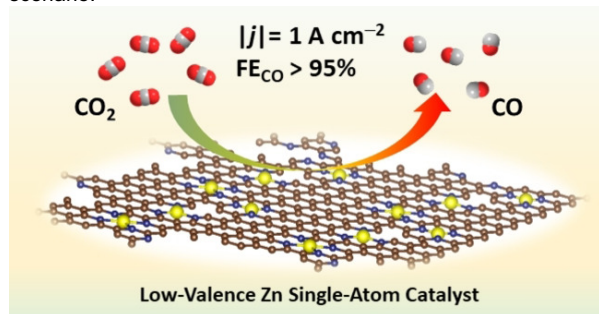
# Carbon Dioxide Activation Center 2022 - HØJDEPUNKTER

## 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 2021 og begyndelsen af 2022 vil blive beskrevet i nedenstående. Det skal nævnes at CADIAC, ligesom i de tidligere år, igen har produceret flere fremragende publikationer i top kemitidsskrifter såsom *Journal of the American Chemical Society* og *Angewandte Chemie International Edition* (Se diskussionen på side 2 af rapporten). Glædeligt har CADIACs fundament også været med til at bane vejen for etableringen af et nyt center omhandlende CO<sub>2</sub> fangst og omdannelse, der er finansieret af Novo Nordisk Fonden. Dette vil øge og støtte CADIACs aktiviteter i udviklingen af vigtige løsninger for etableringen af et bæredygtigt samfund.

## Meget aktiv og kemoselektiv elektrokatalysator til omdannelsen af CO<sub>2</sub> til CO

Til dags dato er metal-nitrogen dekorerede karbon (M-NC) materialer med atomisk spredte metal kationer ved at udvikle sig til interessante heterogene katalysatorer til reduktion af CO<sub>2</sub>. CADIAC forskere i Aarhus har i samarbejde med kemikere i Kina fornyligt publiceret en artikel i *Angewandte Chemie International Edition* omhandlende en ny nitrogen-stabiliseret lav-valens Zn-baseret enkelt atom katalysator, der udviser fremragende ydeevne i den elektrokemiske omdannelse af CO<sub>2</sub> til CO i et vandigt miljø. Denne katalysator udviser en spektakulær tæt på 100% selektivitet for dannelsen af CO ved et lavt overpotentiale (310 mV). Fra et industrielt perspektiv opnår Zn-NC katalysatoren en bemærkelsesværdig strømtæthed på 1 A cm<sup>2</sup> sammen med høj selektivitet for CO når der bruges en flow celle reaktor. Overordnet set afslører dette arbejde at forholdet mellem koordinationsstal, valenstilstand og katalytisk ydeevne, kan bruges som vejledning til at designe og udvikle atomisk spredte aktive sites for den elektrokatalytiske reduktion af CO<sub>2</sub> i et industrielt relevant scenarie.

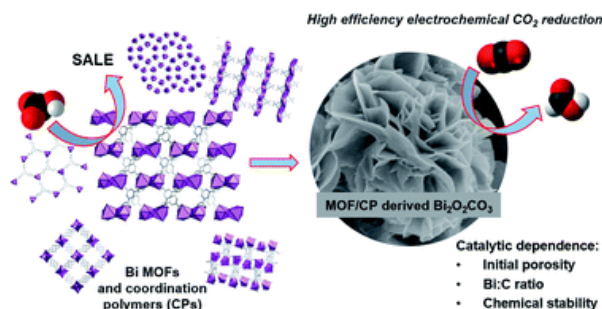


**Figure 1:** En nitrogen-forankret lav-valens Zn enkelt atom katalysator, der indeholder koordinerede umættede Zn-N<sub>3</sub> aktive sites der booster den elektrokemiske reduktion af CO<sub>2</sub> til industrielle anvendelses muligheder.

## En ny tilgang til carbon fangst og anvendelse i syntesen af format

Et hold af CADIAC kemikere i Aarhus har rapporteret et interessant studie omhandlende struktur-aktivitets forholdet af seks forskellige bismut(III) koordinations polymere til brug i den elektrokemiske reduktion af CO<sub>2</sub> til format i tidskriftet *Journal of Materials Chemistry A*. Bismut er et appellerende metal at bruge i denne type elektrokemiske reaktioner grundet dens moderate pris. Hvorimod de fleste bismut-baserede koordinations polymere nemt nedbrydes i bikarbonat elektrolytter, udstvise en phenol baseret polymer høj aktivitet, selv efter 30 minutters bulk elektrolyse. Samlet set blev det konkluderet at et mindre dyrt

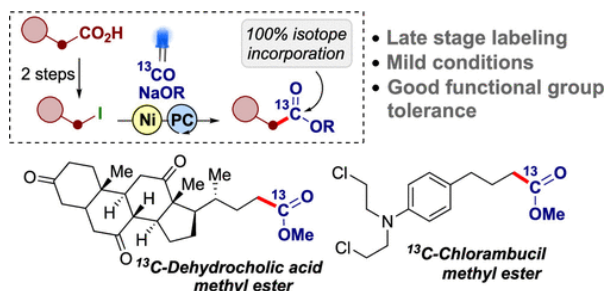
bindeled og en simpel syntese ville resultere i den billigst mulige CO<sub>2</sub> omdannelse. Med den demonstrerede høje bismut masse aktivitet på 200 A g<sup>-1</sup>, har disse materialer potentiale til at blive brugt til at opskalere elektrolysatorer.



**Figur 2:** Bismut baserede koordinations polymere anvendt i den elektrokemiske reduktion af CO<sub>2</sub> til format.

## Fra <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> til <sup>13</sup>CO til karbon mærkning af farmaceutisk relevante alifatiske karboxylater

Mange kommercielle lægemidler, samt kommende farmaceutisk aktive strukturer under udvikling, indeholder en alifatisk karboxylsyre eller en struktur afledt deraf som en essentiel del af molekylet. Syntetiske metoder til hurtigt at kunne få adgang til isotopologer af sådanne molekyler er enormt relevant for at kunne udføre kritiske farmakologiske studier. CADIAC kemikere har i 2021 i tidskriftet *Journal of the American Chemical Society* afsløret en direkt syntetisk rute der tillader fuldt karbon isotopudskiftning via en nikkel medieret alkoxykarbonylering. Ved at benytte et nikkel(II) pincer kompleks ([((N<sub>2</sub>N)Ni-Cl)]) i kombination med karbon-13 mærket CO (oprindeligt fra <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>), alkyl iodid, natrium methoxid, fotokatalysator og blåt LED lys var det muligt at danne de korresponderende isotopmærkede alifatiske methyl karboxylater i gode udbytter. Ydermere, blev den udviklede metode brugt til karbon isotopudskiftning af flere farmaceutisk aktive forbindelser, hvorved fuldstændig karbon-13 mærkning blev gennemført succesfuldt. I særdeleshed er tolerancen af forskellige kemiske funktionelle grupper interessant og kemien har relevans i forhold til udvikling af nye lægemidler.



**Figur 3:** En ny metode til introduktion af karbon-13 i farmaceutisk relevante forbindelser fra <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

## Referencer

- [1] Li, S.; Lu, X.; Ceccato, M.; Hu, X.-M.; Roldan, A.; Catalano, J.; Liu, M.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. Low-Valence Zn<sup>δ+</sup> (0<δ<2) Single-Atom Material as Highly Efficient Electrocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22826–22832.
- [2] Frank, S.; Grape, E. S.; Bøjesen, E. D.; Larsen, R.; Lamagni, P.; Catalano, J.; Inge, A. K.; Lock, N. Exploring the influence of atomic level structure, porosity, and stability of bismuth(III) coordination polymers on electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 26298–26310.
- [3] Ton, S. J.; Neumann, K. T.; Nørby, P.; Skrydstrup, T. Nickel-Mediated Alkoxy carbonylation for Complete Carbon Isotope Replacement. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17816–17824.