

## Räätälöidyt heterogeeniset katalyytit: funktionalisoitujen katalyyttien suunnittelu ja käyttö biomassapohjaisten raaka-aineiden jatkojalostuksessa (FunCat)



Tulevaisuuden biotalous vaatii ennakkoluulottomia uusia tapoja muuntaa

biomassapohjaisia korkeasti funktionalisoituja molekyyliä jalostusarvoltaan paremmiksi rakennuspalikoiksi erilaisten materiaalien sekä kemianteollisuuden tarpeisiin. Näitä tarvittavia ratkaisuja tarvitaan nopeasti ja saavutetaan ainoastaan kehittämällä uusia katalyyttisiä menetelmiä. Ratkaisuihin tarvitaan katalyyttimateriaaleja, joita meillä ei vielä ole.

Tämän poikkitieteellisen hankkeen tavoitteena on kehittää uudenlaisia heterogeenisiä siirtymämetallikatalyyttejä, jotka mahdollistavat biomassapohjaisten raaka-aineiden jalostuksen. Tavoitteemme on erityisesti kehittää katalyyttejä valikoivaan pelkistykseen, sillä useat biomassapohjaiset raaka-aineet ovat korkeasti hapettuneita. Valikoivalla pelkistyksellä niitä voidaan muuntaa hyödyllisemmiksi rakennuspalikoiksi jatkojalostusta varten.

Funcat-hanke keskittyy ligandimuokattujen metallikatalyyttien kehittämiseen ja jopa suunnitteluun. Ligandit ovat molekyyliä, jotka tarttuvat muutaman nanometrin kokoisen metallikatalyyttipartikkelin pinnalle ja muokkaavat katalyytin tehokkuutta. Toisin sanoen ligandimolekyylit toimivat apukatalyyttinä metallikatalyytin rinnalla. Laskennallisessa ja kokeellisessa tutkimuksessa keskitytään ligandimolekyylin ja metallin välisten vuorovaikutusten ymmärtämiseen sekä niiden vaikutukseen tutkittavien pelkistysreaktioiden tehokkuuteen ja valikoituvuuteen.

Hanke yhdistää molempien tutkimusryhmien erityisosaamista: Prof. Honkalan ryhmässä tehdään kvanttimekaaniseen tiheysfunktionaaliteoriaan perustuvaa laskentaa ja kehitetään uusille katalyyteille malleja ennustaa rakenteen ja reaktiivisuuden välistä yhteyttä. Prof. Pihkon ryhmä keskittyy synteettiseen kemiaan ja syntetisoiduilla ligandimolekyyleillä muokattujen katalyyttien karakterisointiin sekä reaktiivisuustutkimuksiin. Atomitason

ilmiöiden ymmärryksellä tavoitellaan tietoa ligandien vaikutuksesta tutkittavien reaktioiden aktiivisuuteen ja valikoituvuuteen, minkä pohjalta saadaan valmiiksi pureksittuja avainsäätöjä ligandimuokattujen katalyyttien nopeaan räätälöintiin.

Kokeellisessa tutkimuksessa on syntetisoitu sarja ligandeja, joiden toimivuutta eri metallien kanssa on testattu malliaineilla. Tulosten perusteella on selvää, että metallin valinta on kriittinen, mutta valitettavasti toistaiseksi lupaavin metallikatalyytti, platina, on erittäin herkkä katalyytin aktivoinnin suhteen. Tutkimuksen jatkossa onkin keskitytty löytämään metalleja, jotka eivät ole yhtä herkkiä, jotta menetelmät olisivat helpommin skaalattavissa biomassojen prosessointiin. Tähän työhön on syntetisoitu uusia malliaineita ja vertailtu homogeenisten ja heterogeenisten katalyyttien eroja mallireaktioissa. Toistaiseksi homogeeniset rodiumkatalyytit ovat olleet parempia reaktioiden valikoituvuuden kannalta, mutta eri ligandien vaikutusta ei ole vielä systemaattisesti testattu.

Laskennallisissa tutkimuksissa olemme käyttäneet kinoliinipohjaista ligandimolekyyliä muokkaamaan platinakatalyytin ominaisuuksia, koska tämä ligandi sitoutuu riittävän vahvasti platinapintaan ja sen vuorovaikutus viereisten ligandien kanssa on heikosti attraktiivinen. Platinakatalyytti valikoitui tutkimukseen, koska sen tiedetään olevan hyvin aktiivinen katalyytti vedytysreaktioissa. Tuloksemme osoittavat, että ligandimolekyylin läsnäolo platinalla mahdollistaa vedyn hajoamisen heterolyttisesti mikä tarkoittaa sitä, että molekyylin hajoamisen seurauksena syntyy positiivinen protoni ja negatiivinen hydridi-ioni. Heterolyttinen vedyn hajoaminen ei ole mahdollista pelkällä platinalla ja sillä voi olla mielenkiitaisia vaikutuksia vedysreaktioiden aktiivisuuteen ja valikoituvuuteen. Me valitsimme levuliinihapon puolivedytyksen mallireaktioksi, koska biomassasta saatava levuliinihappo on jatkojalostuksen näkökulmasta mielenkiintoinen lähtöaine. Laskennalliset tulokset osoittavat, että ligandimuokattu platinakatalyyttipinta ei ole aktiivisempi kuin muokkaamatonkaan mutta reaktiopolut ovat erilaiset. Alustavat laskennalliset tulokset osoittavat, että ligandimolekyyllillä voi olla vaikutusta reaktion valikoituvuuteen mutta tämän tarkempi ymmärtäminen vaatii lisää laskuja.

#### **Lisätietoa:**

- professori Karoliina Honkala, Jyväskylän yliopisto, karoliina.honkala@jyu.fi
- professori Petri Pihko, Jyväskylän yliopisto, petri.pihko@jyu.fi