

## RMK TEADUSPROJEKTI LÕPPARUANNE

**1. PROJEKTI NIMETUS:** Lehtpuidu konverteerimine kõrge väärtusega kemikaalideks

<b>2. PROJEKTI KESTUS</b>	<b>Algus:</b> 01.01.2016 Kuu/aasta	<b>Lõpp:</b> 31.12.2018 Kuu/aasta
---------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

**3. PROJEKTI TAOTLEJA** (teadusasutus): **Tartu Ülikool**

**Telefon:** 737 5100

**Address:** Ülikooli 18, 50090 Tartu

**Registrikood:** 74001073

**Panga rekviisidid:** EE281010102000234007 SEB Pank

<b>4. PROJEKTI JUHT:</b>	Lauri Vares (Ees- ja perekonnanimi)	Vanemteadur, PhD (Amet, teaduskraad)
--------------------------	--	---

**5. PROJEKTI PÕHITÄITJAD**

Projekti põhitäitjad:		
Ees- ja perekonnanimi	Teaduskraad	Ametikoht
1. Ilme Liblikas	PhD	vanemteadur
2. Aleksei Bredihhin	PhD	vanemteadur
3. Livia Matt	MSc	nooremteadur
4. Indrek Veidenberg	MSc	nooremteadur

**Projektiga seotud abitöötajad:**

1. Siim Laanesoo	MSc	nooremteadur
2. Daria Eremenko	-	üliõpilane
3. Rein Laiverik	-	insener
4. Aul Pedajas	MSc	IT spetsialist

**6. PROJEKTI KULUD KOKKU 150 473,01 eurot**

Kulurida	Kokku
Töötasud (põhitäitjad + abitöötajad)	-
Sotsiaalmaks	-
Töötuskindlustusmaks	-
Ostetud teenused	<b>160,91</b>
Lähetuskulud	<b>1113,40</b>
Materjalid, tarvikud, masinad, seadmed	<b>3344,80</b>
Muud kulud ( <i>omafin KIK-ile</i> )	<b>130 806,60*</b>
Üldkululõiv	<b>15 047,30</b>
<b>Kokku</b>	<b>150 473,01</b>

\*Kuna tegemist oli RMK ja KIK-i ühisprojektiga, siis maksti töötasud läbi KIK-i. Sisuliselt kulus ca 80% RMK rahast töötasudele ning ülejäänud materjalidele ning üldkulule.

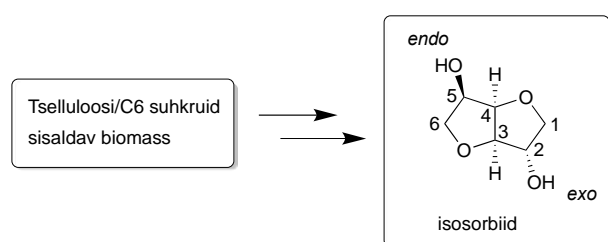
**7. PROJEKTI TULEMUSED** (maksimaalselt 10 lehekülge)

Projekti aruanne on jaotatud kolme ossa vastavalt taotuses püstitatud eesmärkidele. Aruanne baseerub eelretsentseeritud ajakirjades ilmunud teadusartiklidel, mis on loetletud punktis 9 ning aruandele eraldi lisatud. Käesoleva aruande tarbeks on teadusartiklitest koostatud eestikeelsed lühikokkuvõtted.

## Teema I: “Uued biolagunevad polümeerid puidust: Isosorbiidi platvorm”

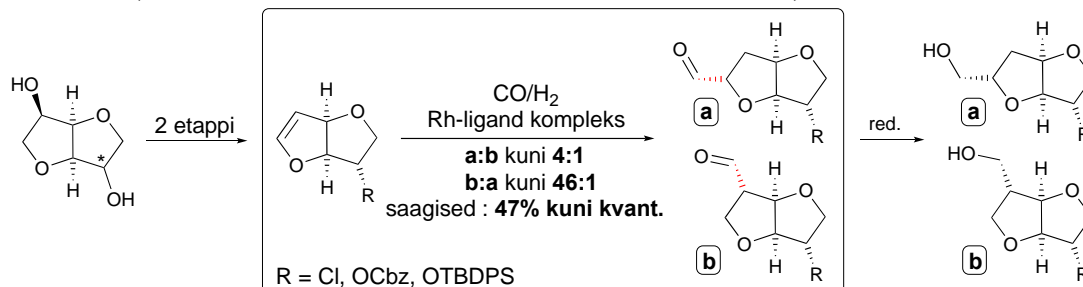
Teemal I ilmusid publikatsioonid nr. 9.1-9.4.

Isosorbiid on tööstuslikult toodetav lignotselluloosilisest biomassist kahe etapiga saadav bitsükliline ja mittetoksiline diool (skeem 1), mida kasutatakse kosmeetikas, ravimitööstuses ja plastifikaatoritena polümeeritööstuses. Temas nähakse suurt potentsiaali asendamaks polümeeritööstuses mitmeid laialt levinud fossiilsest toorainest tehtavaid monomeere ja polümeere, näiteks stüreeni/polüstüreeni. Suurtes kogustes otses on isosorbiid praegu saadaval hinnaga 3,5€/kg (Roquette), mis efektiivsete polümerisatsioonimeetodite olemasolul annab konkurentsivõimelise hinnaga polümeere.



**Skeem 1.** Isosorbiidi struktuur.

Esimese artikli (9.1) temaatika käsitleb isosorbiidi kasutamist lähteainena uudsete polümeeride saamisel. Meil õnnestus esmakordselt hüdroformüleerida olefiinseid isosorbiidi ja isomanniidi derivaate (skeem 2, hüdroformüleerimine esile tõstetud kastis).

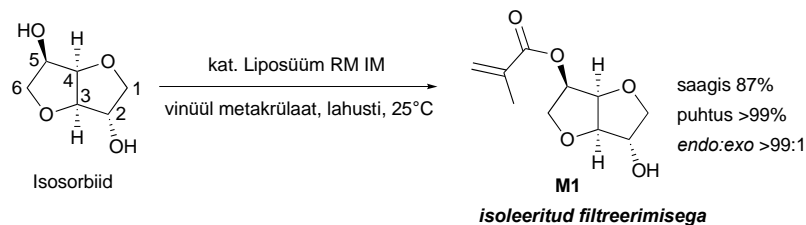


**Skeem 2.** Olefiinsete isosorbiidi ja isomanniidi derivaatide selektiivne hüdroformüleerimine.

Hüdroformüleerimise reaktsioon on tööstuslikus skaalas palju kasutatud ning võrdlemisi keskkonnasõbralik ja efektiivne meetod formüülgrupi (aldehüüdi) lisamiseks kaksiksidemele. Reaktsiooni käigus moodustub uus süsinik-süsinik side. Meil õnnestus olenevalt reaktsiooni tingimustest saada selektiivselt kas isomeer **a** või **b**. Tegemist on olulise läbimurdega ja laiendab isosorbiidi rakendusalasid märgatavalt.

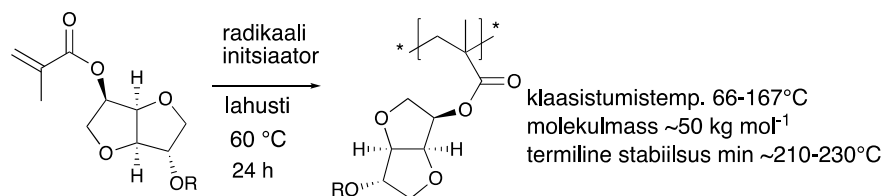
Artiklis 9.2 9.3 ja patenditaotluses 9.4 uuriti isosorbiidi muundamist metakrülaatideks, saadud ühendite polümeriseerimist ning hinnati saadud polümeeride omadusi ning võimalikke rakendusi. Seni on isosorbiidi kasutamine polümeerides piirdunud suuresti nn polükondensatsioonipolümeeridega (polüestrid, polükarbonaadid). Selle põhjuseks on asjaolu, et seni on olnud puudu isosorbiidi ainult ühe OH grup selektiivse modifitseerimise metodoloogia, mis ei kasutaks mürgised reagente, oleks majanduslikult efektiivne ning kergesti rakendatav suures skaalas. Meie töötasime välja väga selektiivse ja tehnoloogiliselt lihtsa ensüüm-katalüütilise isosorbiidi 5-metakrüülamise (Skeem 3). Oluline on märkida, et produkti

eraldamiseks rakendatakse lihtsat ekstraktsiooni ja filtreerimist ning saadav produkt on puhtusega > 99%. See muudab metodoloogia majanduslikult atraktiivseks. Väljatöötatud meetodile oleme taotlenud patenti (9.4).



**Skeem 3.** Isosorbiidi ensüüm-katalüütiline muundamine polümeeri lähteaineks (toodud üks näide).

Kasutades väljatöötatud biokatalüütilist meetodit, sünteesisime terve rea isosorbiidi metakrülaate, kus positsioonis C2 on kas vaba OH, atsetaat, lauraat või tsükloheksüülgrupp (skeem 4). Erineva külghela eesmärgiks on uurida vastavate külghelate mõju polümeeride omadustele.



R = H  
R = (CO)CH<sub>3</sub>  
R = (CO)(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>  
R = (CO)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)

**Skeem 4.** Isosorbiid-metakrülaate polümeriseerimine. (Lisaks sünteesiti ja polümeriseeriti monomeerid, kus metakrülaad on positsioonis C2, aga neid eestikeelses kokkuvõttes ei ole käsitletud).

Polümerisatsioonid viidi läbi kasutades radikaal-initseeritud polümerisatsiooni (Skeem 4). Kõik uuritud monomeerid polümeriseerusid hästi ning olenevalt külghelast saadi vastavalt soovile erineva klaasistumistemperatuuriga ( $T_g$ ) polümeere. Klaasistumistemperatuur iseloomustab aine pehmust/jäikust erinevatel temperatuuridel. Üldiselt on biopäritolu polümeeride suur probleem selles, et need muutuvad juba mõõdukal soojendamisel pehmeks (nt küllaltki levinud polüpiimhappe või tärglise baasil tehtud materjalid); see piirab oluliselt nende kasutatavust ja on ilmselt suurim kitsaskoht biopolümeeride laiemaks kasutuselevõtuks. Sünteesitud isosorbiid polümetakrülaate klaasistumistemperatuurid kõikusid vahemikus 167°C (R = H) kuni 66°C (R = (CO)(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>). Kõrged  $T_g$ -väärtused on tingitud isosorbiidi jäigast bitsüklilisest struktuurist, mis kandub edasi polümeeri. Esialgsel hinnangul võiksid saadud polümeerid asendada stüreeni/polüstüreeni paljudes kõrgtehnoloogilistes rakendustes (nt pakendite pinnakatted, värvid, põrandate pinnakatted, kõrge temperatuuritaluvusega plast jms). Polüstüreeni klaasistumistemperatuur on ca 100°C, seega on saadud polümeerid märgatavalt jäigemad võimaldades kasutada nt väiksemaid koguseid.



Kõrvaloleval oleval fotol on näha üks sünteesitud toorpolümeer (valge pulber viaalis,  $R = (\text{CO})\text{CH}_3$ ) ning sellest valmistatud kile. Lisaks varem nimetatud polüstüreenile oleks omaduste poolest veel heaks võrdluseks fossiilsest toorainest saadav nn pleksiklaas (PMMA polümeer).

Meie sünteesitud polümeeri klaasistumistemperatuur on pleksiklaasi omast ca  $25^\circ\text{C}$  võrra kõrgem, olles seega temast veelgi jäigem.

Saadud tulemused ja uued polümeerid/materjalid on pakkunud erinevatele ettevõtetele suurt huvi. Kahjuks puuduvad Eestis hetkel vastavate valdkondade ettevõtted, kus toimuks ka arendustöö. On valdavalt ainult müügikontorid või toimub näiteks värviettevõtete korral ainult sisseostetud komponentidest valmistoodangu segamine (retseptid ja arendustöö tehakse mujal). Eesti ettevõtetest otsib Graanul Invest aktiivselt võimalusi biotoodete turule sisenemiseks ning põhimõtteline huvi isosorbiidi ja sellest polümeeride tootmiseks on neil olemas.

Küll oleme aga saanud mitmeid koostöösoove välisfirmadelt. Soome pinnakatetootjaga CH-Polymers oleme teinud koostööd ca 1,5 aastat ning esialgsed testid nende laboris on olnud väga paljulubavad. Pakendite pinnakatetes on asendatud stüreen edukalt isosorbiid-metakrülaadiga. Lisaks on erinevas faasis koostöö toimumas järgmiste välisettevõtetega:

- (i) Metsä Board, Soome, erinevate pakendite pinnakatted;
- (ii) Teknos, Soome, värvid;
- (iii) KHW Mirka, Soome, abrasiivsed pinnakatted;
- (iv) Roquette, Prantsusmaa, isosorbiidi ja isosorbiidiproduktide tootmine.

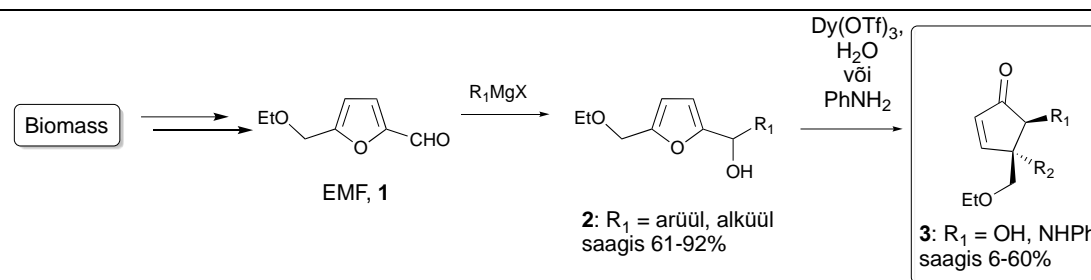
2018 aasta septembris esitasime koos nimetatud ettevõtetega ja kolme akadeemilise partneriga (TalTech, Lündi Ülikool, Tampere Ülikool) rahataotluse Horizon2020 biomajanduse programmi (BBI-JU). Meie uurimisgrupp Tartu Ülikoolist on taotluse juhtpartner. Taotlus baseerub RMK projektis saadud tulemustel ja eesmärk on nende tulemuste rakendamine.

## Teema II “Tsüklopentenooni platvorm”

Teemal II ilmusid teadusartiklid 9.5 ja 9.6.

Esimeses selle teema artiklis (9.5) kirjeldatakse tsüklopentenooniühendite **3** saamist (skeem 5) etoksümetüülfurfuraalist (EMF, **3**). Meetod põhineb Piancatelli ümberasendusel, kus furuaansed ühendid **2** ümbergrupeeruvad Lewis happe juuresolekul tsüklopentenoonideks **3**. Meetod töötab nii alküül- kui ka arüülasendajate korral (asendaja  $R_1$ ), lisaks võib asendaja  $R_2$  olla kas hapnik või lämmastik.

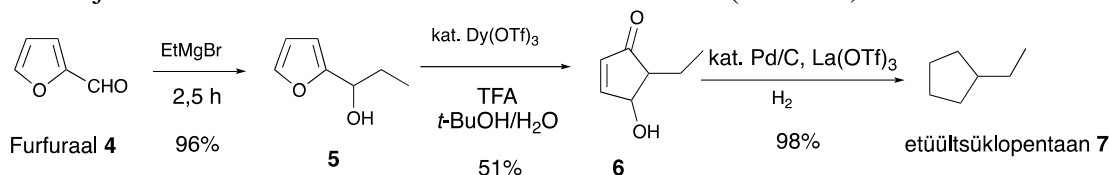
Väljatöötatud strateegia võimaldab biomassist saadud süsivesikute muundamist tsüklopentenoonideks, mis omab potentsiaali saamaks platvormühendiks “rohelisele” keemiatööstusele.



**Skeem 5.** Biomassist saadud EMF-i (**1**) stereoselektiivne konverteerimine tsüklopentenooni ühenditeks **5**.

Tsüklopentenoonide valdkonna teise artikli (9.6) idee tekkis meil uurimistöö käigus ja projekti taotluses kirjeldatud ei olnud.

See kirjeldab furfuraali uudset muundamist biokütuseks (Skeem 6).



**Skeem 6.** Furfuraali muundamine potentsiaalselt biokütuseks **4**.

Furfuraalile **4**, mis on laialt levinud platvorm-kemikaal hemitselluloosist, lisatakse esmalt kõrge saagisega (96%) etüülgrupp, kasutades selleks reagenti EtMgBr ning Grignard'i reaktsiooni. Reagent EtMgBr on potentsiaalselt samuti saadav biomassist, täpsemalt etanoolist. Järgneb düsproosium-katalüüsitud ümberasendusreaktsioon, mis muundab furfaaniühendi **5** tsüklopentaanderivaadiks **6**. Viimases etapis taandatakse vesinikuga pallaadiumi ja lantaani katalüsaatori juuresolekul ühendist **6** kõik funktsionaalsed rühmad, saades alkaan **7**. Etüülsüklopentaan **7** on keemistemperatuuriga 103°C ning oktaanarvuga 67 potentsiaalne biokütus furfuraalist. Tegemist on esimese meetodiga, mis võimaldab potentsiaalse biokütuse etüülsüklopentaani **7** sünteesi lignotselluloosilisest biomassist.

Lisaks eelpool kirjeldatule ilmus RMK projekti toel raamatupeatükk, mis kirjeldab erinevaid uusi võimalusi puidu biomassi konverteerimiseks eelkõige automootorites kasutatavateks kütusteks:

A. Bredihhin and L. Vares, Conversion of Biomass to Biofuels, in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2017, p. 1-44.

Tegevust on populaarteaduslikus vormis tutvustatud:

- ERR-i Ringvaate saates <https://arhiiv.err.ee/vaata/ringvaade-1741-271878> (alates 19:57);
- Novaatoris (<https://novaator.err.ee/259778/metsik-teadusvideo-puidu-biomassist-kemikaalide-ja-plastiku-tegemine>);
- Teadussaates "Labor"

### 7.1 Projekti lühikokkuvõte (maksimaalselt 500 tähemärki)

Projekti tähtsaimaks tulemuseks on puidu biomassist saadava isosorbiidi baasil erinevate uudsete polümeeride saamine ja skaleeritavate saamise meetodite väljatöötamine. Saadud polümeerid on kõrge klaasistumistemperatuuriga ja seetõttu sobivad nõudlikesse rakendustesse, kuhu seni pole õnnestunud sobivate omadustega biopõhised polümeere luua. Konkreetsete kasutusalaadena võib nimetada

temperatuurikindlat plasti ja erinevaid pinnakatteid (nii värvid kui paber- ja kartongpakendite kaitsekihid) ja uudsetel polümeeridel on potentsiaal asendada fossiilset stüreeni ja metüülmetakrülaati nimetatud rakendustes. Väljatöötatud metodoloogia on hõlpsalt rakendatav suures skaalas, on majanduslikult konkurentsivõimeline ning koostöös ettevõtete ja jätkame selle testimist konkreetsetes toodetes.

## 7.2 Abstract (maksimaalselt 300 tähemärki)

Projektis töötati välja: (i) rida uudseid lignotselluloosist pärit isosorbiidil põhinevaid kõrgtehnoloogilisteks rakendusteks sobivaid polümeere (pinnakatted, kõrget temperatuuri taluv plast); (ii) tsüklipentaani platvorm erinevateks rakendusteks, millest üks on biokütus; (iii) lahutati biokatalüütiliselt tselluloosist saadava gamma-valerolaktooni kaks stereoisomeeri, mis tõstab nende isomeeride hinda mitme suurusjärgu võrra.

Kokku ilmus 4 originaalpublikatsiooni kõrge mõjuindeksiga ajakirjades, lisaks üks patenditaotlus, raamatupeatükk ning mitmed ülesastumised konverentsidel. Kaitsti kaks magistritööd ja poolleli on kaks doktoritööd.

Uuringu läbiviija hindab projekti edukaks ning tulemuste rakendamiseks on alustatud koostööd mitmete ettevõtete ja jätkame selle testimist konkreetsetes toodetes.

## 8. PROJEKTIGA HAAKUVAD DOKTORI- JA MAGISTRITÖÖD:

Livia Matt – magistritöö, “Isosorbiidi derivaatide polümeerisimine”, kaitstud 2017 a kevadel (töö võitis üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil II preemia;

Siim Laanesoo – magistritöö, “Isomanniidsete ligandide rakendamine asümeetrilises sünteesis, kevad 2017

Projekti raames töötavad ka kaks doktoranti, kelle tööd tulevad kaitsmisele mõne aasta pärast.

## 9. PROJEKTI RAAMES AVALDATUD PUBLIKATSIOONID:

1. P. Villo, L. Matt, L. Toom, I. Liblikas, T. Pehk and L. Vares, Hydroformylation of Olefinic Derivatives of Isosorbide and Isomannide, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**, 7510-7517.

2. L. Matt, J. Parve, O. Parve, T. Pehk, T. H. Pham, I. Liblikas, L. Vares and P. Jannasch, Enzymatic Synthesis and Polymerization of Isosorbide-Based Monomethacrylates for High-Tg Plastics. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 17382-17390.

3. A. Moreno, N. Bensabeh, J. Parve, J. C. Ronda, V. Cádiz, M. Galià, L. Vares, G. Lligadas, V. Percec, SET-LRP of Bio- and Petroleum-Sourced Methacrylates in Aqueous Alcoholic Mixtures. *Biomacromolecules* 2019, **20**, 1816-1827.

4. Patent application “Synthesis and Polymerization of Isosorbide-based Monomethacrylates,” Priority no: GB1807794.1; Priority date: 14.05.2018.

5. A. Bredihhin, S. Luiga and L. Vares, Application of 5-Ethoxymethylfurfural (EMF) for the Production of Cyclopentenones, *Synthesis*, 2016, **48**, 4181-4188.

6. A. Bredihhin, S. Salmar and L. Vares, Route for Conversion of Furfural to Ethylcyclopentane, *ACS Omega*, 2018, **3**, 10211-10215.

7. A. Bredihhin and L. Vares, Conversion of Biomass to Biofuels in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2017, p. 1-44.

Lisaks tutvustati tulemusi mitmel rahvusvahelisel konverentsil nii suulise ettekande kui postri vormis.

<b>10. Projekti juht (nimi): Lauri Vares</b>	<b>Allkiri:</b> /allkirjastatud digitaalselt/	<b>Kuupäev:</b> kuupäev digiallkirjas
<b>11. Taotleja esindaja kinnitus aruande õigsuse kohta (nimi, amet):</b> <b>Kristjan Vassil, teadusprorektor</b>	<b>Allkiri:</b> /allkirjastatud digitaalselt/	<b>Kuupäev:</b> kuupäev digiallkirjas

NB! Aruanne esitada elektrooniliselt e-posti aadressil: [teadus@rmk.ee](mailto:teadus@rmk.ee)