

**Aminometyylifosfonaattiligandien syntetisoiminen ja niiden  
hyödyntäminen lantanoidien talteenotossa**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

23.4.2020

Emilia Virtanen



## Tiivistelmä

Lantanoideja sovelletaan hyvin laajasti teknologian eri osa-alueilla ja uusiutuvan energian tuotannossa. Tulevaisuudessa vihreämmän energian ja sähköautojen yleistyessä lantanoidien kysyntä tulee kasvamaan entiseltään. Jo tällä hetkellä lantanoidien tuotannossa ilmenee tasapaino-ongelma, jossa osaa lantanoideista tuotetaan ylimäärin, mutta kriittisiä lantanoideja kuten neodyymiä tuotetaan suhteessa vähän sen suureen kysyntään. Tasapaino-ongelmaan ja lantanoidien kasvavaan kysyntään voitaisiin tulevaisuudessa vastata alkamalla hyödyntämään sekundäärisiä lähteitä. Potentiaalisia sekundäärisiä lähteitä ovat erityisesti teollisuuden sivuvirrat ja elektroniikkaromu. Kierrätysasteet lantanoidien lopputuotteille ovat kuitenkin tällä hetkellä vain noin prosentin luokkaa, sillä kustannustehokkaita kierrätysprosesseja ei vielä ole kehitetty. Lantanoidien tehokas kierrättäminen vaatisi siten sekundääristen lähteiden uuttoprosessien kehittämistä tehokkaampaan suuntaan esimerkiksi uuttoreagensseja parantelemalla. Tällä hetkellä tutkitaan jo nykyiseltään yleisesti käytettyjen reagenssien uuttotehokkuuden parantamista sekä etsitään uusia uuttoreagensseja, kuten  $\alpha$ -aminofosfonaatteja, jotka ovat antaneet alustavasti hyviä tuloksia.  $\alpha$ -Aminofosfonaatteja voidaan syntetisoida suoraviivaisesti kolmen komponentin synteesireiteillä.

Pro gradu tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään ensin lyhyesti lantanoidien perusominaisuuksia ja tarkastellaan niiden käyttökohteita, tuotantoa ja mahdollisia sekundäärisiä lähteitä. Sitten käydään lävitse tutkimuksia lantanoidien talteenottamisesta sekundäärisistä lähteistä ja tarkastellaan perinteisten uuttoreagenssien muodostamien ioninesteiden tutkimuksia sekä tutkimuksia  $\alpha$ -aminofosfonaattien toimivuudesta uuttoreagensseina. Lopuksi tarkastellaan vielä  $\alpha$ -aminofosfonaattien synteesireittejä eri lähtöaineista.

Kokeellisessa osassa syntetisoitiin kolme  $\alpha$ -aminodimetyylifosfonaattia kirjallisuudessa raportoidulla tavalla.  $\alpha$ -Aminodimetyylifosfonaattien kompleksoitumista tutkittiin tekemällä  $^{31}\text{P}$  NMR-titrauksia, jolloin havaittiin tutkittavana olleen ligandin koordinoituvan 1:3 metalli-ligandisuhteella yttriumin kanssa. Syntetisoiduille yhdisteille tehtiin uutto ja saostuskokeita lantanoidien kanssa typpi- ja rikkihapossa synteettisillä liuoksilla. Aminofosfonaattien substituenttien havaittiin vaikuttavan kykyyn uuttaa ja saostaa lantanoideja liuoksesta. Syntetisoiduista yhdisteistä parhaimmaksi uuttoreagenssiksi soveltuisi difosfonaatti, jonka substituenttina on teollisuudessakin käytetty 2-etyyliheksyyli.

## Esipuhe

Pro gradu tutkielman kokeellinen osuus suoritettiin toukokuun ja lokakuun välisenä aikana vuonna 2019 Jyväskylän yliopistossa kemian laitoksella. Tutkielman kirjallinen osuus kirjoitettiin keväällä 2020. Kirjallisuuslähteitä haettiin käyttämällä SciFinder, Reaxys ja Google Scholar hakukoneita. Kemian perusteoksia haettiin Jyväskylän yliopiston kirjaston hakukoneella.

Haluan kiittää Kaisa Helttusta kompleksointimittauksissa avustamisesta sekä titrausdatan käsittelystä, Ari Väisästä ja Elmeri Lahtista avustamisesta ICP-OES-mittauksissa ja erityisesti työni ohjaajaa Jani Moilasta mahdollisuudesta tehdä poikkitieteellistä tutkimusta. Kiitän myös pääryhmien kemian tutkimusryhmää innostavasta työilmapiiristä.

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe .....	ii
Sisällysluettelo .....	iii
Käytetyt lyhenteet .....	v
Kirjallinen osa .....	1
1 Johdanto .....	1
2 Lantanoidit .....	2
2.1 Ominaisuudet ja luokittelu .....	3
2.2 Käyttökohteet .....	5
2.2.1 Kestomagneetit .....	7
2.2.2 Nikkelimetallihydridiakut.....	8
2.2.3 Muut sovellutuskohteet.....	9
2.3 Tuotanto .....	9
2.3.1 Primääriset lähteet .....	10
2.3.2 Sekundääriset lähteet ja kierrätys .....	13
2.3.2.1 Teollisuuden sivuvirrat .....	15
2.3.2.2 Elektroniikkaromu .....	16
3 Lantanoidien talteenotto prosessit fosforipohjaisilla uuttoreagensseilla.....	17
3.1 Lantanoidien erotustehokkuuden parametrit.....	19
3.2 Talteenotto sekundäärisistä lähteistä .....	19
3.2.1 Lentotuhkat .....	20
3.2.2 Neodyymimagneetti.....	21
3.2.3 Fosforoivat jauheet .....	22
3.3 Ioninesteet .....	23
3.3.1 [A336][EHEHPA] ja [A336][D2EHPA].....	24
3.3.2 [A336][EHEHPA] Uuttomekanismi.....	26
3.3.3 Kationin vaikutus ioninesteen uutto-ominaisuuksiin .....	26
3.4 $\alpha$ -Aminofosfonaatit .....	27
3.4.1 HEHAPP.....	28
3.4.2 HEHHAP .....	29
3.4.3 HEHAMP .....	31
4 $\alpha$ -Aminofosfonaattiyhdisteiden synteesejä .....	31
4.1 Mannich-tyyppinen reaktio .....	32
4.2 Katalysoidut reaktiot .....	34

4.2.1	Primääristen amiinien katalysoitu reaktio .....	34
4.2.2	Tertiääristen amiinien katalysoitu reaktio .....	35
4.3	Katalyyttivapaat reaktiot .....	37
4.3.1	C-N sidoksen funktionalisointi .....	37
4.3.2	Synteesi ultraääntä käyttäen .....	38
4.4	Synteesi nitroyhdisteitä käyttäen .....	40
4.5	Synteesi nitriliyhdisteistä .....	41
4.6	Synteesi amideista .....	42
4.6.1	Monofosfonaattien syntetisoiminen .....	42
4.6.2	Bisfosfonaattien syntetisoiminen .....	44
5	Yhteenveto .....	45
6	Kirjallisuus .....	46

## Käytetyt lyhenteet

D2EHPA	di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
DCM	Dikloorimetaani
DME	Dimetyylieetteri
DMF	Dimetyyliformamidi
DMSO	Dimetyylisulfoksidi
DTBMP	2,6-di-tert-butyli-4-metyylipyridiini
EHEHPA	2-etyyliheksyyli fosforihappo mono-2-etyyliheksyyliesteri
EtOH	Etanoli
HEHAPP	2-etyyliheksyyli-3-(2-etyyliheksyyliamino)penta-3-nyyli fosfonaatti
HEHAMP	(2-etyyliheksyyliamino)metyylifosfonaatti mono-2-etyyliheksyyliesteri
HEHHAP	heptyyliaminometyylifosfonaatti mono-(2-etyyliheksyyli)esteri
ICP-OES	Induktiivisesti Kytketty Plasma- Optinen Emissiospektroskopia ( <i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy</i> )
IUPAC	Kansainvälinen teoreettisen ja sovelletun kemian liitto ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
Ln	Lantanoidi
NHPI	N-hydroksyftalimiidi
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
THF	Tetrahydrofuraani
TOPO	Trioktyylifosfiinioksidi

## Kirjallinen osa

### 1 Johdanto

Lantanoideihin pohjautuvista materiaaleista on tullut välttämättömiä raaka-aineita nykyajan elektroniikkalaitteissa ja muissa teknillisissä sovelluksissa, koska niitä hyödynnetään niin sähköautojen akuissa, älypuhelimissa kuin uusiutuvan energian tuotannossa. Korvaamattomia lantanoideista tekevät niiden erityiset magneettiset ja optiset ominaisuudet.<sup>1</sup> Yksi suuri sovelluskohde lantanoideille on siten vahvat kestopagneetit.<sup>2</sup> Lantanoidien kysynnän kasvaessa vihreämmän energiantuotannon ja sähköautojen yleistyessä,<sup>2,3</sup> sekä kaivostoiminnan hankaloituessa ja Kiinan vallitsevan, lähes monopolisen aseman myötä, on viimeaikoina alettu kiinnittämään huomiota lantanoidien kierrättämiseen.<sup>4</sup> Kaivostoiminnan ympäristövaikutuksia on myös tutkittu viimeaikoina ja havaittu, että sekundäärisistä lähteistä lantanoideja tuottaessa ympäristövaikutukset jäävät vähäisemmiksi, jonka myötä sekundääristen lähteiden hyödyntäminen olisi ympäristönkin kannalta suotavaa.<sup>5</sup> Lantanoidien tuotannossa esiintyvään tasapaino-ongelmaan, jossa osaa lantanoideista tuotetaan ylimäärin ja osaa vain juuri vastaamaan niiden kysyntään, voitaisiin vastata talteenottamalla kriittisempiä metalleja sekundäärisistä lähteistä, missä niitä esiintyy suhteellisen suurina määriä verrattuna mineraaleihin.<sup>6,7</sup>

Fosfonaattiyhdisteitä käytetään yleisesti teollisuudessa uuttoreagensseina, kun lantanoideja uutetaan neste-nesteuutoissa selektiivisesti erilleen toisistaan.<sup>8</sup> Yleisimpien uuttoreagenssien selektiivisyyden ollessa kuitenkin suhteellisen huono, tarvitsevat nykyiset uuttoprosessit paljon energiaa, liuottimia ja uuttoreagensseja. Viimeaikaiset tutkimukset ovatkin keskittyneet tutkimaan nykyisten uuttoreagenssien tehokkuuden parantamista tai kehittämään täysin uusia tehokkaampia uuttoreagensseja. Perinteisistä uuttoreagensseista koostuvat ioninesteet<sup>9-11</sup> ovat osoittaneet hyvää uuttotehokkuutta lantanoideja kohtaan. Viimeaikoina on tutkittu myös  $\alpha$ -aminofosfonaattien<sup>12-15</sup> kykyä uutaa lantanoideja niiden seoksista.  $\alpha$ -Aminofosfonaatit ovat herättäneet lähinnä kiinnostusta, niiden farmakologisten<sup>16</sup> ominaisuuksien myötä, ja uuttoreagensseina niitä on tutkittu vielä suhteellisen vähän.  $\alpha$ -Aminofosfonaattien etuna on niiden suoraviivainen syntetisoiminen; reaktiot voidaan usein tehdä kolmen komponentin



kautta yhdessä kolvissa, jolloin välituotteita ei tarvitse eristää ja puhdistaa, ja saanto on korkeampi, kun hävikkiä ei välituotteen käsittelyssä synny. Myös liuotinta kuluu vähemmän, kun koko reaktio tehdään samassa liuottimessa, eikä sitä välissä suodateta pois.

## 2 Lantanoidit

Lantanoidit käsittävät jaksollisessa järjestelmässä atomiluvuilla 57-71 olevat alkuaineet lantaanista lutetiumiin. Yttriumin samankaltaisten ominaisuuksien myötä luokitellaan se usein lantanoidien kanssa samaan, harvinaisten maametallien ryhmään, johon kansainvälisen teoreettisen ja sovelletun kemian liiton, IUPAC:n (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) määritelmän mukaan luetaan myös skandium.<sup>17</sup> Kuvassa 1 on esitettyinä lantanoidit, yttrium ja skandium jaksollisessa järjestelmässä.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

1 H hydrogen 1.008 (1.0078, 1.0082)																	2 He helium 4.0026
3 Li lithium 6.94 (6.939, 6.941)	4 Be beryllium 9.0122	Key: atomic number Symbol name conventional atomic weight standard atomic weight										5 B boron 10.81 (10.806, 10.821)	6 C carbon 12.011 (12.009, 12.012)	7 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.008)	8 O oxygen 15.999 (15.999, 16.003)	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)											13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086 (28.084, 28.088)	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.457)	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.97(8)	35 Br bromine 79.904 (79.901, 79.907)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.96	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.49	81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.38)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 145.0	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.06	71 Lu lutetium 174.97			
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium			

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016.  
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

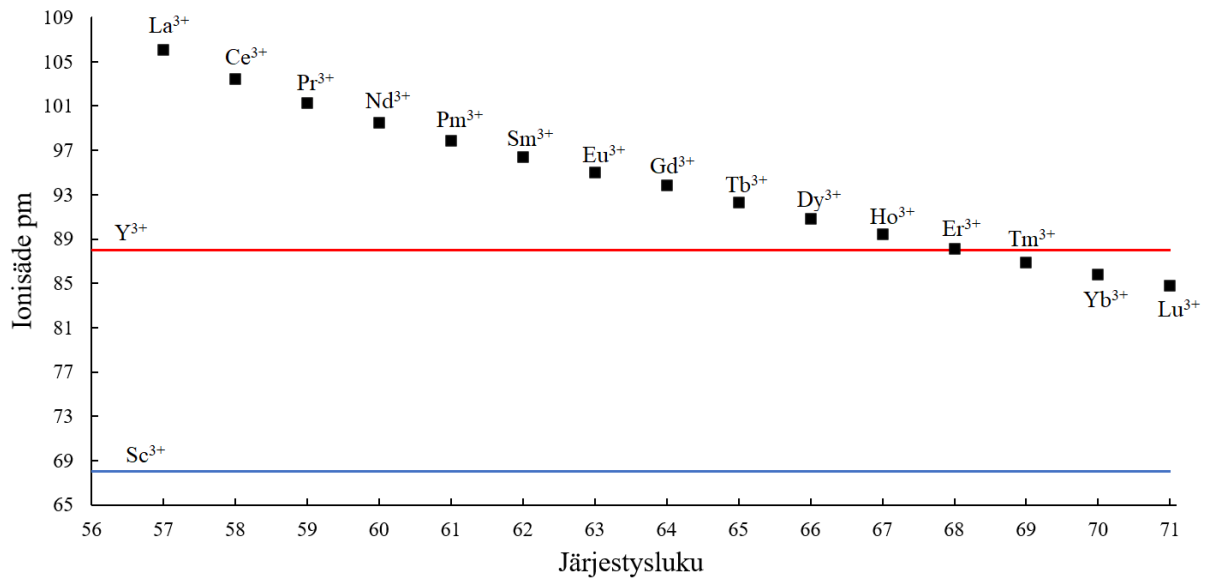
Kuva 1. Lantanoidien, yttriumin ja skandiumin muodostama harvinaisten maametallien ryhmä korostettuna punaisella jaksollisessa järjestelmässä. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry

Skandiumin kemialliset ominaisuudet eroavat kuitenkin muiden harvinaisten maametallien kanssa, johtuen skandiumin pienemmästä ionisäteestä suhteessa lantanoideihin tai yttriumiin. Pienemmän ionisäteen myötä skandiumin koordinaatiokemia on hieman rajoittuneempaa, ja vaikka skandiumia tuotetaankin yttriumpitoisesta mineraalista, sitä harvemmin esiintyy samoissa mineraaleissa lantanoidien kanssa.<sup>1</sup> Erilaisten ominaisuuksiensa myötä skandium jätetään usein harvinaisten maametallien tarkastelussa pois. Nimestään huolimatta harvinaisiin maametalleihinkin kuuluvat lantanoidit ja yttrium eivät ole maankuoressa harvinaisia.<sup>18</sup> Prometiumia, jolla ei ole pysyvää isotooppia, lukuunottamatta jokaista lantanoidia ja yttriumia esiintyy luonnossa enemmän kuin esimerkiksi kultaa.

## 2.1 Ominaisuudet ja luokittelu

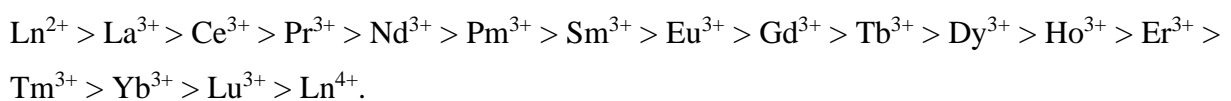
Lantanoidit ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan keskenään huomattavan samankaltaisia, joka johtuu sekä lantanoidien elektronirakenteesta että 4f-orbitaalien sijainnista 5p- ja 5s-orbitaalien peitossa, lähellä atomin ydintä. 4f-orbitaalien sijainnin myötä lantanoidien sitoutuminen on ionista eivätkä koordinoituvat ligandit juuri vaikuta 4f-orbitaalien elektronien käyttäytymiseen. Lantanoidien spektrit koostuvat siten 4f-f transitioiden terävistä signaaleista. Kaikki lantanoidit ovat paramagneettisia hapetusasteella  $\text{Ln}^{3+}$  lantaania ja lutetiumia lukuunottamatta.<sup>19</sup>

Luonnossa lantanoidit esiintyvät lähes aina  $\text{Ln}^{3+}$ -hapetusasteella muutamia poikkeuksia, kuten  $\text{Eu}^{2+}$  ja  $\text{Ce}^{4+}$  lukuun ottamatta.  $\text{Ln}^{3+}$  hapetusasteen yleisyyden selittää lantanoidien peruskonfiguraatio, joka on  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  paitsi alkuaineille La, Ce, Gd ja Lu, jotka esiintyvät konfiguraatiolla  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ . Kun kyseisestä elektronirakenteesta poistetaan molemmat 6s-kuoren elektronit ja joko 5d- tai 4f-orbitaalilta yksi lisää, päästään hapetusasteelle  $\text{Ln}^{3+}$ . Tätä useamman elektronin poistaminen on hyvin hankalaa ytimen varauksen vetäessä 4f-kuoren elektroneja voimakkaasti puoleensa. Poikkeuksena löytyy kuitenkin lantanoideja, joiden elektronikonfiguraatiot sallivat  $\text{Ln}^{3+}$  hapetusasteesta poikkeavat hapetusolat, kuten  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$  ja  $\text{Yb}^{2+}$ , sillä lantanoidien f-orbitaalit muodostavat stabiilit elektronikonfiguraatiot  $f^0$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ),  $f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$  ja  $\text{Tb}^{4+}$ ) ja  $f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ) kyseisillä hapetusasteilla.  $\text{Ln}^{3+}$  hapetusasteista poikkeavia hapetuslukuja voidaan hyödyntää, kun lantanoidien seoksista erotellaan yksittäisiä alkuaineita.<sup>19</sup>



Kuva 2. Ln<sup>3+</sup>-ionien säteet järjestysluvun kasvaessa. Punaisella yttriumin ja sinisellä skandiumin ionisäde suhteessa lantanoideihin.<sup>20</sup>

Ytimen varauksen vetäessä heikosti suojattuja 4f-orbitaalien elektroneita puoleensa suuremmalla voimalla atomiluvun kasvaessa, havaitaan lantanoideilla tasainen atomisäteiden pieneneminen järjestysluvun kasvaessa (Kuva 2).<sup>1</sup> Kyseistä ilmiötä kutsutaan lantanoidisupistumaksi. Vaikka pientymistä havaitaan myös d-lohkun alkuaineilla, on se suurempaa lantanoideilla, koska d-orbitaaleilla sijaitsevat elektronit varjostavat toisiaan ytimen varaukselta enemmän kuin f-orbitaalien elektronit. Kuvaa 2 tarkastelemalla voidaan havaita, että yttriumin ionisäde sijoittuu lähelle erbiumin ionisädettä, joka selittää yttriumin samankaltaisuuden varsinkin raskaampien lantanoidien kanssa. Skandiumin ionisäteiden puolestaan voidaan havaita olevan pienempi suhteessa muihin harvinaisiin maametalleihin. Atomikoon tasainen pientyminen vaikuttaa suoraan lantanoidien emäksisyyteen. Suuremmat ionit ovat emäksisempiä ytimen vetäessä puoleensa elektroneja heikommin verrattuna pienempikokoisempiin ioneihin. Ln<sup>2+</sup>-ionit ovat emäksisempiä, ja Ln<sup>4+</sup> puolestaan happamampia kuin Ln<sup>3+</sup>-ionit. Lantanoidit voidaan asettaa sarjaan emäksisyytensä perusteella seuraavasti:



Lantanoidien emäksisyseroja hyödynnetään niiden erotusmenetelmissä, kuten esimerkiksi ioninvaihtomenetelmässä, fraktiokiteytyksessä tai -saostuksessa. Lantanoidien koon ja

emäksisyserojen ollessa pieniä vierekkäisten lantanoidien välillä, on erityisesti niiden erottaminen toisistaan hankalaa.<sup>19</sup>

Vaikka lantanoidit ovatkin kemiallisilta ominaisuuksiltaan samankaltaisia, voidaan ne luokitella atomipainonsa ja ionisäteidensä mukaan karkeasti kevyiksi ja raskaiksi lantanoideiksi. Kevyiksi lantanoideiksi luokitellaan useimmiten lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi ja samarium, jotka ovat atomisäteeltään suuremmasta päästä. Raskaiksi lantanoideiksi puolestaan luokitellaan loput atomisäteeltään pienemmät europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium. Yttrium luetaan yleensä raskaiden lantanoidien kanssa samaan ryhmään sen ionisäteen ollessa hyvin lähellä erbiumia. Skandiumia ei luokitella yleensä kumpaankaan ryhmään muista poikkeavan atomisäteensä vuoksi. Lantanoidien luokittelu tällä tapaa ei kuitenkaan ole ihan yksiselitteistä ja raja kevyiden ja raskaiden lantanoidien välillä vaihtelee lähteestä riippuen. Joissain tapauksissa luokitellaan lantanoidit myös kolmanteen keskikokoisten lantanoidien ryhmään, johon kuuluvat lantanoidit europiumista dysprosiumiin yttriumin kanssa. Vaihtoehtoinen tapa luokitella lantanoideja on niiden tuotannon ja kysynnän perusteella kriittisiksi, ei-kriittisiksi ja ylimäärin oleviksi lantanoideiksi.<sup>21</sup> Kriittisiksi lantanoideiksi luokitellaan Nd, Eu, Tb, Dy, Y ja Er. Ei-kriittisiä lantanoideja puolestaan ovat La, Pr, Sm ja Gd, ja ylimäärin olevia lantanoideja ovat loput Ce, Ho, Tm, Yb ja Lu.

## 2.2 Käyttökohteet

Magneettisten ja optisten ominaisuuksiensa myötä lantanoideja käytetään laajasti teknologian eri osa-alueilla, esimerkiksi tietokoneissa, valaistuksessa ja sähköautojen akuissa. Etenkin uusiutuvan energian tuotannossa, kuten tuuliturbiineissa ja aaltovoimassa, hyödynnetään suuria neodyymimagneetteja. Tulevaisuudessa lantanoidien kysynnän odotetaan kasvavan entisestään vihreämmän teknologian, tuuliturbiinien ja sähköautojen ottaessa enemmän jalansijaa.<sup>22,23</sup> Taulukossa 1 on koottuna kullekin lantanoidille ja yttriumille niiden yleisimpiä käyttökohteita.

Taulukko 1. Lantanoidien ja yttriumin yleisimpiä käyttökohteita. Radioaktiivisuutensa myötä taulukossa ei ole esitettyä prometiumia.<sup>4,23</sup>

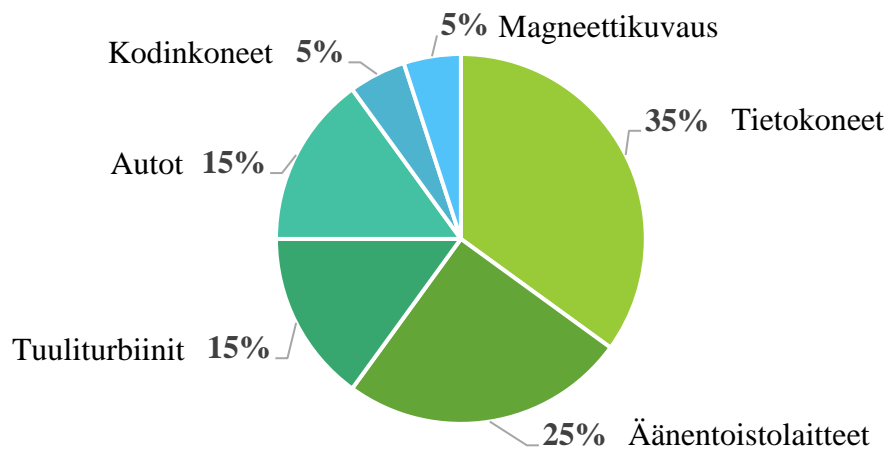
<b>Lantanoidi</b>	<b>Käyttökohde</b>
<b>Y</b>	Nestekidenäytöt, energiatehokkaat lamput
<b>La</b>	NiMH-akkujen metalliseokset, fosforoivat aineet, laserit, katalyytit öljynjalostuksessa
<b>Ce</b>	NiHM-akkujen metalliseokset, teräksen valmistus
<b>Pr</b>	Kestomagneetit, NiHM-akkujen metalliseokset, hitsauslasit, laserit
<b>Nd</b>	Kestomagneetit, lasin ja keramiikan väriaine, laserit, mikrofonit
<b>Sm</b>	Kestomagneetit, ydinreaktorien kontrollisauvat, magneetit
<b>Eu</b>	Fosforoiva aine valaistuksessa, nestekidenäytöt
<b>Gd</b>	Ydinreaktoreiden suojukset, elektroniikka, magneettikuvauksen kontrastiaine
<b>Tb</b>	Kestomagneetit, laserit, kaikuluotaus
<b>Dy</b>	Kestomagneetit, kiintolevyt, laserit, valaistus
<b>Ho</b>	Laserit, lasin väriaine, vahvat magneetit
<b>Er</b>	Laserit, lasin väriaine
<b>Tm</b>	Korkean tehokkuuden laserit, magneetit
<b>Yb</b>	Aurinkopaneelit, laserit, ruostumattoman teräksen metalliseos
<b>Lu</b>	Röntgenin fosforisoiva aine, raakaöljyn jalostus

Taulukosta 1 voidaan havaita lantanoideja hyödynnettävän etenkin magneeteissa, lasereissa, valaistuksessa, katalyyteissä, akkujen metalliseoksissa sekä lasi- ja keramiikkatuotteissa. Lantanoidien suurimmat käyttökohteet vaihtelevat maittain ja maanosittain, esimerkiksi Yhdysvalloissa suurin käyttökohde lantanoideille on katalyytit (75 %)<sup>24</sup> siinä missä maailmanlaajuisesti suurimmaksi sovellutuskohdeeksi on noussut lantanoidien hyödyntäminen lasi- ja keramiikkatuotteissa (30 %).<sup>2</sup> Merkittäviä sovellutuskohdeita ovat myös lantanoideja sisältävät neodyymimagneetit (NdFeB-magneetit) ja nikkelimetallihydridiakut (NiMH-akut) niiden ollessa oleellinen osa uusiutuvan energian tuotantoa ja vihreämpää teknologiaa. Juuri neodyymimagneettien ja NiMH-akkujen kysynnän on ennustettu tulemaan kasvamaan tulevaisuudessa merkittävästi, jonka myötä tarkastellaan tarkemmin kestomagneettien ja NiMH-akkujen ominaisuuksia ja koostumusta.

### 2.2.1 Kestomagneetit

Lantanoideja hyödyntäviä kestopagneetteja on kahdenlaisia: neodyymipitoisia NdFeB magneetteja ja samariumia sisältäviä SmCo magneetteja. Näistä kahdesta tällä hetkellä käytetyimpiä ovat neodyymimagneetit parempien magneettisten ominaisuuksiensa myötä. SmCo magneetit kattavat vain noin 2 % kestopagneettien tuotannosta.<sup>25</sup>

Neodyymiä sisältäviä NdFeB magneetteja hyödynnetään laajasti tietokoneissa, äänentoistolaitteissa sekä sähkö- ja hybridiautojen akuissa. Akkujen lisäksi autoissa hyödynnetään neodyymimagneetteja myös muualla, kuten autojen ovissa kaiuttimissa ja jarruissa.<sup>3</sup> Sovelluskohteet neodyymimagneeteille on listattuna kuvassa 3, josta voidaan havaita tietokoneiden olevan suurin sovellutuskohte, sillä neodyymimagneetteja hyödynnetään erityisesti niiden kiintolevyissä.



Kuva 3. Neodyymimagneettien yleisimpiä sovellutuskohteita.<sup>26</sup>

Neodyymimagneetit koostuvat pääosin raudasta ja lantanoideja magneeteissa on vaihtelevin pitoisuuksin 27-31 %.<sup>27</sup> Nimensä mukaisesti neodyymimagneetit koostuvat lantanoidien osuudelta suurimmaksi osaksi neodyymistä ja muita lantanoideja, dysprosiumia, praseodyymiä ja terbiumia on vaihteleva määrä. Neodyymiä korvataan osittain praseodyymillä, sillä riippuen

praseodyymin markkinahinnasta, on se halvempi vaihtoehto neodyymille, eikä praseodyymin lisääminen merkittävästi vaikuta neodyymimagneettien magneettisiin ominaisuuksiin.<sup>28</sup> Neodyymiä ja praseodyymiä sisältävät magneetit demagnetisoituvat korkeissa lämpötiloissa, jolloin seokseen lisätään usein dysprosiumia ja joskus myös terbiumia magneettien stabiilisuuden lisäämiseksi korkeammissa lämpötiloissa. NdFeB magneettien koostumus vaihtelee käyttökohteittain ja esimerkiksi tietokoneiden kiintolevyissä käytettäviin magneetteihin ei vuoden 2011 jälkeen olla enää juuri lisätty dysprosiumia.<sup>27</sup> Eniten pienikokoisia NdFeB magneetteja käytetään tietokoneiden kiintolevyissä ja äänentoistolaitteissa. Isokokoisia magneetteja käytetään puolestaan tuuliturbiineissa sekä hybridi- ja sähköautojen akuissa. Siinä missä pienimmät elektroniikkalaitteet tarvitsevat vain noin yhden gramman magneettia ja kiintolevyt 10 – 20 grammaa, tarvitaan sähköautoissa kilo ja tuuliturbiineissa tuhannesta kahteen tuhatta kiloa NdFeB magneetteja.<sup>2</sup>

Vaikka NdFeB magneetit ovat syrjäyttäneetkin SmCo magneetit, käytetään niitä myös edelleen pienissä määrin esimerkiksi lentokoneiteollisuudessa, jossa magneettien täytyy operoida korrosoivissa ja hyvin korkeissa lämpötiloissa. SmCo magneetit pysyvät magnetisoituna korkeammissa lämpötiloissa kuin NdFeB magneetit, ja ovat suhteellisen resistenttejä korroosiolle. Vaikka samarium onkin edullisempaa kuin neodyymi, tekee SmCo magneeteista epäedukkaita koboltin korkea hinta, samariumin suuri määrä magneeteissa ja näiden magneettien alhaisempi energiatiheys NdFeB magneetteihin verrattuna.<sup>4,29</sup>

## 2.2.2 Nikkelimetallihydridiakut

Nikkelimetallihydridiakkuja hyödynnetään laajasti elektroniikassa ja etenkin hybridiautojen akuissa. NiMH-akkujen käyttö kuluttajaelektroniikassa on kuitenkin vähitellen laskenut litiumioniakkujen syrjäyttäessä NiMH-akut.<sup>30</sup> NiMH-akut koostuvat neljästä komponentista: anodista, katodista, elektrolyytistä ja teräskuoresta. Anodi koostuu lantanoidien muodostamasta metalliseoksesta, katodi nikkelistä, ja elektrolyytti kaliumhydroksidista.

NiMH-akuissa hyödynnetään lantanoideja erityisesti niiden hyvien vedynvarastointi ominaisuuksiensa myötä.<sup>25</sup> Esimerkiksi puhtaasta lantaanista valmistettu LaNi<sub>5</sub> pystyy absorboimaan merkittävän määrän vetyä ja vapauttamaan absorboimansa vedyn suhteellisen helposti lämpötilaa nostettaessa 50-100 °C. Puhtaiden LaNi<sub>5</sub> akkujen ongelmana on kuitenkin,

että ne vaativat lähtöaineeksi puhdasta lantaania, jonka tuottaminen on kallista. Tämän myötä NiMH-akuissa käytetään kevyiden lantanoidien La, Ce, Pr ja Nd seosta, joka on huomattavasti edullisempaa, mutta seoksen vedyn varastointiominaisuudet eivät ole yhtä hyvät kuin puhtaan lantaanin.

Autoteollisuuden sähköistyessä ja siten sekä NdFeB magneettien että NiMH-akkujen kysynnän kasvaessa lantanoidien kysynnän teollisuudessa on arvioitu tulevan kasvamaan väliltä 78 – 315 tuhatta tonnia vuoteen 2030 mennessä.<sup>3</sup> Tästä kaikesta autoteollisuuden kysynnästä 51 % on ennustettu tulevan olemaan neodyymiä. Muita lantanoideja tarvitaan laskevassa järjestyksessä Dy, Ce, Pr ja La. Vaikka lantanoidien tuotantomäärät kasvavat vuosittain, tulee autoteollisuuden kysyntä kuitenkin laittamaan tuotannon koville.

### **2.2.3 Muut sovellutuskohteet**

Neodyymimagneettien ja NiMH-akkujen lisäksi lantanoidien muita merkittäviä sovellutuskohteita ovat lasi- ja keramiikkatuotteet, fosforoivat aineet ja katalyytit. Lasi- ja keramiikkatuotteissa lantanoideja hyödynnetään väriaineina ja parantamaan lasin optisia ominaisuuksia.<sup>25</sup> Esimerkiksi kameroiden tai mikroskooppien linssit voivat sisältää yli 40 paino-% lantaanioksidia, sillä lantaania sisältävällä lasilla on suuri taitekerroin ja alhainen dispersio, jonka myötä se soveltuu hyvin linssihin. Myös lasin kiillotuksessa käytetään etenkin ceriumoksidia sisältäviä kiillotusjauheita. Valaistuksessa puolestaan hyödynnetään lantanoideja fosforoivissa jauheissa, etenkin yttriumin ja europiumin oksidiseosta tuottamaan punaista valoa. Muita lantanoideja, kuten terbiumia, gadoliniumia, lantaania ja ceriumia käytetään myös sinisen ja vihreän valon tuottamiseksi, mutta pienemmissä määrin. Katalyytteinä lantanoideja hyödynnetään pääasiassa öljynjalostuksessa, jossa käytetään suurimmaksi osin lantaania. Jopa 50 % tuotetusta lantaanioksidista menee öljynjalostuksen katalyytteihin. Ceriumia käytetään lähinnä autojen katalyyteissä.<sup>3</sup>

## **2.3 Tuotanto**

Vuonna 2019 lantanoidien oksideja tuotettiin maailmanlaajuisesti arviolta 210 000 tonnia kaivostoiminnan kautta, josta 132 000 tonnia, 63 % oli Kiinan tuottamaa.<sup>24</sup> Sekundäärisiä



lähteitä sen sijaan hyödynnettiin vielä erittäin vähän, ja arviolta vain 1 % lantanoideja sisältävistä tuotteista kierrätettiin.<sup>6</sup> Tuotantoa kierrätyksen kautta olisi oleellista kasvattaa, sillä lantanoidien tuotannossa esiintyy tasapaino-ongelma, jossa lähinnä lantaania ja ceriumia tuotetaan ylimäärin, ja tarpeellisia neodyymiä ja dysprosiumia ei saada primäärituotannon kautta riittävästi.<sup>29</sup> Lantanoideja esiintyy mineraaleissa pienissä määrin seoksina ja yleensä ceriumin ja lantaanin pitoisuudet ovat muita lantanoideja korkeampia. Jotta neodyymin korkeaan kysyntään voidaan vastata, on lantaani ja ceriumpitoisia mineraaleja louhittava paljon, että mineraalien pienempi määrä neodyymiä saadaan talteen. Tämä johtaa suurempipitoisten lantanoidien liikatuotantoon, koska kysyntää ei ole yhtä paljon, ja siten syntyy tasapaino-ongelma lantanoidien välille tuotannossa. Sekundäärisiä lähteitä hyödyntämällä voitaisiin osittain vastata louhinnasta aiheutuvaan tasapaino-ongelmaan.<sup>6,7</sup>

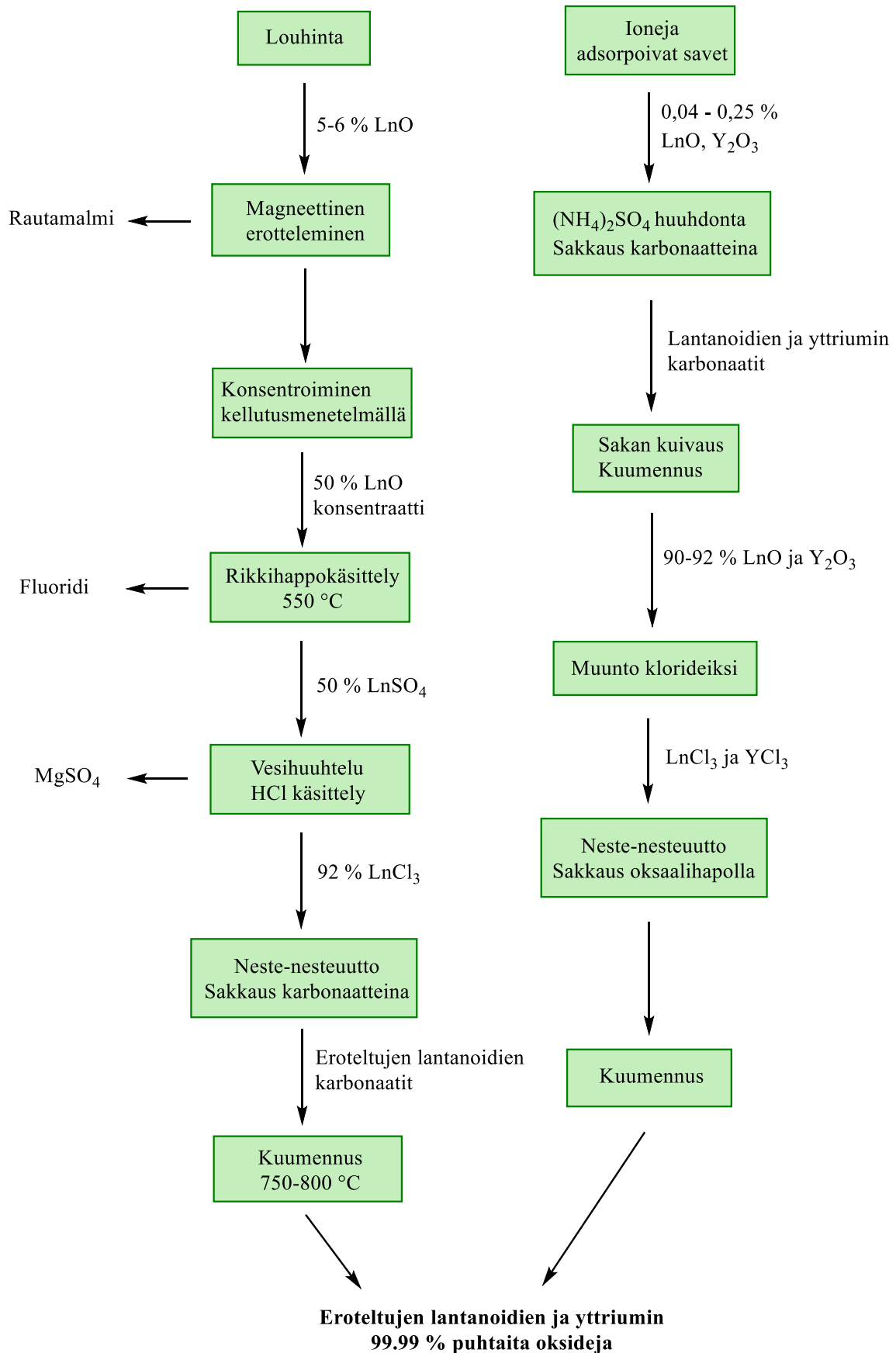
### 2.3.1 Primääriset lähteet

Lantanoideja esiintyy jopa 250 eri mineraalissa, mutta vain harvassa niitä on sellainen konsentraatio, jota kannattaa lähteä jatkoprosessoimaan. Lantanoidi- ja yttriumrikkaita mineraaleja ovat bästnasiitti, monatsiitti ja ksenotiimi, joissa lantanoidipitoisuudet ovat keskimäärin 70 paino-%.<sup>31</sup> Suurin osa mineraaleista sisältää suuremman määrän kevyitä kuin raskaita lantanoideja, joka tekee raskaammista lantanoideista suhteessa harvinaisempia. Tämän myötä raskaiden lantanoidien tuotannossa hyödynnetään myös ioneja adsorboivia savia, joissa lantanoidipitoisuudet ovat huomattavasti alhaisempia kuin mineraaleissa. Ioneja adsorboivissa savissa esiintyy lantanoideja vain noin kolme paino-%. Bästnasiitti on yksi kevyiden lantanoidien, kuten La, Ce, Pr ja Nd mineraali. Monatsiitti sisältää bästnasiitin tavoin pääasiassa kevyitä lantanoideja, mutta myös hieman enemmän painavia lantanoideja sekä lisäksi radioaktiivista thoriumia ja uraania. Monatsiitista lantanoideja tuotettaessa syntyy siten mineraalin käsittelyprosesseissa thoriumia ja uraania sisältävää radioaktiivista jätettä. Ksenotiimi puolestaan on hyvin yttriumrikasta ja ioneja adsorboivat savet voivat sisältää enemmän raskaita kuin kevyitä lantanoideja.<sup>31</sup>

Lantanoidien oksideja tuotetaan primäärilähteistä prosessoimalla kiviainesta useiden vaiheiden kautta. Kiinan Bayan Obo kaivokset sisältävät bästnasiittiä ja monatsiittiä suhteessa 7:3, joista tuotetaan pääasiassa lantaanin, ceriumin, praseodyymin ja neodyymin oksideja sekä samariumin, europiumin ja gadoliniumin oksidiseosta. Bästnasiitti ja monatsiitti saadaan

louhimalla rautamalmia, joka sisältää usein 5-6 % lantanoideja. Louhitusta malmista erotellaan ensin magneettisin menetelmin rauta, jolloin saadaan erilleen monatsiittiä ja bästnasiittiä, joka edelleen käsitellään 50 % konsentraatiksi kellutusmenetelmällä. Konsentraattia käsitellään sitten rikkihapolla kuumassa 550 °C lämpötilassa, jolloin saadaan lantanoidien sulfaatteja. Sulfaatit muutetaan tämän jälkeen vielä 92 prosenttisen puhtaiksi klorideiksi huuhtomalla vedellä ja käsittelemällä vetykloridilla. Lopuksi lantanoidit uutetaan esimerkiksi di(2-etyyliheksyyli) fosforihapolla selektiivisesti ulos. Selektiivisyys perustuu lantanoidien pieniin eroihin emäksisyydessä. Koska emäksisyyserot ovat hyvin pieniä, ututto ei ole kovinkaan selektiivistä lantanoidien välillä, vaan täytyy se toistaa useaan otteeseen tarvittavan puhtauden saavuttamiseksi. Lopuksi toisistaan erotellut lantanoidit vielä sakataan ulos karbonaateina ja kuumennetaan 750-800 °C, jolloin tuotteeksi saadaan 99,99 % puhtaita lantanoidien oksideja (kuva 4.).<sup>32</sup>

Raskaiden lantanoidien kysynnän ollessa suurta, hyödynnetään myös ioneja adsorboivia savia lantanoidien tuotannossa, vaikka konsentraatiot eivät niissä olekaan valtavia. Savesta lantanoideja eristetään huuhtomalla savea ammoniumsulfaatilla ja sakkaamalla huuhteesta lantanoidit ulos ammoniumbikarbonaatilla tai oksaalihapolla. Sakka kuumennetaan sen jälkeen, jolloin saadaan 90-92 % puhdasta lantanoidien ja yttriumin oksidiseosta. Oksidit muutetaan vielä klorideiksi, niille tehdään neste-nesteuuttoja ja sakataan ulos erotellut lantanoidit oksaalihapolla. Lopuksi sakka kuumennetaan, jolloin saadaan tuotteeksi sekä 14 lantanoidin että yttriumin oksidia.<sup>32</sup> Kuvassa 4 on esitettyinä lantanoidien erotteluprosessi sekä kaivostoiminnan kautta saadulle malmille että ioneja adsorboiville saville.



Kuva 4. Lantanoidien ja yttriumin erotteluprosessin vaiheet vasemmalla rautamalmista ja oikealla ioneja adsorboivista savista.

Kaivostoiminta ja ylläkyvatut lantanoidien käsittelyprosessit ovat erittäin energiaintensiivisiä prosesseja, jonka lisäksi käsittelyprosessit vaativat paljon liuottimia ja happoja. Esimerkiksi raskaiden lantanoidien tuotannon on tutkittu vaativan 20 kertaa enemmän energiaa kuin mitä teräksen tuotannossa tarvitaan.<sup>23</sup> Yhtä tonnia kohden lantanoidien oksideja on tutkittu kuluvan happoa 0.2–0.5 tonnia ja ammoniumsulfaattia 5.2–6.7 tonnia.<sup>32</sup> Tämän johdosta lantanoidien eristäminen primäärilähteistä on erittäin kuormittavaa myös ympäristölle, kun taas Sprecher *et al.* tekemän tutkimuksen<sup>5</sup> mukaan käyttämällä sekundäärisistä lähteistä saatuja lantanoideja NdFeB magneettien tuottamiseen, voitaisiin magneettien tuotannon aiheuttamia ympäristövaikutuksia pienentää huomattavasti.

Vaikka Kiina tuottaakin tällä hetkellä suurimman osan maailman lantanoiditarpeesta, luontaisia lantanoidivarantoja löytyy myös muilta alueilta ja maanosilta. Esimerkiksi Brasilian ja Vietnamin esiintymät ovat molemmat suuruudeltaan 22 miljoonaa tonnia,<sup>24</sup> joka on jo yhdessä yhtä paljon kuin koko Kiinan esiintymät. Monellakaan valtiolla ei kuitenkaan ole luontaisia lantanoidiesiintymiä, joita olisi kannattava lähteä louhimaan tai tarvittavaa tekniikkaa lantanoidien prosessoimiseksi. Lisäksi lantanoidit eivät esiinny samalla tavalla konsentroituneena johonkin tiettyyn paikkaan kuten esimerkiksi kulta, vaan niitä esiintyy tasaisesti jakautuneena kiviaineksessa, jolloin kaivostoiminta ei välttämättä ole kannattavaa.<sup>22</sup> Kiinan ulkopuolella sijaitsevat kaivokset ovat myös pääosin kevyiden lantanoidien kaivoksia, sillä tekniikkaa raskaiden lantanoidien prosessoimiselle löytyy lähinnä vain Kiinasta.<sup>4</sup> Tämän myötä valtaosa maailman raskaista lantanoideista tuotetaan Kiinassa. Ratkaisuna valtioiden omille lantanoidivaroille olisi siten elektroniikkalaitteiden ja teollisuudessa syntyvien sivuvirtojen tehokas kierrättäminen.

### **2.3.2 Sekundääriset lähteet ja kierrätys**

Viime vuosikymmenenä lantanoidien tuotantoon sekundäärisistä lähteistä on alettu kiinnittämään enemmän huomiota. Kiinan vähentäessään vientiä vuonna 2010, tiettyjen lantanoidien hinnat nousivat vuonna 2011 jopa yli 10-kertaisiksi,<sup>21</sup> jonka myötä kiinnostus sekundääristen lähteiden hyödyntämistä ja tutkimusta kohtaan lisääntyi merkittävästi.<sup>5</sup> Kysynnän tullessa kasvamaan tulevaisuudessa entiseltään voitaisiin tuotantoa lisätä sekundäärisiä lähteitä hyödyntämällä, sillä lähteestä riippuen talteenotettavien lantanoidien

määrä voi olla suhteellisen suurikin. Taulukossa 2 on esitettyinä potentiaalisten sekundääristen lähteiden lantanoidi- ja yttriumpitoisuuksia. Sekundäärisiksi lähteiksi luetaan kaikki muut paitsi kiviaineksesta saatavat raaka-aineet, joita ovat mm. teollisuuden sivuvirrat, kuten punamuta ja fosforikipsi, tai elämänkaarensa lopussa oleva kuluttajaelektroniikka.

Taulukko 2. Lantanoidien pitoisuuksia mahdollisissa sekundäärisissä lähteissä. Taulukon yksikkö mg/kg.

Lantanoidi	Fosforikipsi <sup>29</sup>	Punamuta <sup>29</sup>	Lentotuhkat <sup>33</sup>	Kiintolevy <sup>34</sup>	Puhelin <sup>34</sup>
<b>Y</b>	180	93,9	44,0	-	-
<b>La</b>	1 450	149	88,5	449	-
<b>Ce</b>	2 310	418	164	51,64	26,11
<b>Pr</b>	235	25,8	20,8	332	169
<b>Nd</b>	899	115	78,5	1992	1372
<b>Sm</b>	163	28,9	13,2	-	9,81
<b>Eu</b>	34,9	5	2,29	1,15	2,42
<b>Gd</b>	98,7	23,3	11,9	17,27	19,26
<b>Tb</b>	7,45	-	1,59	-	-
<b>Dy</b>	45,5	12,8	8,57	105	86,39
<b>Ho</b>	7,37	4,3	1,69	-	-
<b>Er</b>	15,7	17,2	4,67	-	-
<b>Tm</b>	1,36	-	0,65	-	-
<b>Yb</b>	5,6	15,6	4,04	-	0,69
<b>Lu</b>	0,568	2,4	0,61	0,91	0,74

Lantanoidien talteenottaminen sekundäärisistä lähteistä sisältää kierrättämisen, esikäsitteilyn, silppuamisen sekä lantanoidien erottelun ja puhdistamisen. Elektroniikkajätteiden kohdalla esikäsitteily sisältää laitteiden purkamisen osiin, joka on sekä ympäristöystävällisempää että talteenoton kannalta parempi tehdä manuaalisesti.<sup>5</sup> Jokaiselle sekundääriselle lähteelle prosessia täytyy säätää hieman, esimerkiksi siinä missä elektroniikkalaitteet puretaan ensin osiin, NiHM-akkuja käsitellään nestemäisellä tyypellä teräksen erottamiseksi.<sup>2</sup> Itse lantanoidit erotellaan kuitenkin samanlaisilla menetelmillä. Lantanoideja sisältävä materiaali liuotetaan yleensä ensin mineraalihappoon tai emäkseen, jotta halutut metallit saadaan uutettua

happofaasiin. Tämän jälkeen lantanoidit erotellaan muista ioneista ja epäpuhtauksista tai toisistaan, joko neste-nesteuuttojen kautta tai sakkaamalla lantanoidit ulos liuoksesta selektiivisesti.<sup>31</sup> Lantanoideja voidaan potentiaalisesti kierrättää sekä teollisuudessa syntyvistä sivuvirroista että elämänkaarensa lopussa olevasta kuluttajaelektroniikasta.<sup>6</sup>

### 2.3.2.1 Teollisuuden sivuvirrat

Metallien ja esimerkiksi fosforihapon tuotannon sivuvirtana syntyy teollisuusprosesseissa jätettä, joihin on konsentroituneena lantanoideja. Sivuvirroissa on keskimäärin konsentraatioiltaan vähemmän lantanoideja kuin mineraaleissa, vain noin alle 1 paino-%, mutta sivuvirtojen määrien ollessa valtavia, mahdollisesti tuotettava lantanoidien määrä on myös kohtalaisen suurta. Sivuvirtoja ovat esimerkiksi fosforihapon tuotannossa syntyvä fosforikipsi, alumiinipitoisen mineraalin bauksiitin sivutuotteena syntyvä punamuta, sekä erilaiset mineraaliset sivuvirrat. Fosforikipsiin konsentroiduu fosfaattikiven käsittelyssä keskimäärin noin 0,4 paino-% eri lantanoideja. Tarkastelemalla taulukon 2 fosforikipsin pitoisuuksia, voidaan havaita sen olevan lantaani- ja ceriumrikasta, mutta myös merkittäviä määriä neodyymiä ilmenee. Alumiinin tuotannossa sivutuotteena syntyvä punamuta puolestaan on ceriumrikasta. Punamudan lantanoidipitoisuus vaihtelee mudan lähteestä riippuen, mutta sisältää lantanoideja keskimäärin 1000-2500 mg/kg. Mineraaliset sivuvirrat voivat sisältää merkittävän määrän lantanoideja, ja varsinkin niiden kaivosten jäämissä, joissa on ennen louhittu vanhalla tekniikalla lantanoidipitoisia mineraaleja, koska talteenotto prosessit eivät ole olleet yhtä tehokkaita ennen.<sup>7</sup>

Hiilen tai biomassan poltossa syntyvät lentotuhkat ovat myös yksi potentiaalinen sekundäärinen lähde lantanoideille. Hiilen poltossa syntyvissä lentotuhkissa on konsentroituneena keskimäärin 404 ppm lantanoideja ja yttriumia, joka on noin kolme kertaa suurempi määrä kuin mitä maankuoressa on.<sup>21</sup> Franus *et al.* tutkivat puolalaisten hiiltä polttavien voimaloiden lentotuhkia,<sup>35</sup> joiden lantanoidi ja yttrium pitoisuuksista noin 30 – 38 % oli kriittiseksi luokiteltuja lantanoideja. Eniten lentotuhkissa on havaittu esiintyvän ceriumia, mutta neodyyminkin määrä on merkittävä. Taggart *et al.* havaitsivat samankaltaisia, keskimäärin 36,5 % pitoisuuksia kriittisille lantanoideille Yhdysvaltojen voimalaitoksien lentotuhkia tutkiessaan.<sup>36</sup> Hiiltä polttavien voimaloiden lisäksi, syntyy myös biomassan poltossa lentotuhkia, joissa esiintyy lantanoideja ja yttriumia. Perämäki *et al.* tutkivat suomalaisten energiantuotantolaitosten lentotuhkia ja havaitsivat kriittisten lantanoidien osuuden olevan noin

30 %.<sup>33</sup> Keskiarvopitoisuus lantanoideille ja yttriumille oli biomassan lentotuhkissa 531 ppm. Ongelmana lentotuhkissa on niiden sisältämä suuri määrä muita alkuaineita, kuten Na, Si, Ca tai Fe. Näitä ollessa paljon suhteessa lantanoideihin tarvitaan erillisiä askeleita lentotuhkan prosessoimiseen, jotta ioneista päästään eroon.<sup>37</sup>

### 2.3.2.2 Elektroniikkaromu

Elektroniikkajäte ei sisällä vain tärkeitä lantanoideja, vaan myös arvokasta kultaa, hopeaa, platinaa, palladiumia ja rhodiumia.<sup>34</sup> Elektroniikkaromuun sisältyy erityisesti pieniä NdFeB magneetteja, joiden kierrättäminen olisi neodyymin talteenoton kannalta tärkeää. Suurin ongelma elektroniikkaromun magneeteissa kuitenkin on, että pienet magneetit ovat usein liimattuna tai upotettuna laitteisiin, jolloin niiden irrottaminen ei ole helppoa.<sup>27</sup> Niissä saattaa olla myös suojaava nikkeli, kupari tai sinkkikerros, joka tekee kierrättämisestä hankalampaa ja vaikuttaa lantanoidien uuttoprosessiin. Kiintolevyissä on tutkittu olevan 1 – 30 grammaa neodyymimagneetteja, jonka myötä kannettavat tietokoneet ja erilaiset minitietokoneet ovat elektroniikkaromun suhteen arvokkaita sekundäärisiä lähteitä. Lixandru *et al.* tutkivat tietokoneista saatujen magneettien lantanoidipitoisuuksia, ja huomasivat, että dysprosiumia ei tutkittujen tietokoneiden magneeteista juuri löytynyt vuoden 2011 jälkeen, osittain johtuen dysprosiumin korkeasta markkinahinnasta 2010-luvun alussa ja myös, koska kiintolevyjen ei tarvitse operoida kovin korkeissa lämpötiloissa.<sup>27</sup> Samoin neodyymin määrän havaittiin laskevan hieman ja praseodyymin määrän suhteessa kasvavan. Kiintolevyjen magneetit sisältävät painoltaan 20 – 25 % lantanoideja, joista suurin osa on neodyymiä. Lixandru *et al.* arvioivat siten, että 2500 kilosta kiintolevyjä voitaisiin parhaimmassa skenaariossa ottaa talteen jopa 102.5 kiloa neodyymiä. Televisiot puolestaan sisältävät niiden kokoluokasta riippuen 3 – 30 grammaa neodyymimagneetteja, keskiarvoltaan kuitenkin noin 12 grammaa. Siinä missä pienet magneetit pyritään kierrättämään lantanoideiksi tai niiden seokseksi asti, isommat sähköautojen ja tuuliturbiinien NdFeB magneetit yleensä kierrätetään sellaisinaan, eikä lantanoideja siten edes yritetä erotella toisistaan.<sup>6</sup> Suurien määriensä myötä neodyymimagneetit ovat ja tulevat olemaan merkittävä sekundäärinen lähde lantanoideille ja suurin sekundäärinen lähde dysprosiumin tuotannolle.<sup>28</sup>

Loisteputkien sisältämät fosforoivat jauheet koostuvat yleensä vähintään 20 paino-% yttriumista ja lantanoideista, joita ovat tyypillisimmin europiumin ja terbiumin oksidit.<sup>25</sup> Fosforoivia aineita kierrätetään yleisesti joko sellaisenaan uusiokäyttöön, erottelemalla eri

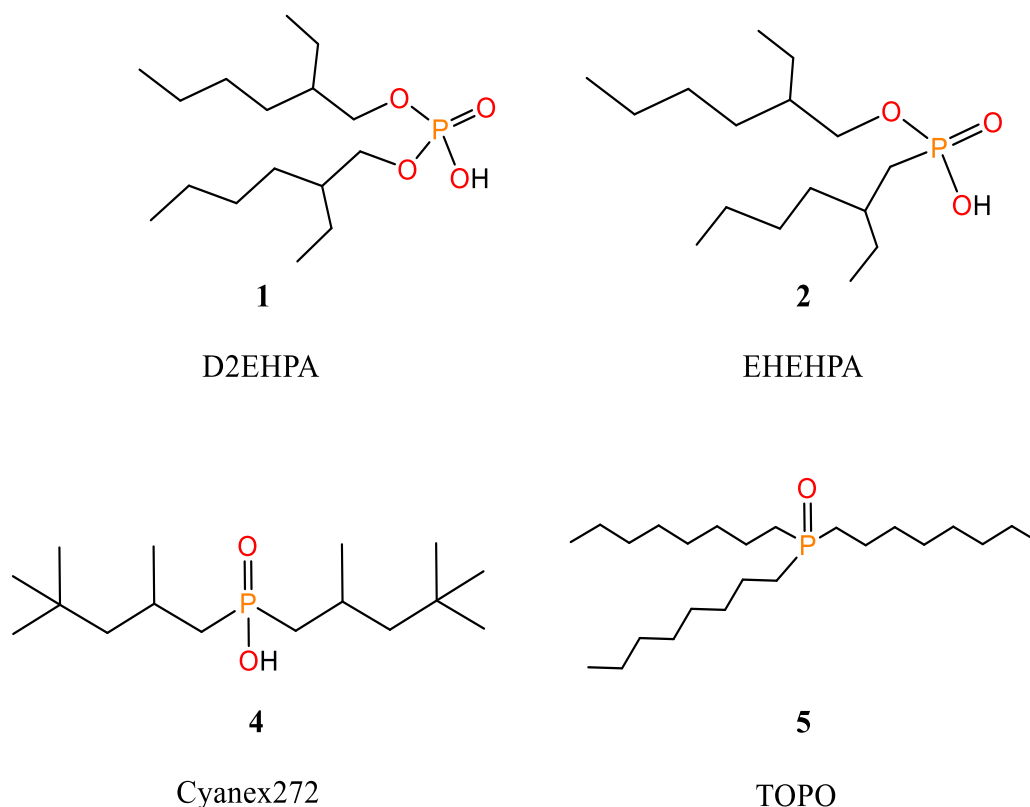
väreillä fosforoivat jauheet, tai erottelemalla lantanoidit jauheista omiksi alkuaineikseen. NiMH-akuissa lantanoidit sijaitsevat sen anodissa, joka koostuu niistä sisältävästä jauheesta. Ahn. *et al.* tekemän tutkimuksen<sup>30</sup> mukaan jauhe sisältää 20.2 paino-% lantanoideja Ce (10,4 %), La (6,7 %) ja Nd (3,1 %). NiMH-akkujen jauheesta lantanoidit voidaan uuttaa hapolla ja niiden seos voidaan sakata selektiivisesti ulos 99.99 % puhtaana lantanoidien seoksena.

Nykyisellään lantanoidien kierrätys on hyvin alhaista, esimerkiksi vain 12,5 % kaikesta elektroniikkajätteestä kierrätetään ja lantanoideja sisältävistä lopputuotteista vain noin 1 %.<sup>22</sup> Lantanoidien alhaisen kierrätyksen syitä on useita. Lantanoideja esiintyy pieni määrä per laite ja usean lantanoidin seos on usein jakaantuneena tasaisesti laitteessa, eikä konsentroituneena vain yhteen kohtaan. Esimerkiksi puhelimen näytössä on tasaisesti jakautuneena lantanoideja, joka tekee niiden irrottamisesta hankalaa. Elektroniikkalaitteissa on myös useita muita komponentteja, ja lantanoidit ovat esimerkiksi lasissa kiinni, jolloin niiden uuttaminen on haastavaa. Lantanoidien talteenottamiseksi elektroniikkaromulle ei olla vielä kehitetty tarpeeksi kustannustehokkaita menetelmiä.<sup>6</sup>

### **3 Lantanoidien talteenotto prosessit fosforipohjaisilla uuttoreagensseilla**

Teollisuudessa lantanoideja erotellaan toisistaan yleisesti neste-nesteuutoilla, joissa uuttoreagensseina orgaanisessa faasissa käytetään pääasiassa happamia fosforyhdisteitä. Muita yleisiä uuttoreagensseja ovat esimerkiksi neutraalit fosforyhdisteet sekä erilaiset amiinit.<sup>8</sup> Neutraalien uuttoreagenssien etuna on, että uuttoprosessi ei vaadi suuria määriä happoa. Huonona puolena neutraaleilla yhdisteillä on kuitenkin niiden alhainen selektiivisyys yksittäisiä lantanoideja kohtaan. Happamat uuttoreagenssit ovatkin siten useimmiten käytettyjä, sillä niiden selektiivisyys lantanoideja kohtaan on puolestaan hyvä, mutta prosessin huonona puolena on sen vaativa suuri määrä happoja tai emäksiä.<sup>9</sup> Nykyiseltään käytetään pääasiassa kahta hapanta fosforipohjaista uuttoreagenssia lantanoidien uuttamiseen: di(2-etyyliheksyyli) fosforihappoa (**1**; D2EHPA) ja 2-etyyliheksyyli fosforihappo mono-2-etyyliheksyyliesteriä (**2**; EHEHPA). Muita yleisiä uuttoreagensseja ovat Cyanex923 (**3**), joka on seos alkyylifosfaatteja, Cyanex272 (**4**) ja trioktyylifosfaatti (TOPO) (**5**) (Kuva 5).





Kuva 5. Uuttoreagensseina yleisesti käytettyjen D2EHPA:n, EHEHPA:n, Cyanex272:n ja TOPO:n rakennekaavat. Cyanex923 ei ole esitettyinä kuvassa sen ollessa seos alkyyli fosfaatteja.

D2EHPA:n suuri suosio perustuu sen uuttotehokkuuteen lantanoideja kohtaan. EHEHPA:n on puolestaan havaittu takaisin uuttavan lantanoideja alhaisemmissa happamuuksissa, prosessi siis ei tarvitse yhtä paljoa happoja metallien takaisin uuttamiseen yhdisteestä kuin mitä D2EHPA:lla tarvitaan. Lisäksi EHEHPA erottelee uuttoprosessissa keskimäärin paremmin jaksollisessa järjestelmässä vierekkäin sijaitsevat lantanoidit toisistaan kuin D2EHPA.<sup>8</sup> Ongelmana kyseisillä yhdisteillä on kuitenkin niiden suhteellisen huono erottelukyky tiettyjen vierekkäin olevien lantanoidiparien välillä, kuten Nd/Pr ja Yb/Lu jolloin uuttoprosessissa vaaditaan useita toistoja puhtauden saavuttamiseksi. Ongelmana on myös raskaiden lantanoidien kohdalla niiden tarvitsema suuri happomäärä, kun lantanoideja takaisin uutetaan irti uuttoreagenssista. Siten viimeaikaiset tutkimukset ovat pyrkinet eri tavoin kehittämään tällä hetkellä käytettävien ligandien uuttoprosesseja tehokkaammaksi, tutkimalla jo käytettyjen uuttoreagenssien seoksia, erilaisia ioninesteitä tai aminofosfaatteja lantanoidien erotteluseksi. Tutkimukset sekundääristen lähteiden talteenotolle ovat keskittyneet lantanoidien talteenottamiseen muista alkuaineista seoksena, ja uuttoreagenssien selektiivisyyttä on lähinnä tutkittu synteettisillä liuoksilla.

### 3.1 Lantanoidien erotustehokkuuden parametrit

Uuttoreagenssien tehokkuutta tutkittaessa tarkastellaan erilaisia suureita. Jakaantumiskerroin määrittää, kuinka paljon lantanoidia siirtyy neste-nesteuutossa faasista toiseen. Jakaantumiskerrointa varten mitataan sekä orgaanisen että vesifaasin lantanoidikonsentraatiot ja verrataan niitä toisiinsa kaavan 1 mukaisesti

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}, \quad (1)$$

jossa  $D$  on jakaantumiskerroin,  $C_{\text{org}}$  on orgaanisen ja  $C_{\text{aq}}$  vesifaasin konsentraatio lantanoidille.<sup>19</sup> Mitä suurempi jakaantumiskerroin  $D$  on, sitä enemmän lantanoideja orgaaniseen faasiin uuttuu ja sitä tehokkaammin tutkittava uuttoreagenssi talteenottaa lantanoideja happoliuoksista. Toinen tärkeä suure on kahden lantanoidin välinen erotuskero, joka on tutkittavana olevien lantanoidien jakautumiskertoimien  $D_{1:n}$  ja  $D_{2:n}$  suhde kaavassa 2 esitetyllä tavalla

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}. \quad (2)$$

Erotuskertoimen merkintänä käytetään  $\beta$ , mutta kirjallisuudessa käytetään paljon myös  $\alpha$ . Erotuskertoimen avulla määritetään, kuinka helposti lantanoidit voidaan erottaa toisistaan. Mitä suurempi erotuskero on, sitä helpommin lantanoidit voidaan saada erilleen toisistaan uuttoprosessissa. Päinvastoin mitä lähempänä arvoa 1 erotuskero on, sitä hankalampaa niiden erottaminen on, ja sitä enemmän tarvitaan reagensseja ja uuttosyklejä lantanoidien erotteluun. Jos jakaantumiskertoimet ovat samat, on erotuskero 1, ja lantanoideja ei ole silloin mahdollista erottaa toisistaan.<sup>19</sup>

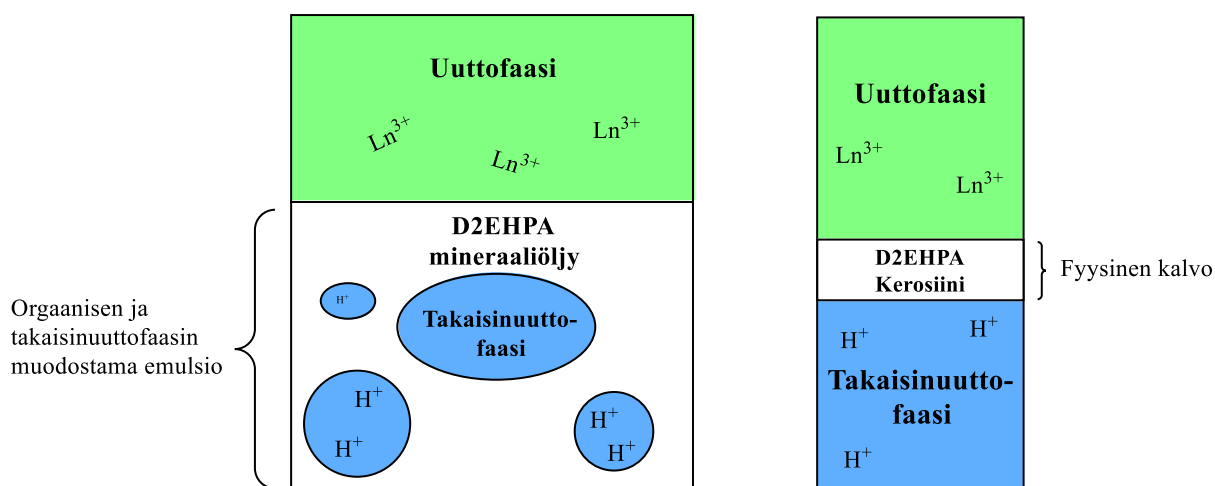
### 3.2 Talteenotto sekundäärisistä lähteistä

Tällä hetkellä suurin osa tutkimuksista, joissa tarkastellaan lantanoidien sekundäärisiä lähteitä, keskittyy lantanoidien erottamiseen sekundääristen lähteiden muista alkuaineista ja selektiivisempiä kokeita on tehty lähinnä synteettisille liuoksille. Smith *et al.* tutkivat lantanoidien talteenottamista lentotuhkista nestekalvoja hyödyntämällä,<sup>37</sup> Rho *et al.* tutkivat talteenottoa neodyymimagneeteista käyttämällä uuttoreagenssina TOPO:a<sup>38</sup> ja Tunsu *et al.*

käyttivät sekä Cyanex923:ta että Cyanex572:ta uuttoreagensseina lantanoidien erottelemiseen loisteputkien fosforoivista jauheista.<sup>39,40</sup>

### 3.2.1 Lentotuhkat

Smith *et al.* tutkivat lantanoidien talteenottoa hiilen poltossa syntyvistä lentotuhkista nestekalvojen avulla käyttämällä uuttoreagenssina D2EHPA:a.<sup>37</sup> Nestekalvot ovat ei-vesiliukoisia, yleensä orgaanista liuottimista koostuvia kalvoja, jotka erottavat kaksi vesifaasia toisistaan. Toinen näistä faaseista on happofaasi, johon lantanoidit on liuotettuna, ja toinen on takaisinuufto faasi. Tutkimuksessa käytettiin kahdenlaista nestekalvoa, neste-emulsiokalvoa, jossa takaisinuufto faasista muodostetaan emulsio mineraaliöljystä koostuvan, uuttoreagenssia sisältävän orgaanisen faasin kanssa, ja tuettua-nestekalvoa, jossa happofaasi ja takaisinuufto faasi ovat H-putken kaltaisessa systeemissä, ja niitä erottaa kerosiinillä ja D2EHPA:lla rikastettu fyysinen kalvo. Molempien systeemien rakenteet ovat esitettynä kuvassa 6. Tarpeeksi stabiilin emulsion aikaansaamiseksi neste-emulsiokalvoissa käytettiin 2 % Span 80:a, joka on pinta-aktiivinen aine. Uuttaminen nestekalvojen kautta eroaa perinteisestä neste-nesteuutosta siten, että uutto ja takaisinuufto tapahtuvat samaan aikaan.



Kuva 6. Smith *et al.*<sup>37</sup> käyttämien nestekalvojen rakenteet. Vasemmalla kuvitus neste-emulsiokalvosta ja oikealla tuetusta nestekalvosta.

Lentotuhkasta kokeiltiin ensin uuttaa lantanoidia D2EHPA:lla perinteisellä neste-nesteuutolla käyttämällä orgaanisena faasina kerosiinia. Tällä tavoin kevyet lantanoidit kuitenkin uuttuivat

paremmin kuin raskaat. Neste-emulsiokalvoille lantanoidien uuttumista kokeiltiin eri sekoitusajoilla, 15 min, 30 min ja 60 min, jolloin tunnin sekoitusajalla saatiin suurin osa lantanoideista yli 70 prosenttisesti uutettua. 15 minuutin ja puolen tunnin sekoitusajan välillä ei havaittu merkittävää eroa uuttumisessa lantanoidien välillä, mutta puolen tunnin ja tunnin välillä ero oli havaittavissa, sillä esimerkiksi terbiumin, dysprosiumin ja holmiumin uuttoprosentit nousivat 60-66 prosentista 77-83 prosenttiin. Neste-emulsiokalvolle saatiin kuitenkin samankaltaisia tuloksia kuin D2EHPA:lle, sen uuttaessa kevyitä lantanoideja tehokkaammin, kuin raskaita. Neste-emulsiokalvo uuttaa myös yli 50 prosenttisesti lentotuhkassa esiintyvää kalsiumia, joka ei ole selektiivisyyden kannalta hyvä asia. Tuetulle nestekalvolle uuttoprosessi kesti kauemmin, 24 h, mutta yllättäen uuttokokeista havaittiin niiden uuttavan tehokkaammin raskaita kuin kevyitä lantanoideja. Raskaille lantanoideille (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu) uuttoprosentit olivat yli 75 %, siinä missä kevyimmille lantanoideille (La, Ce, Pr ja Nd) oli vähemmän kuin 50 %. Keskikokoisten lantanoidien Sm, Gd ja Eu uuttoprosentit olivat kuitenkin noin 75 %. Muita ioneja, joita tuhkassa on valtava määrä suhteessa lantanoideihin, oli takaisinuuottoliuoksessa vain alle 10 %. Ikävänä puolena tuetun nestekalvon uuttosysteemissä kuitenkin on, että se uuttaa samalla myös lentotuhkassa olevaa uraania. Takaisinuuottoliuokseen saatiin neste-emulsiokalvon kautta rikastettua lantanoidipitoisuutta jopa 21 kertaiseksi ja tuetun nestekalvon kautta 39 kertaiseksi.<sup>37</sup>

Nestekalvojen, ja erityisesti tuetun nestekalvon kautta voidaan siten uuttaa lantanoideja selektiivisesti suhteessa muihin lentotuhkissa runsaasti esiintyviin ioneihin. Muiden ionien erottelu lentotuhkasta on tärkeä välivaihe, ennen kuin lantanoideja voidaan erotella yksittäisiksi alkuaineikseen, niiden häiritessä lantanoidien erotteluprosessia. Hyvänä puolena tuetun nestekalvon systeemissä on myös sen ominaisuus uuttaa tehokkaammin raskaita lantanoideja, sillä nykyiseltään käytetyt uuttoreagenssit uuttavat tehokkaammin kevyitä kuin raskaita lantanoideja, mikä tekee niiden talteenotosta haastavampaa.

### 3.2.2 Neodyymimagneetti

Rho *et al.* tutkivat neodyymimagneeteista lantanoidien, erityisesti neodyymin ja praseodyymin talteenottoa trioktyylifosfiinioksidilla (TOPO:lla).<sup>38</sup> Typpihapon konsentraation kasvaessa 0.5 molaariseksi havaittiin raudan uuttumisasteen tippuvan alle 20 prosentin, mutta neodyymin ja praseodyymin uuttuvan edelleen lähes sata prosenttisesti. Myös TOPO:n konsentraation

vaikutusta uuttumiseen kokeiltiin typpihapon konsentraation ollessa noin 0.5 M, jolloin havaittiin TOPO:n 0.5 molaarisella konsentraatiolla taas lähes sata prosenttinen uuttuminen neodyymin ja praseodyymin suhteen siinä missä rautaa uuttui jälleen vain alle 20 %. Neodyymimagneetista uutetulle happoliuokselle tehtiin uutto kahden syklin verran optimoiduilla happo ja uuttoreagenssimmäärillä, jolloin 99.92 % neodyymistä ja 17.46 % raudasta uuttui orgaaniseen faasiin. Praseodyymiä ei happofaasissa havaittu, joten sen oletettiin uuttuneen lähes sata prosenttisesti. Tutkittiin vielä takaisinuuottoa HNO<sub>3</sub>:lla, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:llä ja HCl:llä, jolloin havaittiin HCl:n takaisinuuottavan tehokkaammin neodyymiä ja praseodyymiä kuin rautaa vetykloridin konsentraation ollessa 3 M. Happofaasin ja orgaanisen faasin ollessa 1:1 toisiinsa täydellinen takaisinuuotto vaatii kaksi sykliä. Neodyymi ja praseodyymi voitiin siten uuttaa seoksena NdFeB magneeteista ulos.

Neodyymimagneettien koostuessa pääosin raudasta, on sen tehokas erottelu lantanoideista hyvin oleellista. Kun neodyymimagneeteista saadaan eroteltua tehokkaasti muut alkuaineet ja komponentit, voidaan lantanoidien seos sitten hyödyntää joko uudestaan tai keskittyä niiden tehokkaaseen erotteluun yksittäisiksi lantanoideiksi.

### 3.2.3 Fosforoivat jauheet

Tunsu *et al.* tutkivat lantanoidien erottamista loisteputkissa hyödynnettävistä fosforoivista jauheista käyttämällä uuttoreagenssina Cyanex923:a, joka on trialkyylifosfiittioksidien seos.<sup>39</sup> Fosforoivissa jauheissa käytetään paljon yttriumia (41-51 %) ja europiumia (4-10 %), sekä pieniä määriä muita lantanoideja kuten ceriumia, gadoliniumia ja lantaania. Loisteputket saattavat sisältää myös elohopeaa, jonka johdosta sitä löytyy usein fosforoivien jauheiden seasta. Elohopea voidaan erotella ennen fosforoivan jauheen käsittelyä Tunsu *et al.* aiemmin kehittämällä tavalla: huuhtomalla jauhetta molekulaarista jodia sisältävällä kaliumjodidilla, jolloin päästään eroon elohopeasta.<sup>41</sup> Muut epäpuhtaudet ja kalsium voidaan huuhtoa pois lyhyellä typpihappohuuhtelulla. Lantanoidit uutetaan sitten happofaasiin 3 M typpihapolla 24 h uuttoajalla. Suhteessa muihin lantanoideihin fosforoivasta jauheesta saatiin uutettua suurin osa yttriumista ja europiumista, siinä missä muiden lantanoidien määrät jäivät alhaisiksi. Europiumin ja yttriumin uuttamista happofaasista kokeiltiin kerosiiniin liuotetulla Cyanex923:lla, jolloin kolmen uuttokerran jälkeen molemmat europium ja yttrium saatiin lähes kokonaan uutettua orgaaniseen faasiin. Europium ja yttrium takaisinuuutettiin 4 molaarisella

vetykloridihapolla. Tämä seos sakattiin sitten oksalaatteina ulos, ja sakkaa kuumennettaessa voidaan muuttaa oksalaatit 99.96 % puhtaiksi oksideiksi. Syntynyt oksidiseos sisälsi 94.61 % yttriumia, 5.09 % europiumia ja 0.26 % muita fosforoivan jauheen sisältämiä lantanioideja.<sup>39</sup>

Seuraavaksi Tunsu *et al.* tutkivat lantanoidiseoksesta yksittäisten lantanoidien uuttamista ulos Cyanex572:lla.<sup>40</sup> Cyanex 572 on fosforipohjainen kelatoiva uuttoreagenssi, mutta sen tarkkaa koostumusta ei ole tiedossa. Tutkittiin ensin pH:n vaikutusta yttriumin ja europiumin erottamiseen yksittäisiksi lantanoidiksi ja havaittiin lantanoidien erottuvan parhaiten pH:n ollessa 0, jolloin erotuskerroin oli korkea 61. Erotuskertoimen havaittiin olevan korkeimmillaan, kun käytettiin alifaattisia liuottimia, ja alimmillaan aromaattisten liuottimien kanssa. Lämpötilan noustessa erotuskerroin laski 65:sta 46:n, europiumin uuttuessa tehokkaammin korkeammassa lämpötiloissa, mutta yttriumin uuttoasteen pysyessä samana. Europium takaisinuuuttui 1 molaarisilla typpi- ja vetykloridihapoilla lähes sata prosenttisesti siinä missä yttrium uuttui typpihapolla noin 80 % ja vetykloridihapolla noin 65 % samassa konsentraatiossa. Yttrium voitiin kymmenellä uuttokerralla erottaa europiumista 99 % puhtaudella käyttämällä Cyanex572:a. Yttriumin erottamisen jälkeen voidaan europium uuttaa muiden lantanoidien kanssa pH:ssa 1 puhtausasteella 91.60 %.

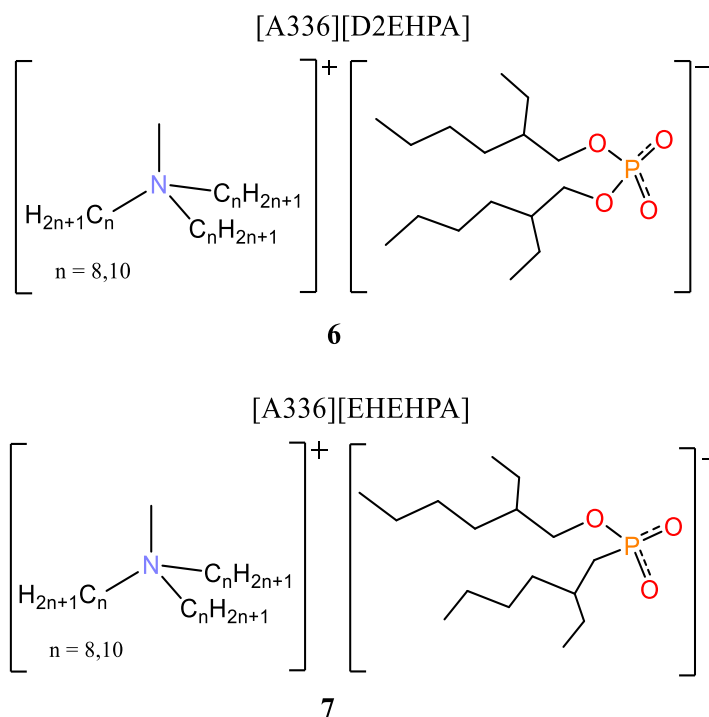
Lantanoidien erottelu loisteputkista ja muista fosforoivia jauheita hyödyntävistä lamputista on hankalaa niiden sisältäessä useita komponentteja, kuten lasia, muita metalleja ja joissain tapauksissa elohopeaa. Tunsu *et al* menetelmän mukaan saadaan kuitenkin eroteltua ensin yttrium ja lantanoidit puhtaana oksidiseoksena, jonka jälkeen yttrium voidaan erotella lantanoidista 99 % selektiivisyydellä. Uuttosyklien määrä on prosessissa kuitenkin korkea, kymmenen, mutta hyvänä puolena on, että takaisinuuuttamien tapahtuu jo 1 molaarisella hapolla.

### 3.3 Ioninesteet

Perinteisemmät uuttoreagenssit, kuten D2EHPA ja EHEHPA vaativat uuttoprosesseihin suuria määriä happoa, ja reagenssit usein myös saippuoidaan niiden muodostamien dimeerien hajottamiseksi ja happotasapainon ylläpitämiseksi.<sup>9</sup> Saippuoimisen myötä voidaan kasvattaa myös uuttoreagenssien uuttokapasiteettiä, joka on yksi syy reagenssien saippuoimiseen. Tämän myötä uuttoprosesseissa syntyvissä jätevesissä on paljon ammoniakkia, Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup>-ioneja, jotka saastuttavat lähiympäristön vesiä. D2EHPA:sta ja EHEHPA:sta koostuvat ioninesteet

voisivat siten olla ympäristöystävällisempiä uuttoreagensseja, sillä ne eivät kaipaa saippuimista ioninesteen koostuessa kationisesta ja anionisesta osasta. Bifunktionaaliset ioninesteet toimivat alustavien tutkimusten mukaan suhteellisen hyvin uuttoreagensseina niiden säilyttäessä samoja ominaisuuksia kuin alkuperäiset uuttoreagenssit. Lisäksi ioninesteet ovat stabiileja, eivätkä vaadi yhtä paljon happoja tai emäksiä uuttoprosesseihinsa kuin yksittäin käytetyt D2EHPA tai EHEHPA. Ioninesteiden erilaisia ominaisuuksia on myös helppo muunnella muuttamalla ionipareja.<sup>11</sup>

### 3.3.1 [A336][EHEHPA] ja [A336][D2EHPA]



Kuva 7. Ioninesteiden [A336][D2EHPA] (6) ja [A336][EHEHPA] (7) kationien ja anionien rakenteet.

Lin *et al.* tutkivat EHEHPA:n ja D2EHPA:n muodostamia ioninesteitä Aliquat 336:n kanssa.<sup>9</sup> Ioninesteiden anioni-kationiparien rakenteet ovat esitettyinä kuvassa 7. Ioninesteet olivat liuotettuna n-heptaaniin ja lantanoidien taustana käytettiin sekä typpihappoa, että vetykloridia. Aluksi tutkittiin ulossuolausreagenssien vaikutusta lantanoidien uuttumiseen. Ulossuolausreagenssin tarkoituksena on auttaa uutettavaa, vesiliukoista yhdistettä siirtymään orgaaniseen faasiin vähentämällä uutettavan komponentin liukoisuutta veteen.

Ulossuolausreagenssina käytettyjen  $\text{NaNO}_3$ :n (typpihappotaustassa) ja  $\text{NaCl}$ :n (vetykloriditaustassa) havaittiin vaikuttavan positiivisesti lantanoidien uuttumiseen reagenssin konsentraation ollessa 1.5 M. Uuttuminen oli kuitenkin hieman tehokkaampaa klooritaustassa, jossa [A336][EHEHPA]:lla kaikki tutkittavana olevat lantanoidit La, Sm sekä Dy, ja [A336][D2EHPA]:lla dysprosium uuttui yli 80 prosenttisesti orgaaniseen faasiin. Molempien ioninesteiden uuttokykyä verrattiin klooritaustassa muihin yleisiin uuttoreagensseihin seuraamalla samariumin uuttumista uuttoreagenssien konsentraatioiden noustessa. Parhaiten samariumia happofaasista uutti D2EHPA (> 95 %), mutta molemmat ioninesteet olivat kuitenkin tehokkaampia kuin EHEHPA (> 70 %). TBP ja Cyanex923 puolestaan antoivat hyvin matalat uuttoprosentit, vain noin 10.<sup>9</sup>

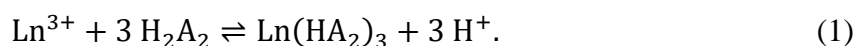
Ioninesteellä [A336][D2EHPA] havaittiin typpihappotaustassa parhaimmat erotuskertoimet raskaiden lantanoidien suhteen. Esimerkiksi hankalasti erotettavien Yb/Lu erotuskerroin oli nyt 8.55, eli huomattavasti parempi kuin mitä on aiemmin raportoitu, kun käytetään uuttoreagenssina esimerkiksi pelkkää EHEHPA:a (1.45).<sup>42</sup> Keskimäärin erotuskertoimien arvot olivat tutkituille systeemeille korkeammat kuin muille tutkituille uuttoreagensseille, joka tekisi systeemistä soveltuvan teollisuuteen. Yttriumin suhteen erotuskertoimet olivat edelleen suhteellisen pienet varsinkin parilla Y/Er 1.55, joka oli kuitenkin hieman suurempi kuin aiemmin D2EHPA:lle raportoitu 1.1.<sup>43</sup> Kevyille lantanoideille puolestaan havaittiin paremmat erotuskertoimet kloorimediassa, kun käytetty ionineste oli [A336][EHEHPA]. Tämänkin systeemin keskimääräiset erotuskertoimet olivat parempia kuin pelkälle EHEHPA:lle tai D2EHPA:lle.<sup>9</sup>

Lähes kaikki lantanoidit saatiin takaisinuuuttua molempien ioninesteiden [A336][D2EHPA] ja [A336][EHEHPA] orgaanisesta faasista takaisinuuotossa käytetyn typpihapon konsentraation ollessa yli 0.3 M. Samaa kokeiltiin vetykloridihapolla, jolloin ioninesteen [A336][D2EHPA] kaikki lantanoidit saatiin taas takaisinuuuttua 0.2 M HCl:llä, mutta [A336][EHEHPA]:n systeemissä vain La-Nd takaisinuuuttui gadoliniumin ja varsinkin ytterbiumin uuttoprosenttien jäädessä alhaisemmaksi.<sup>9</sup>



### 3.3.2 [A336][EHEHPA] Uttomekanismi

Quinn *et al.* tutkivat tarkemmin EHEHPA:n ja Aliquat 336:n muodostaman [A336][EHEHPA] ioninesteen uuttomekanismia käyttämällä orgaanisen faasin liuottimena kerosiinipohjaista liuotinta Shellsol 2046:a.<sup>10</sup> pH:n vaikutusta jakaantumiskertoimeen tutkittiin, jolloin kulmakerroinanalyysin kautta saatiin tulokseksi, että kevyiden lantanoidien uuttoprosessissa irtoaa kaksi vetyä. Tämä on vastoin yleisesti oletettua reaktiota, jossa irtoaa kolme vetyä lantanoidin koordinoituessa dimeerinä happamaan uuttoreagenssiin yhtälön 1 mukaisesti



Raskaille lantanoideille tulokset vedyn suhteen olivat kuitenkin kolme. Kompleksoitumista tutkittiin UV-Vis spektrometrillä, vertaamalla UV-Vis spektriä EHEHPA:n, Cyanex272:n, TOPO:n ja EHEHPA:n sekä Aliquat 336:n sekoituksen muodostaman neodyymi kompleksin spektriin. Spektri oli lähes identtinen uuttoreagenssien kanssa, joiden tiedetään koordinoituvan muodossa  $\text{Nd}(\text{HA}_2)_3$ . Kompleksin muodostumista tutkittiin vielä  $^{31}\text{P}$  NMR:n kautta tarkastelemalla pelkän EHEHPA:n, EHEHPA:n ja  $\text{R}_4\text{NCl}$ :n seoksen ja [A336][EHEHPA] systeemin  $^{31}\text{P}$  NMR siirtymiä, jolloin yttriumia lisättäessä näytteeseen kaikille muodostui piikki samoille ppm:lle. Ympäristö fosforiatomeille on siis sama, ja voidaan olettaa ioninesteen kompleksoituvan samalla tavalla kuin EHEHPA:lle 3:1 ligandi-metallisuhteella. Quinn *et al.* havaitsivat, että alhaisessa pH:ssa, jossa raskaammat lantanoidit uuttuvat ionineste muuttuu muodosta [A336][EHEHPA] muotoon EHEHPA+ $\text{R}_4\text{NCl}$ , jolloin lantanoidien uuttuminen on tehokkaampaa EHEHPA:n ollessa protonoituneessa happomuodossaan. Korkeammassa pH:ssa happomuodossa olevan EHEHPA:n määrä vähenee sen muuttuessa takaisin ioninestemuotoon [A336][EHEHP], jolloin kulmakerroinanalyysissä havaitaan kertoimen pieneneminen vetyionien määrän vähentyessä.<sup>10</sup>

### 3.3.3 Kationin vaikutus ioninesteen uutto-ominaisuuksiin

Sun *et al.* tutkivat, kuinka typpikationien hiiliketjujen pituus vaikuttaa ioninesteen  $[\text{NR}_4][\text{D2EHPA}]$  uutto-ominaisuuksiin.<sup>11</sup> Tutkittavina olivat kationit tetraetyyliammonium  $[\text{N}_{2222}]^+$ , tetrabutyyliammonium  $[\text{N}_{4444}]^+$ , tetraheksyyliammonium  $[\text{N}_{6666}]^+$  ja tetraoktyyliammonium  $[\text{N}_{8888}]^+$ . Ioninesteet liuotettiin orgaaniseen faasiin, jonka liuottimena oli n-heptaania ja lantanoidit oli liuotettuna ionivaihdettuun veteen. Tarkasteltiin ensin jakaantumiskertoimia, jolloin havaittiin ioninesteen  $[\text{N}_{2222}][\text{D2EHPA}]$  jakaantumiskertoimien

olevan parhaimpia ja systeemin [N<sub>888</sub>][D2EHPA] puolestaan huonoimpia. Tämän ajateltiin johtuvan kationien rakenteesta ketjun pidentyessä, streeristen esteiden voimistuessa ja siten ioninesteen uuttokyvyn laskiessa. Tutkittavina olleista lantanoideista La, Nd, Eu, Dy ja Er uuttui lantaani huonoiten ja erbiium parhaiten. Lantanoidien ionisäteen pienentyessä, ionineste koordinoituu lantanoidiin voimakkaammin ja uuttaa siten raskaampia lantanoideja tehokkaammin. Steerisen estymisen havaittiin toisaalta jossain määrin nostavan selektiivisyyttä, jolloin [N<sub>666</sub>][D2EHPA] oli ioninesteistä selektiivisin.<sup>11</sup>

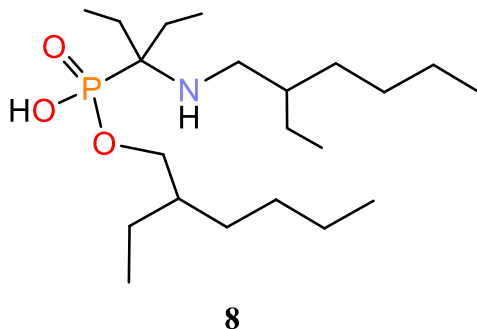
[N<sub>222</sub>][D2EHPA]:n uuttaessa lantanoideja parhaiten kokeiltiin valmistaa sille EHEHPA analogi [N<sub>222</sub>][EHEHPA], jonka uuttokyky jäi kuitenkin huonommaksi. [N<sub>222</sub>][EHEHPA] oli kuitenkin selektiivisyyden suhteen parempi erotuskertoimensa ollessa lähes puolet suurempia. Hapon vaikutusta tutkittiin lantanoidien uuttumiseen ja jakaantumiskertoimen havaittiin laskevan happokonsentraation noustessa. Tämä juontuu siitä, että vetyionikonsentraation kasvaessa vedyt kilpailevat koordinoitumisesta DEHPA:n kanssa. Myös erotuskertoimet kärsivät happamuudesta. Alhaisessa pH:ssa DEHPA:n erotuskertoimet olivat kuitenkin paremmat kuin EHEHPA:n. Ulossuolausreagenssin vaikutusta tutkittiin jakaantumiskertoimiin ja niiden havaittiin kasvavan NaCl:n konsentraation kasvaessa. [N<sub>222</sub>][EHEHPA]:lla havaittiin jälleen alhaisemmat jakaantumiskertoimet. Vaikka NaCl:n lisääminen oli jakaantumiskertoimien kannalta hyvä asia, vähensi se erotuskertoimia lähes kolmikertaisesti. Lopuksi tarkasteltiin vielä takaisinuuottoa HCl:llä, jolloin havaittiin lantaanin ja neodyymin takaisinuuottuvan alhaisemmilla happomäärillä. [N<sub>222</sub>][EHEHPA] systeemi oli takaisinuuoton suhteen parempi, lantanoidien uutuessa jo 0,09 M konsentraatiossa siinä missä [N<sub>222</sub>][DEHPA] systeemillä samassa molaarisuudessa ei voida takaisinuuottaa europiumia, dysprosiumia tai erbiiumia. Pelkkä EHEHPA vaatii paljon happoa raskaiden lantanoidien takaisinuuottoa varten, mutta ioninestemuodossaan se vaatii vähemmän, joka on merkittävää happomäärien ollessa valtavia EHEHPA:n erotteluprosesseissa.<sup>11</sup>

### 3.4 $\alpha$ -Aminofosfonaatit

Vaikka sekä fosforipohjaisia yhdisteitä että amiineja tutkitaan paljon uuttoreagensseina, on  $\alpha$ -aminofosfonaattien tutkimus uuttoreagensseina jäänyt paljon vähäisemmäksi. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on kuitenkin huomattu, että  $\alpha$ -aminofosfonaattiyhdisteiden uutto-ominaisuudet ovat parempia kuin paljon käytettyjen EHEHPA:n ja D2EHPA:n erotuskertoimien perusteella.

$\alpha$ -Aminofosfonaatit ovat potentiaalisia uuttoreagensseja niiden sisältäessä sekä happaman fosfonaattipään että emäksisen aminoryhmän, jolloin talteenotto-prosessissa fosfonaatit voivat osallistua kationin- ja aminoryhmät anioninvaihtoprosesseihin.

### 3.4.1 HEHAPP

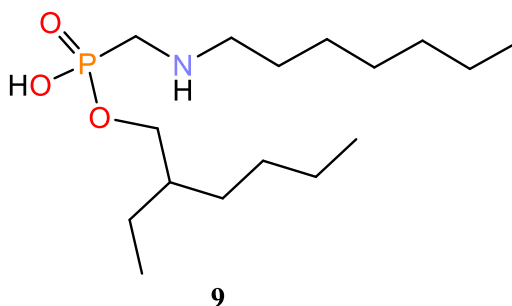


Kuva 8. 2-etyyliheksyyli-3-(2-etyyliheksyyliamino)penta-3-nyyli fosfonaatin **8** rakenne

Kuang *et al.* tutkivat 2-etyyliheksyyli-3-(2-etyyliheksyyliamino)penta-3-nyyli fosfonaatin (HEHAPP) uuttokykyä lantanoideja kohtaan käyttämällä orgaanisen faasin liuottimena n-heptaania.<sup>14</sup> HEHAPP:n rakenne on esitettyä kuvassa 8. Korkeassa happamuudessa, vetykloridin konsentraation ollessa 1 M, havaittiin kevyiden lantanoidien lantaanin ja gadoliniumin uuttoprosenttien olevan lantaanille alle kymmenen ja gadoliniumille noin kymmenen, siinä missä raskaille lantanoideille lutetiumille ja ytterbiumille se on lähes sata. Hapon konsentraatiota nostettaessa muidenkin lantanoidien uuttoprosentit laskevat, mutta lasku on sitä loivempi mitä korkeampi atomiluku lantanoidilla on. Mitä alempi pH, sitä huonommin metalli voi sitoutua HEHAPP:n, vetyionien kilpaillessa sitoutumisesta uuttoreagenssiin. HEHAPP:n uuttokyvyn tutkittiin olevan myös alhaisemmissa happamuuksissa parempi kuin useimmiten käytettyjen EHEHPA:n ja Cyanex272:n, sillä 1 M vetykloridihapossa kyseisillä uuttoreagensseilla raskaita lantanoideja, ytterbiumia ja lutetiumia voidaan uuttaa vain noin 10 %. Myös erotuskertoimien havaittiin olevan korkeampia HEHAPP:lle kuin EHEHPA:lle ja Cyanex272:lle. Hankalasti erotettavan lantanoidiparin Lu/Yb välillä erotuskerroin oli 4.89 siinä missä se on 1.90 EHEHPA:lle ja 1.32 Cyanex272:lle. Yttriumin ja samankokoisten lantanoidien erotuskertoimet jäivät kuitenkin suhteellisen alhaisiksi Er/Y ja Ho/Y vain 1.77 ja 1.60, jotka ovat samankaltaisia kuin mitä EHEHPA:lle ja Cyanex272:lle on aiemmin saatu.<sup>42</sup> Kulmakerroinanalyysin kautta selvitettiin lantanoidin koordinoituvan kolmeen

uuttoreagenssiin 3:1 ligandi-metallisuhteella.<sup>14</sup> Lantanoidien takaisinuuhto orgaanisesta faasista tapahtuu lähes sata prosenttisesti vetykloridihapon konsentraation ollessa 6 M. Uuttotehossa ei havaittu merkittävää alenemista, kun uutto ja takaisinuuhtosykli toistettiin kymmenen kertaa. HEHAPP voisi siis olla potentiaalinen uuttoreagenssi erotuskertoimien ollessa parempia kuin Cyanex272:lle ja EHEHPA:lle. Huonona puolena yhdisteellä on kuitenkin takaisinuuhtossa vaadittava suuri happomäärä.

### 3.4.2 HEHHAP



Kuva 9. heptyyliaminometyylifosfonaatti mono- (2-etyyliheksyyli) esterin **9** rakenne

Wei *et al.* tutkivat heptyyliaminometyylifosfonaatti mono- (2-etyyliheksyyli) esterin (HEHHAP) uuttokykyä lantanoideja kohtaan (kuva 9).<sup>12</sup> Orgaanisen faasin liuottimena käytettiin jälleen n-heptaaania, ja lantanoidit olivat vetykloriditaustassa. Kuten Kuang *et al.* havaitsivat HEHAPP:lle myös HEHHAP:lla lantanoidien uuttoprosentit laskevat vetykloridin konsentraation noustessa. Vetykloridin konsentraation ollessa < 0.1 M raskaammat lantanoidit kuten ytterbium ja lutetium uuttuvat orgaaniseen faasiin lähes sata prosenttisesti, siinä missä kevyitä lantanoideja, kuten lantaania uuttuu korkeintaan 60 %. HEHHAP:lla voitaisiin siis uuttaa erilleen ainakin raskaat ja kevyet lantanoidit toisistaan. HEHHAP häviää kuitenkin HEHAPP:lle, sillä 1 M happokonsentraatiossa voidaan uuttaa vain 40 % lutetiumista ja 30 % ytterbiumista, siinä missä HEHAPP:lle samassa konsentraatiossa uutettiin lähes sata prosenttia molempia.<sup>12</sup>

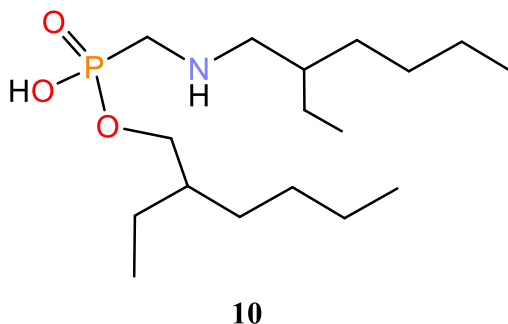
Vaikka HEHHAP:lle saatiin keskimäärin korkeammat erotuskertoimet raskaiden lantanoidien välille kuin D2EHPA:lle ja EHEHPA:lle, ovat erotuskertoimet HEHAPP:lle edelleen parempia.

Esimerkiksi Yb/Lu oli nyt vain 1.63. Erotuskerroin yttriumin kanssa oli kuitenkin hieman parempi, sillä esimerkiksi Er/Y oli 2.18. Kulmakerroinanalyysin kautta tutkittiin HEHHAP:n koordinoituvan lantanoideihin kahden dimeerin ja yhden klooriatomin kautta. Lantanoidien takaisinuutossa havaittiin 4 M rikki- ja vetykloridihapon takaisinuuttavan lähes sata prosenttisesti lantanoidit, mutta typpihapossa takaisinuuttamisen aste jäi noin kymmeneen.<sup>12</sup>

HEHHAP:n uuttokyvyn jäädessä alhaisemmaksi kuin HEHAPP:n, Wei *et al.* tutkivat myös HEHHAP:n ja Cyanex272 seoksen synergistä vaikutusta lantanoidien uuttumiseen klooritaustasta.<sup>13</sup> Orgaanisen faasin liuottimena käytettiin taas n-heptaania. Molempien reagenssien synergistä vaikutusta lantanoidien uuttumiseen tutkittiin pitämällä kokonaismoolimäärä vakiona 0.03 M, vaihdellen HEHHAP:n mooliosuutta, ja tarkastelemalla samalla jakautumisvakioita. Samalla tutkittiin myös pelkkien Cyanex272:n ja HEHHAP:n vaikutusta tutkittujen lantanoidien jakaantumiskertoimiin sekä niiden yhteenlaskettua vaikutusta. Havaittiin, että lantanoidien jakautumiskertoimet vaihtelevat HEHHAP määrän vaihdeltaessa ja, että jakaantumiskertoimet ovat suurempia kuin yksittäisten uuttoreagenssien yhteenlaskettu vaikutus. Molaarisen osuuden ollessa HEHHAP:lle 0.4 saadaan parhaimmat synergiset vaikutukset holmiumille, jolloin jakaantumiskertoimen on lähes 2 kertaa suurempi kuin molempien uuttoreagenssien jakaantumiskerroin yhteenlaskettuna. Vastaavasti erbiiumille ja tuliumille mooliosuudella 0.6 jakaantumiskertoimet ovat 2.7 ja 2.4 kertaa suuremmat, ja mooliosuuden ollessa 0.5 lutetiumille sekä ytterbiumille jakaantumiskertoimet ovat yli kolme kertaa ja lähes neljä kertaa suuremmat.<sup>13</sup>

Erotuskertoimet raskaiden lantanoidien välille määritettiin ja niitä verrattiin Cyanex272:n ja HEHHAP:n erotuskertoimiin, jolloin havaittiin seoksen erotuskertoimien olevan keskimäärin korkeampia. Kuitenkin esimerkiksi Yb/Lu parille erotuskerroin oli lähes sama. Myös Y/Ho ja Y/Er antoivat edelleen suhteellisen alhaiset 1.60 ja 2.08, joista erotuskerroin Y/Er välille oli kuitenkin parempi kuin mitä HEHAPP:lle Kuang *et al.*<sup>14</sup> saivat tulokseksi. HEHHAP:n ja Cyanex272:n koordinoitumista tutkittiin vielä kulmakerroinanalyysin kautta, jolloin havaittiin niiden koordinoituvan lantanoideihin 3:1 ligandi-metallisuhteella, jossa HEHHAP koordinoituu kahden ligandin kautta ja Cyanex272 yhden. Lantanoidit voidaan takaisinuuttaa orgaanisesta faasista 5 M vetykloridi- tai rikkihapolla lähes sata prosenttisesti.<sup>13</sup>

### 3.4.3 HEHAMP



Kuva 10. (2-etyyliheksyyliamino)metyylifosfonaatti mono-2-etyyliheksyyliesterin **10** rakenne

Zhao *et al.* tutkivat puolestaan (2-etyyliheksyyliamino)metyylifosfonaatti mono-2-etyyliheksyyliesterin (HEHAMP) ja EHEHPA:n synergistä vaikutusta lantanoidien uuttumiseen vetykloriditaustassa.<sup>15</sup> HEHAMP:n rakenne esitettynä kuvassa 10. Orgaanisen faasin liuottimena käytettiin jälleen n-heptaania. Synergistä vaikutusta jakaantumiskertoimiin tutkittiin taas pitämällä uuttoreagenssien seoksen kokonaiskonsentraatio 0.1 molaarisena ja vaihtelemalla HEHAMP:n mooliosuutta. Tutkittavina olivat raskaiden lantanoidien Lu, Yb, Tm, Er, Ho sekä Y muodostama seos. Synergistinen vaikutus jakaantumiskertoimiin oli jälleen suurempi, niiden ollessa korkeampia kuin mitä EHEHPA:n ja HEHEMP:n antavat yksittäin tai yhteenlaskettuna. HEHAMP:n mooliosuuden ollessa 0.5 saatiin yli kaksi kertaiset jakaantumiskertoimien arvot lantanoideille. Erotuskertoimet tosin jäivät alhaisemmiksi kuin HEHHAP:lle ja HEHAPP:lle, sillä esimerkiksi Yb/Lu oli nyt vain 1.18 ja Y/Ho sekä Y/Er 1.31 ja 1.61 pH:n ollessa 1. Uuttomekanismia tutkittiin taas kulmakerroinanalyysin kautta ja havaittiin lantanoideihin koordinoituvan dimeerimuodossaan 3:1 ligandi-metallisuhteella. HEHAMP koordinoituu yhden ja HEHEHP kahden dimeerin kautta. Lantanoidien takaisinuuhto tapahtuu yli 95 prosenttisesti 1 M vetykloridihapolla.<sup>15</sup>

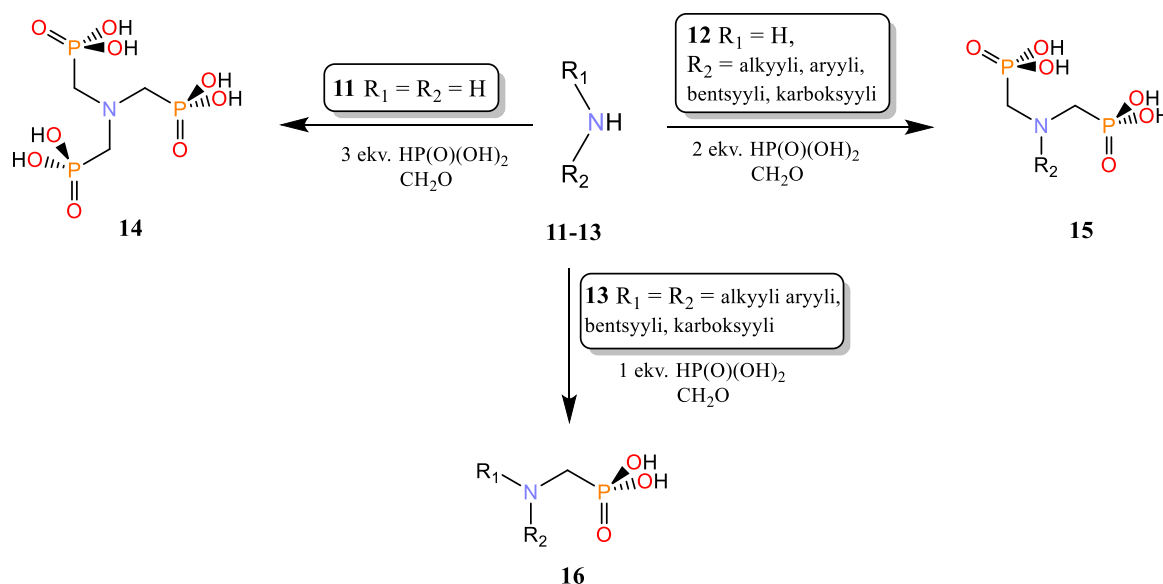
## 4 $\alpha$ -Aminofosfonaattiyhdisteiden synteesejä

Uuttoreagensseiksi potentiaalisesti soveltuvia  $\alpha$ -aminofosfonaattiyhdisteitä voidaan syntetisoida useita eri synteesireittejä pitkin. Lähtöaineina  $\alpha$ -aminofosfonaateille voidaan käyttää, joko primäärisiä tai sekundaarisia amiineja,<sup>44-49</sup> ammoniakkia, nitro-<sup>50</sup> tai

nitriiliyhdisteitä<sup>51</sup> sekä amideja<sup>52,53</sup>. Reaktioiden tapahtuminen perustuu pääasiassa reaktioissa *in situ* muodostuvaan imiiniin, joka reagoi reaktiossa olevan fosfaattiyhdisteen kanssa. Useimpien  $\alpha$ -aminofosfonaattiyhdisteiden reaktioiden etuna on se, että ne voidaan syntetisoida yhdessä kolvissa muutaman reaktiovaiheen kautta, jolloin välituotteita ei tarvitse eristää ja puhdistaa, ja saanto on korkeampi.

#### 4.1 Mannich-tyyppinen reaktio

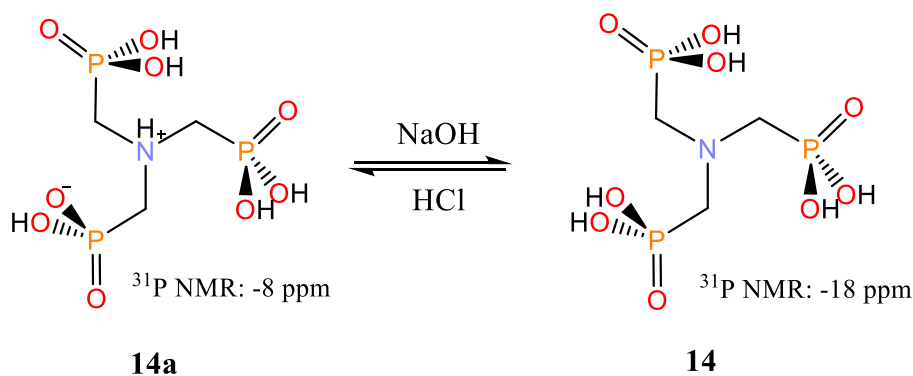
Yhdeksi tyypillisimmäksi ja suorimmaksi tavaksi valmistaa  $\alpha$ -aminometyylifosfonaatteja on muotoutunut Moedritzerin ja Iranin esittämä kolmen komponentin synteesireitti (kuva 11).<sup>44</sup> Lähtöaineina tässä Mannich-tyyppisessä reaktiossa voi toimia ammoniakki (**11**), primäärinen (**12**) tai sekundäärinen amiini (**13**), sekä fosforihapoke ja (para)formaldehydi. Reaktiossa voidaan käyttää myös muita fosforyyhdisteitä kuten alkoksyyli-substituoituja fosfaatteja edellytyksenä, että yhdisteessä on hapan P-H-protoni. Alkoksyyli-ryhmät eivät kuitenkaan pysy ennallaan reaktion edetessä, vaan hydrolysoivat HCl:n vaikutuksesta OH-ryhmiksi refluksoitumislämpötilassa.



Kuva 11. Mannich tyyppinen reaktio aminometyylifosfonaattien **14-16** synteesille.

Kun lähtöaineena käytetään ammoniakkaa **11** ja sitä kohden kolme ekvivalenttia fosforihapoketta ja kaksinkertainen ylimäärä formaldehydiä, saadaan tuotteeksi trifosfonaatti

**14.** Vetyjen sijaintia yhdisteissä tutkittiin titraamalla yhdisteen **14** vesiliuosta emäksellä, ja mittaamalla  $^{31}\text{P}$  NMR-siirtymiä.  $^{31}\text{P}$  NMR-spektrissä signaali pysyy lähes samoilla ppm:llä viiteen ekvivalenttiin asti, jonka yli mentäessä signaali alkaa siirtymään spektrillä. Kun kuusi ekvivalenttia on saavutettu  $^{31}\text{P}$  NMR-signaali pysyy jälleen vakiona emästä lisättäessä. Oletuksena siirtymälle oli, että yhdiste **14** on kahtaisioni **14a** (kuva 12), jolloin viidennen ekvivalentin jälkeen amiinin protoni alkaa neutralisoitua ja yhdisteen kahtaisionirakenne vähitellen kadota. Typen protonin häviäminen rakenteesta aiheuttaa siten siirtymän  $^{31}\text{P}$  NMR-spektriin yhdisteen elektronisen rakenteen muututtua ja varjostuksen fosforiatomiin vähentyessä.<sup>44</sup>



Kuva 12. Yhdisteen **14** kahtaisionin rakenne **14a**.

Primäärisestä amiinista **12** saadaan tuotteeksi vastaavasti difosfonaattiyhdiste **15**. Amiinin substituentin hiiliketjun ollessa lyhyempi kuin neljä hiiltä, ovat yhdisteet hyvinkin vesiliukoisia ja ne täytyy sakata reaktioseoksesta ulos. Viiden hiilen ja sitä pidempien ketjujen yhdisteet sakkaavat liuoksesta todennäköisesti ulos sen jäähtyessä, ja yli 12 hiiliset ketjut eivät liukene reaktionkaan aikana reaktioliuokseen. Kuten yhdiste **14**, yhdisteet **15** esiintyvät todennäköisesti myös kahtaisioneina. Sekundäärisillä amiineilla **13** tuotteeksi saadaan monofosfonaattiyhdisteitä **16**. Siinä missä yhdisteet **14** ja **15** saadaan kiteisenä reaktiosta, ovat yhdisteen **16** analogit öljymäisiä tuotteita, joita on hankala saada kiteytymään. Yhdisteissä **16** pysyi HCl rakenteessa kiinni, eikä sitä saatu puhdistettua useista vesi-haihdutus pesuista huolimatta. Yhdisteet **16** ovat todennäköisesti emäksisempiä, niiden sisältäessä vain yhden fosfonaattiryhmän, jolloin typpi-atomi koordinoituu HCl:n tiukemmin kiinni.<sup>44</sup>

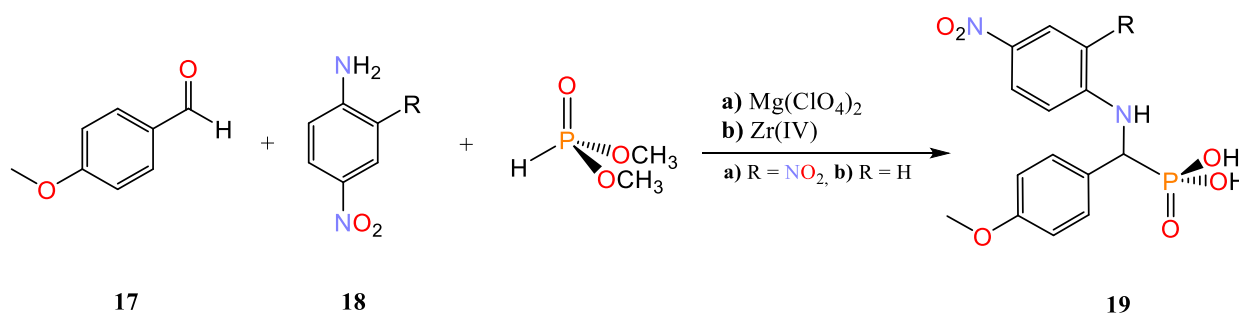


## 4.2 Katalysoidut reaktiot

Moedritzerin ja Iranin esittämää Mannich-tyyppistä reaktiota  $\alpha$ -aminofosfonaattien valmistamiseksi ei voida soveltaa tertiäärisiin amiineihin eikä reaktiota voida tehdä liuotinvapaissa olosuhteissa. Bhagat ja Chakraborti tutkivat siten erilaisten magnesium<sup>45</sup> ja zirkonium<sup>46</sup> katalyyttien vaikutusta elektroniköyhien amiinien ja vähemmän elektrofiilisten aldehydien reaktioille liuotinvapaissa olosuhteissa. Lin *et al.* puolestaan tutkivat synteessireittä tertiäärisistä amiineista kobolttikatalyyttiä käyttäen.<sup>47</sup>

### 4.2.1 Primääristen amiinien katalysoitu reaktio

Bhagat ja Chakraborti tutkivat magnesium<sup>45</sup> ja zirkonium<sup>46</sup> katalyyttien vaikutusta  $\alpha$ -aminofosfonaattien syntetisoimiseen valitsemalla mallireaktion lähtöaineiksi vähemmän elektrofiilisen 4-metoksibentsaldehydin **17**, elektroniköyhät ja steerisesti estyneet 2,4- ja 4-dinitroaniliinit **18a** ja **18b** sekä dimetyylifosfiitin (kuva 13).



Kuva 13. Magnesium ja Zr(IV) katalyyttien optimoimiseksi tehty mallireaktio

Bhagat ja Chakraborti tutkivat ensin  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  katalyyttistä vaikutusta kuvassa 9 esitettyyn reaktioon eri liuottimissa, ilman liuotinta ja sekä huoneenlämmössä, että 80 °C:ssa. Parhaat tulokset synteesille saatiin ilman liuotinta 80 °C:ssa, jolloin tuotteen **19a** saanto oli 85 % jo puolen tunnin reaktioajalla. Huoneenlämmössä vastaava reaktio vaati kuuden tunnin reaktioajan, jotta 85 %:n saanto saavutettiin. Katalyytin toimintaa testattiin myös orgaanisissa liuottimissa kuten DCM, THF ja MeCN. Reaktio vaati kuitenkin nyt huomattavasti pidemmän reaktioajan, 24 tuntia ja saanto yhdisteelle **19a** jäi hieman alhaisemmaksi kuin liuotinvapaissa olosuhteissa. Reaktiota testattiin myös vedessä, jolloin merkittäviä määriä tuotetta **19a** ei

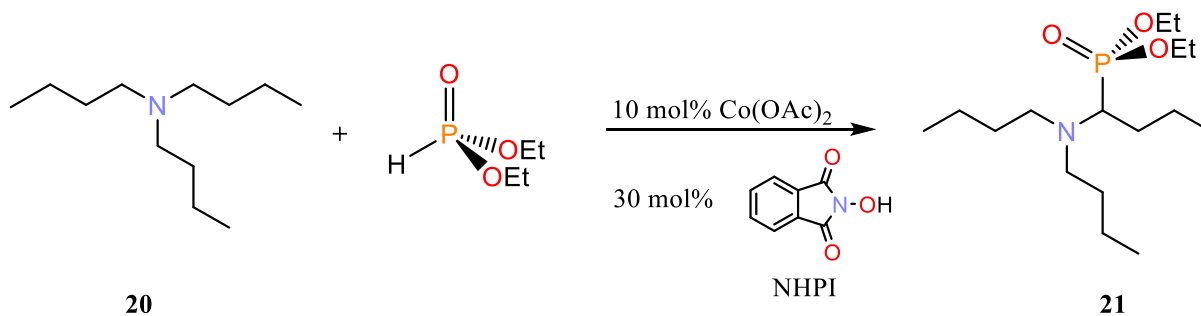
syntynyt. Kokeiltiin käyttää myös kidevedellisiä  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  suoloja, jolloin saannot olivat jälleen alhaisemmat.<sup>45</sup>

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ :n katalyyttisen kyvyn heikentyessä, sen ollessa kosketuksissa veden tai ilmankosteuden kanssa, vaatii katalyytin käyttäminen reaktiossa kuivat olosuhteet. Bhagat ja Chakraborti tutkivat siten myös kosteuden kestäviä zirkoniumyhdisteitä katalyytteinä. Tutkituista zirkonium yhdisteistä kidevedelliset  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  antoivat nyt 80 °C:ssa ilman liuotinta tuotteen **19b** saannoiksi 92 % ja 95 %. Siinä missä  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  katalyyttiä tarvitaan vain 5 mol%, tarvitaan hyvien tuloksien saavuttamiseen kuitenkin nyt 10 mol% Zr(IV) yhdisteitä. Jotta yhdistettä **19a** saadaan samalla 85 % saannolla kuin  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ :n kanssa, reaktioaikaa täytyy kasvattaa kahteen tuntiin  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  katalyyttiä käytettäessä.<sup>46</sup>

Parhaiden reaktio-olosuhteiden tutkimisen jälkeen, kokeiltiin tutkimuksissa yleistää reaktio muihin elektroniköyhiin amiineihin ja vähemmän elektrofiilisiin aldehydeihin. Reaktio toimi molempien katalyyttien kanssa erittäin hyvin esimerkiksi heteroaryyli aldehydeille tai ketoneille, ja aryyliamiineille. Kilpailevia reaktioita ei havaittu, vaikka sekä amiinin että aldehydien fenyyliareneissa käytettiin substituentteina Cl, OMe,  $\text{NO}_2$ , OH, CN tai  $\text{CO}_2\text{Me}$ -ryhmiä. Molempien katalyyttien reaktioita seurattiin, ja toisin kuin Mannich-tyyppisessä reaktiossa, ei katalyyteillä muodostu imiiniä välivaiheena, vaan kaikki kolme lähtöainetta reagoivat samaan aikaan.<sup>45,46</sup>

#### 4.2.2 Tertiääristen amiinien katalysoitu reaktio

Lin *et al.* tutkivat kobolttiasetaatin, N-hydroksyftalimiidin (NHPI) ja ilman kykyä toimia katalyyttinä tertiäärisille alifaattisille ja aromaattisille amiineille.<sup>47</sup> He testasivat aluksi kupari- ja rautasuoloja kuvan 14. systeemiin, mutta saannot yhdisteelle **21** olivat huonoja 0-15 %.



Kuva 14. Reaktio-olosuhteiden optimoimiseksi tehty mallireaktio

Kobolttiasetaattia käytettäessä reaktiosta saatiin kuitenkin kohtalaisella 38 % saannolla yhdistettä **21**, jota kasvatettiin 80 %:n lisäämällä kokatalyytiksi NHPI:tä. Hapettimena reaktiossa käytettiin molekylaarista happea. Myös pelkän NHPI:n katalyyttistä vaikutusta reaktioon tutkittiin, sillä sen on havaittu olevan tehokas katalyytti yksinäänkin. Reaktio ei kuitenkaan toiminut laisinkaan ilman kobolttiasetaattia. Reaktion olosuhteita optimoidessa, sen havaittiin toimivan parhaiten refluksointilämpötilassa 80 °C:ssa, sillä 60 °C:ssa tehdyn reaktion saanto yhdisteelle **21** vähentyi huomattavasti 25-50 %:n. Testattiin myös muiden kobolttisuolojen,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ja  $\text{Co}(\text{OEt})_2$  toimivuutta katalyytteinä ja ne antoivat lähes yhtä hyvät 77-80 % saannot yhdisteelle **21**. Molekylaarisen hapen sijasta kokeiltiin seuraavaksi käyttää hapettimena ilmaa, jonka myötä saantoa parannettiin vielä 85 %:n.<sup>47</sup>

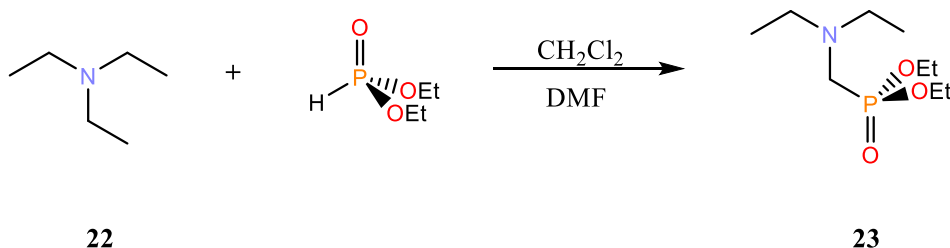
Optimaaliseksi määräksi katalyyttiä havaittiin olevan 10 mol% ja kokatalyyttiä 30 mol%.<sup>47</sup> Reaktion ihanteelliset olosuhteet puolestaan havaittiin katalyyttien kanssa olevan: fosfonaattiyhdistettä 0.5 mmol, tertiääristä amiinia 1.7 mmol asetonitrilissä refluksoiden 16 h hapellisissa olosuhteissa. Reaktion havaittiin toimivan hyvin erilaisille aromaattisille ja alifaattisille tertiäärisille amiineille. Reaktio tämän synteesireitin kautta vaatii kuitenkin pitkän 16 tunnin reaktioajan, ja amiinia tarvitaan kolminkertainen ylimäärä suhteessa fosfonaattiyhdisteeseen, joka on epäedukasta.

### 4.3 Katalyyttivapaat reaktiot

Suurin osa  $\alpha$ -aminofosfonaattiyhdisteiden synteesireiteistä vaatii katalyytin reaktion tapahtumiseksi, mutta myös katalyyttivapaita synteesireittejä on kehitelty. Zhao *et al.* ovat tutkineet C-N sidoksen funktionalisointia ilman katalyyttejä<sup>48</sup> ja Kalla *et al.* puolestaan kehittivät ultraääntä hyödyntävän synteesireitin  $\alpha$ -aminofosfonaateille.<sup>49</sup>

#### 4.3.1 C-N sidoksen funktionalisointi

Zhao *et al.* raportoivat katalyyttömän kolmen komponentin reaktion käyttämällä lähtöaineina tertiääristä amiinia, dihalometaania ja fosfonaattiyhdistettä  $\alpha$ -aminofosfonaattien syntetisoimiseksi.<sup>48</sup>

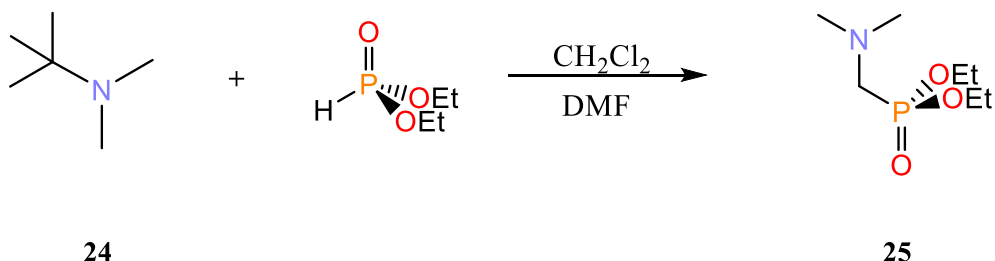


Kuva 15. Synteesireitti tertiäärisille amiineille fosfonaattiyhdisteiden valmistamiseen

Kuvassa 15 esitetyn synteesireitin kautta saadaan yhdistettä **23** lämmittämällä dietyylifosfaatin, dikloorimetaanin ja trietyyliamiinin **22** seosta 100 °C dimetyyliformamidissa (DMF) ja antamalla reaktioseoksen pyöriä 12 h verran. Saanto yhdisteelle **23** on 92 %. Dikloorimetaanin lisäksi reaktiossa voidaan käyttää myös muita dihalometaaneja kuten  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , jolloin saannot pysyvät samankaltaisina. Dihalometaania ei voi kuitenkaan substituoida muilla haloalkaaneilla. Liuottimena dimetyyliformamidin sijasta voidaan käyttää myös dimetyylisulfoksidia (DMSO) tai asetonitriiliä (MeCN), jolloin saadaan samankaltaisia tuloksia.<sup>48</sup>

Reaktiota kokeiltiin syklisille amiineille sekä tertiäärisille ja sekundäärisille amiineille, joilla oli eripituisia hiiliketjuja. Reaktiot toimivat erilaisille lähtöaineille hyvin ja saannot olivat pitkälti 90 %. Primäärisillä ja sekundäärisillä amiineilla N-H sidos hajoaa reaktiossa, eikä C-N sidoksen hajoamista havaita näissä reaktioissa. Tertiäärisillä amiineilla selektiivinen C-N

sidoksen hajoaminen tapahtuu pääosin lyhyemmän hiiliketjun kohdalta. Esimerkiksi yhdiste **23** voidaan vaihtoehtoisesti syntetisoida käyttämällä lähtöaineena amiinia  $\text{MeNEt}_2$ .<sup>48</sup>

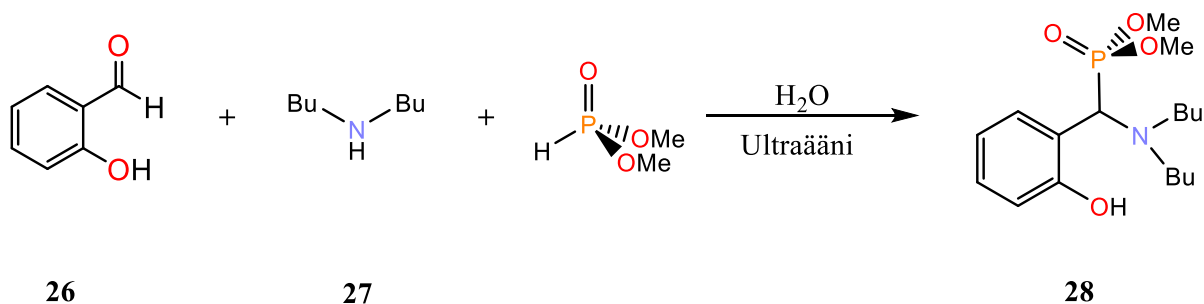


Kuva 16. Yhdisteen **24** reaktio yhdisteen **25** syntetisoimiseksi

Kun yhdistettä **24** käytetään lähtöaineena dimetyyli-tert-butyliamiinille tapahtuu C-N sidoksen katkeaminen yllättäen *t*-Bu substituentista 96 % selektiivisyydellä, eikä Me-substituenteista, jolloin tuotteeksi saadaan yhdiste **25** (kuva 16). Samanlainen katkeaminen N- $\text{CH}_2\text{Ph}$  ja N-allyyli sidoksille havaittiin, kun lähtöaineina käytettiin yhdisteitä  $\text{Me}_2\text{N-CH}_2\text{Ph}$  ja  $\text{Me}_2\text{N-CH}_2\text{CH=CH}_2$ .<sup>48</sup>

### 4.3.2 Synteesi ultraääntä käyttäen

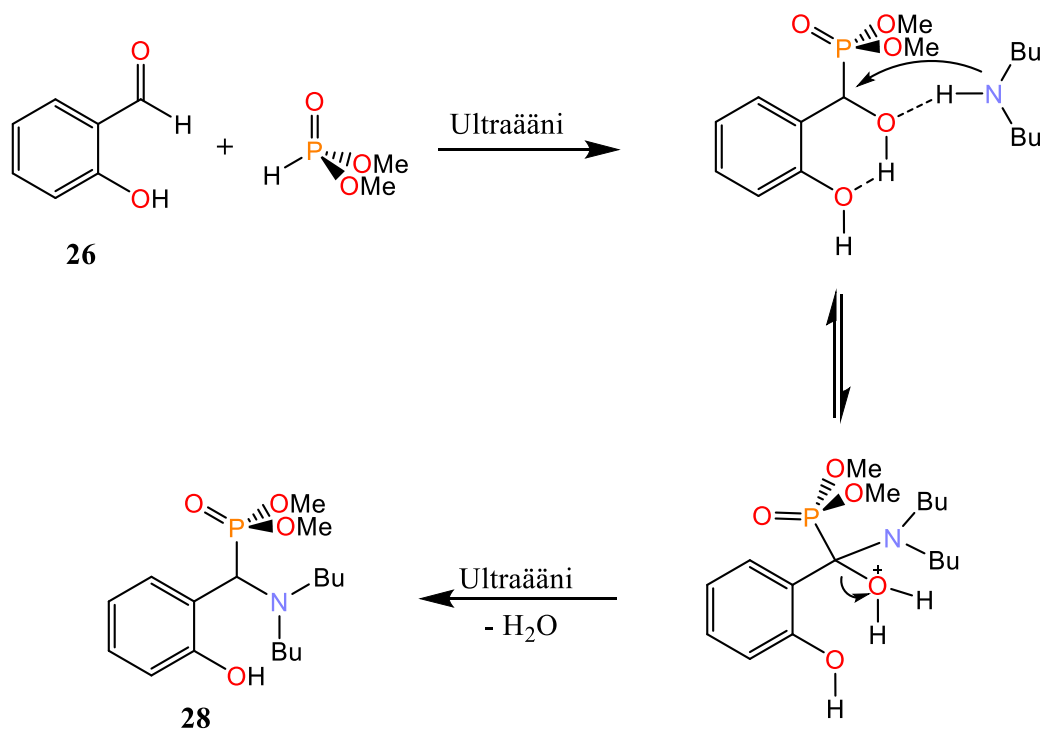
Ilman katalyyttiä tertiääristen amiinien reaktiot vaativat pitkiä reaktioaikoja korkeissa lämpötiloissa. Kalla *et al.* tutkivat siten ultraäänen vaikutusta  $\alpha$ -aminofosfonaattien syntetisoimiseen, jolloin havaittiin reaktioiden nopeutuvan ja saannon kasvavan.<sup>49</sup>



Kuva 17. Synteesireitti ultraääntä hyödyntävälle reaktiolle

Kuvan 17 reaktiota tutkittiin ensin huoneenlämmössä, pyörittämällä tunnin verran salisyylialdehydin **26**, dibutyliamiinin **27** ja dietyylifosfiitin reaktioseosta vedessä, jolloin

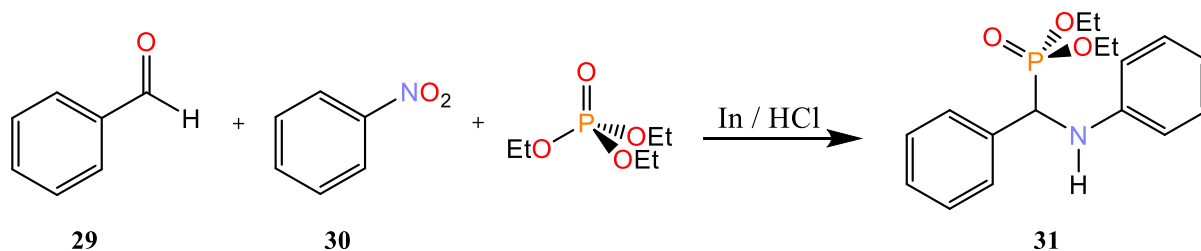
yhdistettä **28** saatiin 35 % saannolla. Reaktioajan nostaminen kolmeen tuntiin paransi saantoa 65 %:n, mutta tätä pidemmät reaktioajat eivät enää vaikuttaneet saantoon. Ultraäänen vaikutusta kokeiltiin seuraavaksi reaktioon, jolloin jo puolen tunnin reaktioajalla yhdistettä **28** saatiin 87 % saannolla. Salisyylialdehydin **26** ja dibutyylimiamiinin **27** eri substituenteille, NO<sub>2</sub>, Br ja OMe, kokeiltiin myös reaktiota ja havaittiin 5-NO<sub>2</sub>:n reaktioiden toimivan hieman huonommin suhteessa 5-Br:n reaktioihin NO<sub>2</sub>:n ollessa elektronegatiivisempi. Puolestaan OMe:n saannot ovat parempia sen elektroninluovuttaja ominaisuuden myötä. Huomioitavaa oli kuitenkin, että muut bentsaldehydit, kuin salisyylialdehydit antoivat tuotteeksi vain hydroksyylifosfonaatteja. Reaktion toimiminen vain salisyylialdehydillä voidaan selittää kuvan 18 mahdollisella reaktiomekanismilla.<sup>49</sup>



Kuva 18. Mekanismi salisyylialdehydistä **26** tuotteeksi **28**

#### 4.4 Synteesi nitroyhdisteitä käyttäen

Amiinien sijasta  $\alpha$ -aminofosfonaatteja voidaan syntetisoida myös käyttämällä lähtöaineena nitroyhdisteitä. Das *et al.* tutkivat kolmen komponentin synteesiä huoneenlämmössä käyttäen reaktion katalyyttinä indiumia ja liuottimena laimeaa HCl-liuosta.<sup>50</sup>

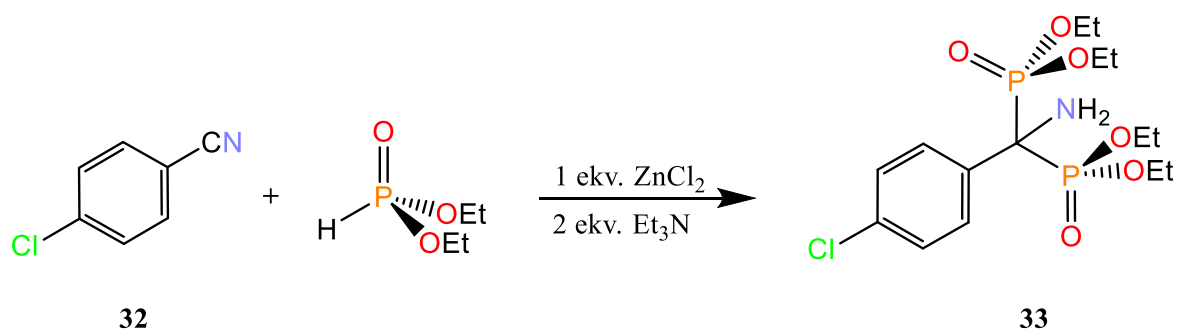


Kuva 19. Aminofosfonaattien syntetisoiminen käyttämällä lähtöaineena nitroyhdistettä **29**

Lähtöaineina reaktiossa käytettiin aromaattisia amiineja ja aldehydejä sekä alifaattisia ketoneja. Kuvassa 19 esitettynä mallireaktio bentsaldehydille **29** ja nitrobenseenille **30** trietyylifosfaatin kanssa. Indium katalyytin kanssa reaktio tapahtui erinomaisilla 88 – 96 % saannoilla parhaimmillaan jo puolessa tunnissa huoneenlämmössä, toisin kuin aiemmin raportoiduissa reaktioissa, joissa reaktiot piti suorittaa refluksotumislämpötilassa hyvien saantojen saamiseksi. Indium toimii reaktiossa pelkistimenä sen pelkistäessä nitroyhdisteet amiineiksi, jotka sitten reagoivat ketonin tai aldehydin kanssa imiineiksi. Reaktion voi tehdä siis myös käyttämällä suoraan lähtöaineena amiineita samoissa reaktio-olosuhteissa. Nitroyhdisteiden käyttämistä on kuitenkin perusteltu synteesireitin lyhyemmällä reaktioajalla.<sup>50</sup>

## 4.5 Synteesi nitriliyhdisteistä

Nitroyhdisteiden lisäksi lähtöaineina  $\alpha$ -aminofosfonaateille voidaan käyttää myös nitriliyhdisteitä. Kaboudin *et al.* raportoivat synteesireitin nitriliyhdisteiden kautta, jolloin tuotteeksi saadaan  $\alpha$ -aminobisfosfonaatteja, joilla fosfaattiryhmät ovat geminaalisessa asennossa.<sup>51</sup> Synteesiä kokeiltiin ensin kuvan 20 mallireaktiolle, jossa lähtöaineena käytetään 4-klorobentsonitriiliä **32**.

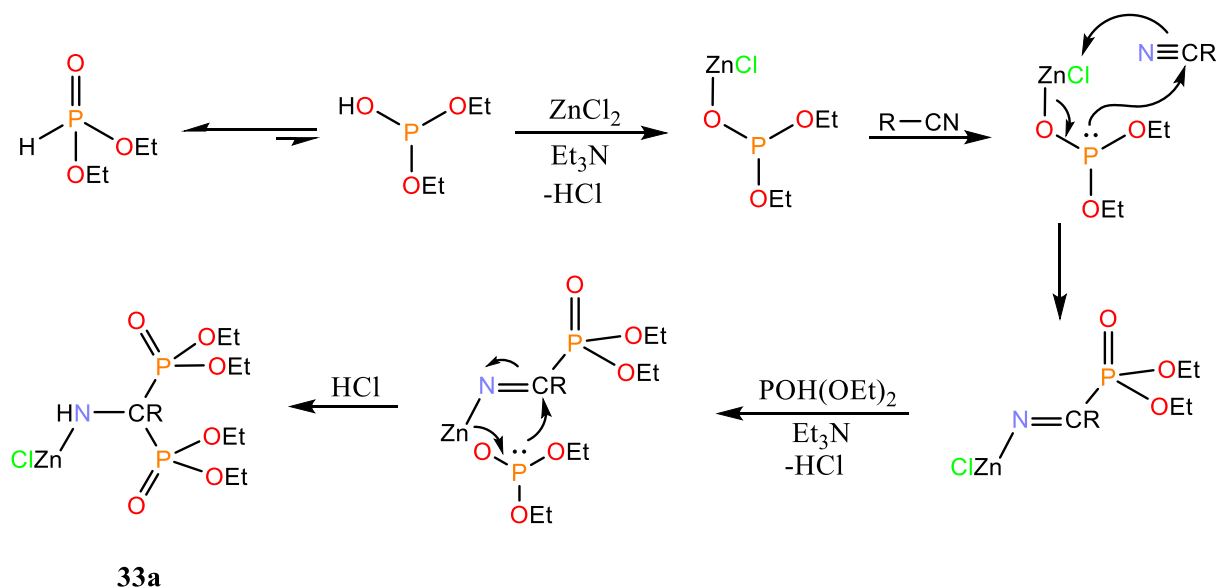


Kuva 20. Synteesireitti nitriliyhdisteistä lähtöaineena käytettäessä

Reaktiossa kokeiltiin käyttää katalyyttinä ensin muiden metallien kloorisuoloja, kuten  $\text{AlCl}_3$  ja  $\text{FeCl}_3$  mutta reaktiota ei tapahtunut, ja  $\text{BiCl}_3$ :n kanssa tuotetta **33** saatiin alhaisella 5 % saannolla.  $\text{ZnCl}_2$ :n kanssa tuotetta **33** saatiin jo hyvällä 74 % saannolla. Myös emäksenä käytettävä  $\text{Et}_3\text{N}$  oli välttämätön reagenssi reaktiolle, sillä ilman trietyyliamiinia reaktiota ei tapahtunut. Parhaiden reaktio-olosuhteiden tutkittiin olevan 2.2 ekvivalenttia fosfonaattiyhdistettä, 2 ekvivalenttia  $\text{Et}_3\text{N}$  ja 1 ekvivalentti  $\text{ZnCl}_2$  dikloorimetaanissa nitriliyhdisteen kanssa 12 tunnin refluksointiajalla.<sup>51</sup>

Reaktiota kokeiltiin yleistää myös muihin para- ja metasubstituoihin bentsonitriileihin, jolloin tuotteita saatiin kohtalaisilla ja hyvillä saannoilla. Reaktion raportoitiin toimivan myös alifaattisiin nitriileihin. Steerisesti estyneet sykloheksyyli-, 2,4-diklorobentso- ja difenyyliasetonitriili eivät kuitenkaan antaneet haluttua tuotetta. Reaktiota kokeiltiin myös käyttämällä lähtöaineena dinitriiliä, jolloin vain toinen nitriiliryhmistä fosforoitui, vaikka reagenssien määrää nostettiinkin sopiviksi myös toisenkin nitriiliryhmän fosforoimiseksi.<sup>51</sup>





Kuva 21. Esitetty reaktiomekanismi yhdisteen **33a** reaktiolle

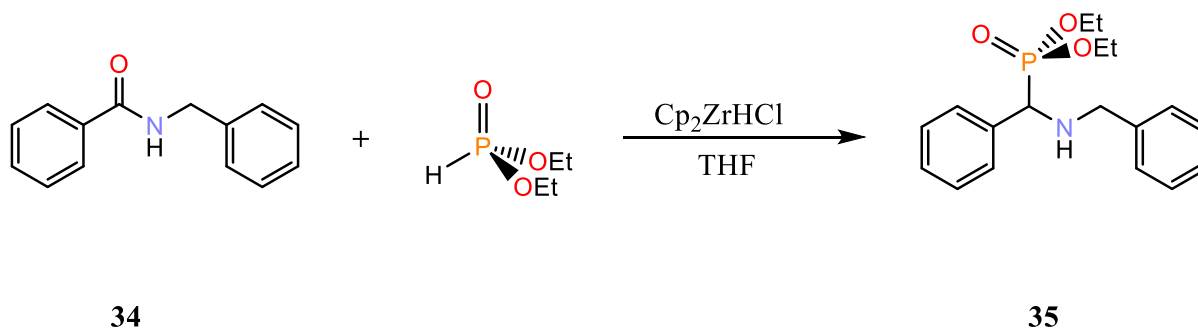
Mekanismiksi ehdotettiin kuvassa 21 esitettyä mekanismia. Fosforiryhmät liittyvät nitriliin  $\text{ZnCl}_2$  ja  $\text{Et}_3\text{N}$  reagenssien aktivoimissa sen. Tässäkin reaktiossa syntyy imiini, joka reagoi fosforiyhdisteen kanssa. Tuote **33a** puhdistetaan lopuksi pylväskromatografian avulla.

## 4.6 Synteesi amideista

Erialaisten amiinien, nitro- ja nitriliyhdisteiden lisäksi  $\alpha$ -aminofosfonaatteja voidaan syntetisoida käyttämällä lähtöaineina amideja, jolloin aldehydiä tai ketonia ei reaktioon tarvita. Amidit ovat kuitenkin suhteellisen inertejä pelkistykselle ja nukleofiilistä additiota kohtaan, jolloin ne tarvitsevat usein esiaktivointia. Amidit voidaan siten pelkistää amiineiksi Schwartzin reagenssilla tai trifluorimetäänisulfonihappoanhydridillä  $\text{Tf}_2\text{O}$ :lla, jolloin ne voivat osallistua reaktioon.<sup>52,53</sup>

### 4.6.1 Monofosfonaattien syntetisoiminen

Gao *et al.* tutkivat amidien muuttamista suoraan aminofosfonaateiksi käyttämällä apuna Schwartzin reagenssia.<sup>52</sup> Synteesireittiä tutkittiin ensin kuvassa 22 esitetyllä mallireaktiolla, jossa lähtöaineina olivat N-bentsyylibentsamidi **34**, dietyylifosfonaatti ja Schwartzin reagenssi  $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ .



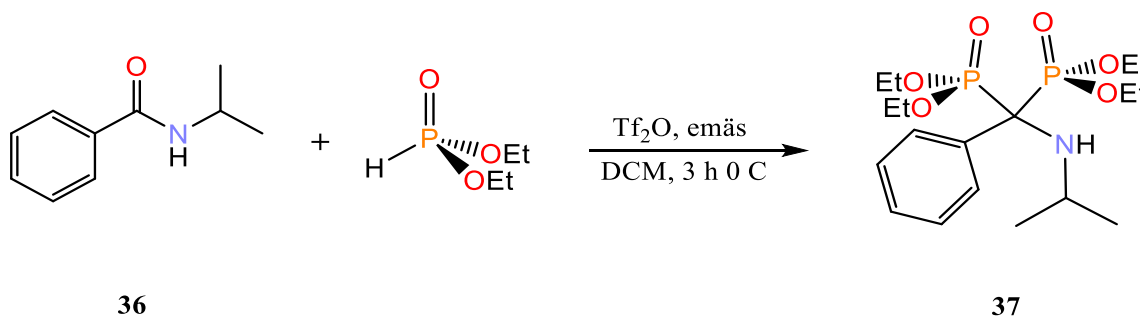
Kuva 22. Monofosfonaattien syntetisoiminen käyttämällä lähtöaineena amidia

Mallisysteemin reaktio-olosuhteita optimoitiin tutkimalla lämpötilan vaikutusta reaktioaikaan ja saantoihin. Huoneenlämmössä tuotteen **35** saantoprosentti oli 12 tunnin reaktioajalla 14 %. Lämpötilaa nostettaessa 40° C:n saanto nousi 78 prosenttiin ja 60 °C:ssa saanto 12 h reaktioajalla oli jo erittäin hyvä 97 %. Liuottimiksi tetrahydrofuraanin (THF) lisäksi käy myös 1,4-dioksaani, joka kuitenkin vaatii reaktiolämpötilaksi 80 °C, sillä 60 °C:ssa saanto jää alhaisemmaksi 62 %. Reaktio toimii myös tolueenissa, dikloorietaanissa ja dimetyylieetterissä, mutta huonommilla saannoilla. Optimaalisiksi reaktio-olosuhteiksi määritettiin fosfonaattiyhdistettä 1.2 ja Schwartzin reagenssia 2.2 ekvivalenttia suhteessa amiiniin ja reaktioajaksi 12 h 60 °C:ssa liuottimena THF.<sup>52</sup>

Reaktio-olosuhteiden optimoimisen jälkeen reaktion toimivuutta testattiin erilaisille amideille. Lähtöaineiksi valittiin sekundäärisiä amideja, joiden substituentit olivat pääasiassa aromaattisia, mutta reaktiota testattiin myös alifaattisilla. Saannot eri amidien reaktioille olivat hyviä tai erinomaisia. Elektronitheyttä luovuttavien metoksyylin ja puoleensa vetävien nitryylien reaktiot toimivat yhtä hyvin yli 80 % saannoilla. Amidit, joiden substituentteissa oli terminaalinen kaksois- tai kolmoissidos eivät kuitenkaan antaneet oikeaa tuotetta. Myös hydroksyyliyhdisteitä sisältävät amiinit eivät toimineet reaktiossa.<sup>52</sup>

## 4.6.2 Bisfosfonaattien syntetisoiminen

Amideista ei kuitenkaan voi syntetisoida bisfosfonaatteja käyttämällä Schwartzin reagenssia. Wang *et al.* tutkivat siten sekundääristen ja tertiääristen amidien bisfosfonylaatiota käyttämällä katalyyttinä Tf<sub>2</sub>O:ta.<sup>53</sup>



Kuva 23. Bisfosfonaattien syntetisoiminen käyttämällä lähtöaineena amidia.

Reaktio-olosuhteita optimoitiin taas ensin kuvan 23. mallireaktiolla, jossa lähtöaineena käytetään N-isopropyylibentsamidia **36** ja dietyylifosfiittia. Havaittiin, että reaktiossa on käytettävä heikosti nukleofiilisiä ja steerisesti estyneitä emäksiä, kuten 2,6-lutidiiniä hyvän saannon saavuttamiseksi. Yhtä moolia kohden yhdistettä **36** optimaaliseksi määräksi dietyylifosfiittia tutkittiin olevan kolme ekvivalenttia ja sekä Tf<sub>2</sub>O:ta että emästä 1.2 moolia, jolloin 2,6-lutidiiniä käyttämällä saatiin yhdisteen **37** saannoksi 93 % 3.5 tunnin reaktioajalla. Reaktio toimi huoneenlämmössä, eikä lämmitystä tarvittu.<sup>53</sup>

Olosuhteiden optimoinnin jälkeen reaktiota kokeiltiin erilaisille aryyliamideille, jolloin elektronitheyttä puoleensa vetävät substituentit saavat keskimäärin korkeampia saantoja kuin elektronitheyttä luovuttavat. Reaktio toimii hyvin myös tertiäärisille amideille ja laktaameille, kun emäksenä käytetään 2,6-di-tert-butyyl-4-metyylipyridiiniä (DTBMP).<sup>53</sup>

## 5 Yhteenveto

Lantanoidien kasvavaan kysyntää tulevaisuudessa voitaisiin vastata osittain talteenottamalla lantanoideja sekundäärisistä lähteistä, jolloin vastattaisiin myös tuotannossa esiintyvään tasapaino-ongelmaan. Merkittävimmät sekundääriset lähteet lantanoideille löytyvät teollisuuden sivuvirroista ja elektroniikkaromusta. Etenkin fosforikipsissä, punamudassa ja lentotuhkissa on havaittu olevan hyödynnettävissä olevia lantanoidipitoisuuksia. Elektroniikkajätteen kohdalla merkittävimpiä lähteitä ovat neodyymimagneetit niiden tuotantomäärien ollessa suuria, sekä NiMH-akut, sillä litiumioniakkujen hiljalleen syrjäyttäessä NiMH-akut, kasvaa akkujen määrä jätevirrassa. NiMH-akkuja hyödynnetään myös sähköautojen akuissa, jolloin sähköautojen tullessa elämänkaarensa päähän, on akuista kierrätettävä lantanoidimäärä suurta. Talteenotto prosessit sekundäärisistä lähteistä ovat kuitenkin tällä hetkellä vielä tutkimuksen alla ja kehitettävää löytyy niin lantanoidien uuttamisesta irti niiden lopputuotteista, että uuttoreagenssien kehittämisestä tehokkaammaksi. Paljon käytettyjen uuttoreagenssien D2EHPA:n ja EHEHPA:n uuttokykyä on jo kehitetty hieman paremmaksi erotuskertoimien suhteen muodostamalla niistä ioninesteet Aliquat 336:n kanssa. Hankalasti erotettavalle Yb/Lu parille esimerkiksi on saatu erotuskertoimeksi 8.55 käyttämällä ioninestettä, joka on korkeampi kuin perinteiselle uuttoreagenssille. EHEHPA:n muodostaman ioninesteen havaittiin myös tarvitsevan takaisinuoittoprosessiin vähemmän happoa. Myös uusia fosfonaattipohjaisia uuttoreagensseja, kuten  $\alpha$ -Aminofosfonaatteja, on tutkittu lantanoidien talteenottamiseksi.  $\alpha$ -Aminofosfonaattien tutkimukset ovatkin antaneet lupaavia tuloksia niiden uuttokyvystä erotuskertoimien ollessa hieman parempia kuin D2EHPA:lle ja EHEHPA:lle. Kehittämistä uuttoreagenssien suhteen kuitenkin vielä on.

Uuttoreagensseina potentiaalisesti toimivia  $\alpha$ -aminofosfonaatteja voidaan syntetisoida yksinkertaisilla pääosin kolmen komponentin reaktioilla yhdessä kolvissa, jolloin käytettävien reagenssien ja liuottimen määrä voidaan minimoida. Osa reaktioista vaatii kuitenkin pitkän refluksointiajan, jolloin reaktioissa on hyödynnetty katalyyttejä ja esimerkiksi ultraääntä. Aminofosfonaatteja voidaan syntetisoida hyvillä saannoilla erilaisista lähtöaineista, joita ovat amiinit, nitrili- ja nitroyhdisteet sekä amidit.  $\alpha$ -Aminofosfonaattien helppo syntetisoiminen ja niiden potentiaalisesti parempi uuttokyky verrattuna nykyään tunnettuihin kaupallisiin uuttoreagensseihin, luovatkin lupaavan pohjan niiden uutto-ominaisuuksien kehittämiseksi ja tutkimukselle.

## 6 Kirjallisuus

1. Housecroft, C. E. and Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, Pearson, Harlow, 4th edition, 2012.
2. Swain, N. and Mishra, S., A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary sources, *J. Clean. Prod.*, **2019**, 220, 884–898.
3. Li, X. Y.; Ge, J. P.; Chen, W. Q. and Wang, P., Scenarios of rare earth elements demand driven by automotive electrification in China: 2018–2030, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2019**, 145, 322–331.
4. Smith Stegen, K., Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis, *Energy Policy*, **2015**, 79, 1–8.
5. Sprecher, B.; Xiao, Y.; Walton, A.; Speight, J.; Harris, R.; Kleijn, R.; Visser, G. and Kramer, G. J., Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, 3951–3958.
6. Jowitt, S. M.; Werner, T. T.; Weng, Z. and Mudd, G. M., Recycling of the rare earth elements, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2018**, 13, 1–7.
7. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T. and Pontikes, Y., Towards zero-waste valorisation of rare-earth containing industrial process residues: A critical review, *J. Clean. Prod.*, **2015**, 99, 17–38.
8. Li, D., Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review, *J. Rare Earths*, **2019**, 37, 468–486.
9. Guo, L.; Chen, J.; Shen, L.; Zhang, J.; Zhang, D. and Deng, Y., Highly Selective Extraction and Separation of Rare Earths(III) Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 1968–1975.
10. Quinn, J. E.; Soldenhoff, K. H. and Stevens, G. W., Solvent extraction of rare earth elements using a bifunctional ionic liquid. Part 2: Separation of rare earth elements., *Hydrometallurgy*, **2017**, 169, 621–628.
11. Sun, X. and Waters, K. E., Development of industrial extractants into functional ionic liquids for environmentally friendly rare earth separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 1910–1917.
12. Wei, H.; Li, Y.; Kuang, S.; Zhang, Z. and Liao, W., Separation of trivalent rare earths from chloride medium using solvent extraction with heptylaminoethyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester (HEHHAP), *Hydrometallurgy*, **2019**, 188, 14–21.
13. Wei, H.; Li, Y.; Zhang, Z. and Liao, W., Synergistic solvent extraction of heavy rare earths from chloride media using mixture of HEHHAP and Cyanex272, *Hydrometallurgy*, **2020**, 191, 105240.
14. Kuang, S.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wei, H. and Liao, W., Extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium by  $\alpha$ -aminophosphonic acid HEHAPP, *J. Rare Earths*, **2018**, 36, 304–310.
15. Zhao, Q.; Li, Y.; Kuang, S.; Zhang, Z.; Bian, X. and Liao, W., Synergistic extraction of heavy rare earths by mixture of  $\alpha$ -aminophosphonic acid HEHAMP and HEHEHP, *J.*

- Rare Earths*, **2019**, *37*, 422–428.
16. Galezowska, J. and Gumienna-Kontecka, E., Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 105–124.
  17. Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M. and Hutton, A. T., *Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)*, 2005.
  18. Haxel, G. B.; Hedrick, J. B. and Orris, G.J., Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology, USGS Fact Sheet, **2002**
  19. Gupta, C. K. and Krishnamurthy, N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
  20. Jordens, A.; Cheng, Y. P. and Waters, K. E., A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering*, **2013**, *41*, 97-114.
  21. Seredin, V. V and Dai, S., Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium, *Int. J. Coal Geol.*, **2012**, *94*, 67–93.
  22. Balaram, V., Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geosci. Front.*, **2019**, *10*, 1285–1303.
  23. Zaimes, G. G.; Hubler, B. J.; Wang, S. and Khanna, V., Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, *3*, 237–244.
  24. USGS, U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, Cement **2019**
  25. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A. and Buchert, M., *J. Clean. Prod.*, **2013**, *51*, 1–22.
  26. Du, X. and Graedel, T. E., Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets, *J. Ind. Ecol.*, **2011**, *15*, 836–843.
  27. Lixandru, A.; Venkatesan, P.; Jönsson, C.; Poenaru, I.; Hall, B.; Yang, Y.; Walton, A.; Güth, K.; Gauß, R. and Gutfleisch, O., Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment, *Waste Manag.*, **2017**, *68*, 482–489.
  28. Rademaker, J. H.; Kleijn, R. and Yang, Y., Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, *47*, 10129–10136.
  29. Binnemans, K. and Jones, P. T., Rare Earths and the Balance Problem, *J. Sustain. Metall.*, **2015**, *1*, 29–38.
  30. Ahn, N. K.; Shim, H. W.; Kim, D. W. and Swain, B., Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy, *Waste Manag.*, **2020**, *104*, 254–261.
  31. Jha, M. K.; Kumari, A.; Panda, R.; Rajesh Kumar, J.; Yoo, K. and Lee, J. Y., Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, **2016**, *165*, 2–26.
  32. Arshi, P. S.; Vahidi, E. and Zhao, F., Behind the Scenes of Clean Energy: The Environmental Footprint of Rare Earth Products, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 3311–3320.

33. Perämäki, S. E.; Tiihonen, A. J. and Väisänen, A. O., Occurrence and recovery potential of rare earth elements in Finnish peat and biomass combustion fly ash, *J. Geochemical Explor.*, **2019**, *201*, 71–78.
34. Buechler, D. T.; Zyaykina, N. N.; Spencer, C. A.; Lawson, E.; Ploss, N. M. and Hua, I., Comprehensive elemental analysis of consumer electronic devices: Rare earth, precious, and critical elements, *Waste Manag.*, **2020**, *103*, 67–75.
35. Franus, W.; Wiatros-Motyka, M. M. and Wdowin, M., Coal fly ash as a resource for rare earth elements, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, 9464–9474.
36. Taggart, R. K.; Hower, J. C.; Dwyer, G. S. and Hsu-Kim, H., Trends in the Rare Earth Element Content of U.S.-Based Coal Combustion Fly Ashes, *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, *50*, 5919–5926.
37. Smith, R. C.; Taggart, R. K.; Hower, J. C.; Wiesner, M. R. and Hsu-Kim, H., Selective Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Leachates Using Liquid Membrane Processes, *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 4490–4499.
38. Rho, B.-J.; Sun, P.-P. and Cho, S.-Y., Recovery of neodymium and praseodymium from nitrate-based leachate of permanent magnet by solvent extraction with trioctylphosphine oxide, *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *238*, 116429.
39. Tunsu, C.; Petranikova, M.; Ekberg, C. and Retegan, T., A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, *161*, 172–186.
40. Tunsu, C.; Lapp, J. B.; Ekberg, C. and Retegan, T., Selective separation of yttrium and europium using Cyanex 572 for applications in fluorescent lamp waste processing, *Hydrometallurgy*, **2016**, *166*, 98–106.
41. Tunsu, C.; Ekberg, C.; Foreman, M. and Retegan, T., Investigations regarding the wet decontamination of fluorescent lamp waste using iodine in potassium iodide solutions, *Waste Manag.*, **2015**, *36*, 289–296.
42. Quinn, J. E.; Soldenhoff, K. H.; Stevens, G. W. and Lengkeek, N. A., Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures, *Hydrometallurgy*, **2015**, *157*, 298–305.
43. Abreu, R. D. and Morais, C. A., Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorous acids and amine reagents, *Miner. Eng.*, **2014**, *61*, 82–87.
44. Moedritzer, K. and Irani, R. R., The Direct Synthesis of  $\alpha$ -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 1603–1607.
45. Bhagat, S. and Chakraborti, A. K., An extremely efficient three-component reaction of aldehydes/ketones, amines, and phosphites (Kabachnik-Fields reaction) for the synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonates catalyzed by magnesium perchlorate, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1263–1270.
46. Bhagat, S. and Chakraborti, A. K., Zirconium(IV) compounds as efficient catalysts for synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonates, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6029–6032.
47. Lin, B.; Shi, S.; Lin, R.; Cui, Y.; Fang, M.; Tang, G. and Zhao, Y., Cobalt-Catalyzed Oxidative C(sp<sup>3</sup>)-H Phosphonylation for  $\alpha$ -Aminophosphonates via C(sp<sup>3</sup>)-H/P(O)-H Coupling, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 6754–6761.

48. Zhao, Y.; Chen, X.; Chen, T.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. and Han, L.-B., Catalyst-Free and Selective C–N Bond Functionalization: Stereospecific Three-Component Coupling of Amines, Dichloromethane, and >P(O)H Species Affording  $\alpha$ -Aminophosphorus Compounds, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 62–69.
49. Kalla, R. M. N.; Bae, J. and Kim, I., Catalyst-free ultrasonic-promoted multicomponent synthesis of tertiary  $\alpha$ -amino phosphonates, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 6653–6660.
50. Das, B.; Satyalakshmi, G.; Suneel, K. and Damodar, K., Organic Reactions in Water: A Distinct Novel Approach for an Efficient Synthesis of  $\alpha$ -Amino Phosphonates Starting Directly from Nitro Compounds, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8400–8402.
51. Kaboudin, B.; Esfandiari, H.; Moradi, A.; Kazemi, F. and Aoyama, H., ZnCl<sub>2</sub> - Mediated Double Addition of Dialkylphosphite to Nitriles for the Synthesis of 1-Aminobisphosphonates, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 14943–14948.
52. Gao, Y.; Huang, Z.; Zhuang, R.; Xu, J.; Zhang, P.; Tang, G. and Zhao, Y., Direct Transformation of Amides into  $\alpha$ -Amino Phosphonates via a Reductive Phosphination Process, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 4214–4217.
53. Wang, A.-E.; Chang, Z.; Sun, W.-T. and Huang, P.-Q., General and Chemoselective Bisphosonylation of Secondary and Tertiary Amides, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 732–735.