

KEMIAN LAITOS  
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

# Harvinaisten maametallien selektiivinen talteenotto sakkauttamalla

Pro gradu – tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

24.6.2024

Jouni Nikitin



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO



## Tiivistelmä

Harvinaisten maametallien valmistus ja kierrätys on Euroopassa huonolla tasolla. Tätä voitaisiin parantaa kehittämällä selektiivisiä menetelmiä harvinaisten maametallien talteenottoa varten, joista sakkauttaminen on yksi mahdollinen vaihtoehto. Harvinaisten maametallien sakkauttaminen voidaan tehdä esimerkiksi erilaisilla amiineilla, sulfaateilla, oksalaateilla, karbonaateilla tai metalliorgaanisilla verkkorakenteilla. Toistaiseksi aivan aukotonta ja teollisuusmittakaavaan sopivaa menetelmää ei ole onnistuttu kehittämään.

Kokeellisessa osassa valmistettiin ligandi, jolla harvinaisia maametalleja olisi mahdollista sakkauttaa. Tämän lisäksi tarkoituksena oli tutkia, voisiko syntyviä metallikomplekseja käyttää sensorimateriaaleina esimerkiksi lämpötilan tai paineen havainnointiin. Tätä ei kuitenkaan onnistuttu tekemään, sillä metallikompleksien valmistaminen ja niiden rakenteen toteaminen osoittautuivat haastaviksi. Voitiin kuitenkin todistaa, että ligandi muodosti kompleksin kloridi-ionien kanssa muodostaen aiemmin tunnetun kompleksin. Tämän lisäksi havaittiin aiemmin tuntematon makrosyklinen yhdiste, jonka kiderakenne onnistuttiin määrittämään.

## Esipuhe

Tämä tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen kemian osastolla vuosien 2023 ja 2024 aikana. Työn kirjallisen osuuden ohjaajana toimi apulaisprofessori Jani Moilanen ja laboratorio-osuuden ohjaajana filosofian tohtori Esa Kukkonen.

Työssä käytettyjä tieteellisiä artikkeleita haettiin pääasiassa Google Scholar-hakukoneella. Näiden lisäksi työssä käytettiin myös uutisia ja Euroopan komission raportteja.

Haluan kiittää apulaisprofessori Jani Moilasta kiinnostavasta aiheesta ja kirjoitustyön ohjaamisesta, sekä filosofian tohtori Esa Kukkosta laboratoriotyön ohjaamisesta ja avusta tulosten käsittelyssä. Lisäksi kiitän filosofian maisteri Lotta Mäkistä taksonomian oppitunnista ja motivoinnista, ja F. D. C. Willardia kiinnostavista keskusteluista.

Jyväskylässä 24.6.2024

*Jouni Nikitin*

# Sisällysluettelo

.....	iii
Tiivistelmä.....	iii
Esipuhe.....	iv
Sisällysluettelo .....	v
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat .....	viii
1 Johdanto .....	1
2 Harvinaiset maametallit .....	3
2.1 Harvinaisten maametallien lähteitä .....	4
3. Erotusmenetelmät.....	6
3.1 Erotusmenetelmien taustoja .....	6
3.2 Mekaaninen aktivointi.....	8
3.3 Ennestään tunnettuja erotusprosesseja .....	8
3.3.1 Neste-nesteuutto .....	9
3.3.2 Adsorptio.....	12
3.3.3 Erotusvakiot.....	13
4 Sakkautus .....	14
4.1 Tripodaaliset amiinit.....	14
4.1.1 Sakkautus metyyllisalisyyli-pohjaisella ligandilla.....	14
4.1.2 TriNO <sub>x</sub> -ligandien käyttö sakkautuksessa .....	16
4.1.3 Nitroksidipohjaiset ligandit sakkautusreagensseina .....	18
4.2 Aminofosfonaatit .....	20
4.3 Boraatit .....	23
4.4 Oksalaatit.....	26
4.5 Karbonaatit.....	27
4.6 Sulfaatit .....	30

4.6.1 Ceriumin ja lantaanin saostus sulfaatteina.....	30
4.6.2 Nikkelimetallihydridiakkujen kierrätys sulfaattien avulla.....	31
4.6.3 Raskaiden ja kevyiden harvinaisten maametallien erottaminen sulfaattien avulla .....	32
4.6.4 Europiumin pelkistäminen ja saostus sulfaatteina .....	32
4.6.5 Bauksiitin käsittely sulfaateilla ja karbonaateilla .....	34
4.7 Biopohjaiset saostusmenetelmät.....	35
4.8 Supramolekyylit .....	37
4.9 Metalliorgaaniset verkkorakenteet .....	39
4.9.1 Ceriumin talteenotto MOF-801 – verkkorakenteella.....	39
4.9.2 Harvinaisten maametallien talteenotto magnetismin avulla .....	40
4.9.2 CPM-66 verkkorakenteen käyttö harvinaisten maametallien talteenotossa .....	41
4.9.3 D-kamforihappoon perustuvat metalliorgaaniset verkkorakenteet.....	42
4.9.4 Olsalasiiniin perustuvat metalliorgaaniset verkkorakenteet .....	45
4.10 Tetratsolaatit .....	47
4.11 Fluoridit .....	50
5 Upcycling .....	51
6 Tripodaalisen amiinin synteesi ja käyttö metallien talteenotossa .....	54
6.1 Työn tarkoitus.....	54
6.2 Laitteet ja reagenssit.....	54
6.3 Yleiset reaktiokuvaukset .....	56
6.3.1 Ligandin synteesi.....	56
6.3.2 Metallikompleksien valmistus .....	56
6.3.3 Sivutuotteet.....	58
7 Työn ja tulosten tarkastelu .....	60
8 Synteesit.....	68
8.1 tris(2-(((E)-(pentafluorobentsylideeniamino)etyyli)amiinin (1) synteesi .....	68
8.2 tris[[pentafluorobentsyyli]amino]etyyli]amiinin (2) synteesi.....	69

8.3 Metallikompleksien valmistus.....	71
8.3.1 Gadoliniumkompleksin (4) valmistus.....	71
8.3.2 Gadoliniumkompleksin (4) valmistus pidemmällä reaktioajalla.....	71
8.3.3 Lantaanikloridikompleksin (5) valmistus .....	71
8.3.4 Lantaanikloridikompleksin (6) valmistus ilman emästä.....	71
8.3.5 Yttrium(kloridi)kompleksin (7) valmistus.....	72
8.3.6 Yttrium(nitraatti)kompleksin (8) valmistus .....	72
8.3.7 Lutetiumkompleksin (9) valmistus .....	72
8.3.8 Neodyymikompleksin (10) valmistus.....	73
8.4 Sivutuotteet.....	73
8.4.1 Makrosyklinen (3) yhdiste.....	73
8.4.2 Yhdisteen 3 hajoamisreaktio (12).....	74
9 Johtopäätökset.....	75
10 Lähteet.....	78
11 Liitteet .....	83

## Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

Lyhenne	Englanninkielinen vastinen	Suomennos
RE	Rare earth	Harvinainen maametalli
MOF	Metal organic framework	Metalliorgaaninen verkkorakenne
HSAB	Hard and soft acids and bases	Kovat ja pehmeät hapot ja emäkset
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
DEHPA	Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid	di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
EHEHPA/ HEHEHP	2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester	2-etyyliheksyylifosforihappo mono-2-etyyliheksyyliesteri
TBP	Tributylphosphate	Tributyylifosfaatti
Cyanex 272	bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid	bis(2, 4, 4-trimetyylipentyyli) fosfiinihappo
Cyanex 921	tri-n-oktylphosphineoxide	tri-n-oktyylifosfiinioksidi
MALDI-TOF	matrix-assisted laser-desorption /ionization time-of-flight	Matriisiavusteinen laserdesorptio/ionisaatio lentoaika-analysointilaitte
DMPU	N,N'-dimethylpropyleneurea	N,N'-dimetyylipropyleeniurea
DMI	1,3-dimethyl-2-imidazolidinone	1,3-dimetyyli-2-imidatsolidinonia



# 1 Johdanto

Teknologian kehittyessä ja ihmisten määrän kasvaessa tarvittavien metallien määrä kasvaa jatkuvaa tahtia.<sup>1</sup> Metalleja käytetään esimerkiksi kodinkoneisiin, kulkuvälineisiin, teollisuuteen ja rakentamiseen, joten niiden saatavuus on tulevaisuutta ajatellen turvattava. Neitseelliset raaka-aineet eivät tule riittämään loputtoman pitkäksi ajaksi, joten metallien kierrätyksestä on pidettävä huolta.

Vuonna 2010 Euroopan komissio julkaisi listan materiaaleista, jotka ovat kriittisiä tulevaisuuden teollisuudelle kiinnittääkseen huomiota niihin liittyviin mahdollisiin poliittisiin jännitteisiin.<sup>1</sup> Tälle kriittisten raaka-aineiden listalle kuuluvat esimerkiksi harvinaiset maametallit, joita ovat skandium, yttrium, lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium. Harvinaisten maametallien vaikutuksen talouteen arvoitiin olevan huomattavasti muita raaka-aineita korkeampi. Erityisesti EU:n kannalta ongelmallista on, että sillä ei ole juurikaan omaa tuotantoa, ja samaan aikaan tuotannon ja kulutuksen suhde on muuttunut koko ajan huonommaksi. Komission julkaisemassa Euroopan raaka-aine aloitteessa kierrätyksen merkitystä korostettiin tilanteen parantamiseksi.

Harvinaisten maametallien tarve kasvaa maailmassa hurjaa vauhtia. Esimerkiksi koko ajan yleistyvät sähköautot ja tuulivoimalat vievät merkittäviä määriä metalleja. Esimerkiksi Toyota Prius-henkilöauton valmistamiseen tarvitaan noin 15 kiloa harvinaisia maametalleja.<sup>2</sup> Suomen hallituksen energia- ja ilmastostrategiassa sähköautojen kokonaismäärälle asetetaan tavoitteeksi 250000 kappaletta vuoteen 2030 mennessä, kun vuonna 2022 niitä oli 39074.<sup>3</sup> Tämän kaltainen kehitys vaatii suunnattomat raaka-ainevarannot. Pelkästään tämän kiintiön täyttäminen esimerkiksi Toyota Prius-autoilla vaatisi kolme tuhatta tonnia harvinaisia maametalleja. Autojen ja tuulivoimaloiden lisäksi harvinaisilla maametalleilla on useita muitakin käyttökohteita, ja niitä on listattuna taulukkoon 1.

Taulukko 1. Harvinaisten maametallien käyttökohteita.<sup>2,4,5</sup>

Nimi	Lyhenne	Järjestysluku	Käyttökohde
Skandium	Sc	21	Metalliseokset
Yttrium	Y	39	Valaisimet
Lantaani	La	57	Metalliseokset, akut
Cerium	Ce	58	Metalliseokset, katalysaattorit, akut
Praseodyymi	Pr	59	Katalysaattorit
Neodyymi	Nd	60	Magneetit
Prometium	Pm	61	Atomiparistot
Samarium	Sm	62	Lasit, laserit
Europium	Eu	63	Valaisimet, postimerkit, näytöt, raha
Gadolinium	Gd	64	Varjoainekuvaus
Terbium	Tb	65	Laserit, lamput
Dysprosium	Dy	66	Magneetit
Holmium	Ho	67	Magneetit
Erbium	Er	68	Lasit, tiedonsiirtokaapelit, näytöt
Tulium	Tm	69	Röntgenkuvaus
Ytterbium	Yb	70	Katalyyysi, muistit, laserit
Lutetium	Lu	71	Öljynjalostuksen katalyytti

Tulevaisuudessa harvinaisten maametallien riittävyys on kyseenalaista. Suurimman osan kohdalla tuotanto todennäköisesti pysyy kulutuksen tahdissa, mutta muutamien tiettyjen raaka-aineiden kohdalle on ennustettu ongelmia.<sup>6</sup> Erityisesti dysprosiumin tuotannon pitäisi nousta melkein kaksinkertaisella nopeudella viime vuosiin verrattuna, jotta sitä riittää teollisuuden tarpeisiin. Sen lisäksi neodyymin tarve tulee kasvamaan moninkertaiseksi.<sup>7</sup>

Tällä hetkellä käytännössä kaikki maailman harvinaiset maametallit tulevat Kiinasta.<sup>8</sup> Muita merkittäviä tuottajamaita ovat muun muassa Yhdysvallat ja Australia. Myös Euroopassa on tunnettuja mahdollisia esiintymiä, mutta niiden hyödyntäminen on vielä alkuvaiheessa.<sup>9,10</sup> Näistä esiintymistä on kerrottu lisää edellä.

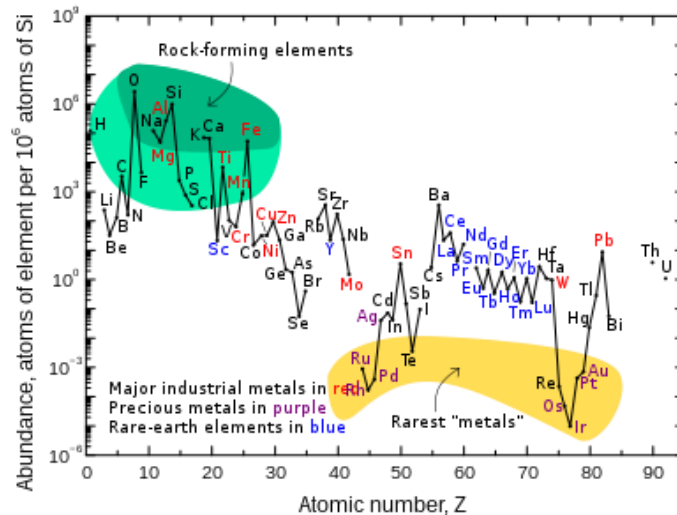
Perinteisen kierrätyksen lisäksi viime aikoina on noussut ilmoille upcycling. MOT-sanakirjan mukaan upcycling on ”poisheitettyjen tavaroiden tai materiaalien uusiokäyttämistä niin, että niiden arvo tai laatu nousee”. Sanaa ei kuitenkaan vielä ole täydellisesti käännetty suomeksi. Upcyclingissä

siis käytetään vanhoja, kertaalleen käytettyjä raaka-aineita, ja pyritään luomaan niistä jotain, joka on suoraan hyödynnettävissä uudesta.

Tässä tutkielmassa käsitellään muun muassa harvinaisten maametallien lähteitä, muutamia yleisiä talteenottomenetelmiä, harvinaisten maametallien talteenottoa sakkauttamalla, sekä tutustutaan muutamien sakkauttamalla tuotettujen harvinaisten maametalliyhdisteiden sovelluksiin.

## 2 Harvinaiset maametallit

Harvinaiset maametallit ovat eräs alkuaineiden ryhmä. Tähän ryhmään kuuluvat skandium, yttrium, lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium, eli toisin sanottuna, kaikki lantanoidit sekä skandium ja yttrium. Nimestään huolimatta harvinaiset maametallit eivät itseasiassa ole niinkään harvinaisia, vaan nimellä on viitattu aikanaan siihen, että harvinaiset maametallit ovat jakautuneet maankuoreen tasaisesti, löydetyt esiintymät ovat olleet pieniä ja niiden eristäminen mineraaleista on ollut haastavaa. Alkuaineiden suhteellisen yleisyyden voi nähdä kuvasta 1.<sup>11</sup> Kuvasta voidaan myös havaita, että parillisen järjestysluvun omaavat harvinaiset maametallit, sekä atomimassaltaan kevyemmät harvinaiset maametallit ovat yleisempiä.<sup>12</sup> Tämä johtuu Oddo-Harkinsin efektistä, jonka mukaan alkuaineiden muodostuessa alkuräjähdyksessä parittoman protoniluvun atomiytimet nappaavat itseensä lisää protoneita parillisen lukumäärän saavuttamiseksi, mikä tasapainottaa ydintä.



Kuva 1. Maankuoren alkuaineiden esiintymismäärät suhteessa piihin. Harvinaiset maametallit on merkitty kuvaan sinisellä. Haxel, G., Hedrick, J., Orris, G., U.S. Geological Survey, 2002.

Harvinaisten maametallien talteenotto maankuoren varannoista on hankalaa, sillä ne eivät useinkaan esiinny tiheinä esiintyminä, vaan ne ovat jakaantuneet maankuoreen melko tasaisesti.<sup>13</sup> Harvinaiset maametallit eivät myöskään koskaan esiinny puhtaina metalleina, vaan ne reagoivat herkästi kosteuden ja hapen kanssa muodostaen metallioksideja. Kevyemmistä harvinaisista maametalleista muodostuvat esiintymät ovat hieman raskaita suurempia, mikä johtuu siitä, että kevyemmät lantanoidi-ionit ovat hieman suurempia kuin raskaat. Suuremmat lantanoidit sopivat kokonsa puolesta paremmin useampiin mineraaleihin. Lantanoidien kokoihin liittyviä trendejä puolestaan voidaan selittää lantanoidikontraktiolla.

Lantanoidikontraktiolla selitetään sitä, miksi lantanoidien atomi- ja ionisäteet pienenevät huomattavasti, kun tarkastellaan lantanoidien sarjaa vasemmalta oikealle.<sup>14</sup> Tämä johtuu siitä, että lantanoidien uloimmat elektronit ovat 4f- ja 6s elektronikuorilla, joista 6s-kuori on korkeammalla energialla. 4f-elektronit ovat siis 6s- ja 5d-elektronien peitossa, ja muistuttavat ytimen kaltaisia elektroneja. Tällöin 6s- ja 5d-elektronit kokevat suuremman efektiivisen ydinvarauksen, ja atomit ja ionit kutistuvat.

Harvinaiset maametallit hapettuvat useimmiten hapetusasteelle +3. Tällöin ne luovuttavat molemmat 6s-orbitaalin elektronit sekä metallista riippuen yhden joko f- tai d-orbitaalin elektroneista.<sup>15</sup> Myös +2- ja +4-hapetusasteet ovat mahdollisia varsinkin silloin, kun f-orbitaalien miehitys tulisi olemaan tyhjä (0 elektronia), puoliksi täysi (7 elektronia) tai täysi (14 elektronia).

## 2.1 Harvinaisten maametallien lähteitä

Tällä hetkellä Kiina on ylivoimaisesti suurin harvinaisten maametallien tuottaja, sillä noin 45 % maailman harvinaisista maametalleista kaivetaan Kiinan Bayan Obon kaivoskaupungista.<sup>16</sup> Kiinalla on myös muita primäärisiä metallien lähteitä, ja yhteensä Kiinan osuus maailman harvinaisten maametallien markkinoista on noin 80 %.<sup>17</sup> Kuitenkin koko maankuoren olemassa olevista harvinaisten maametallien varannoista Kiina omistaa vain noin 42 %. Muissa maissa olevien esiintymien louhiminen ei kuitenkaan ole taloudellisesti kannattavaa, mutta tähän voitaisiin vaikuttaa kehittämällä sopivampia talteenottomenetelmiä. Kiinan lisäksi muita suuria tuottajia ovat Yhdysvallat ja Australia.<sup>18</sup> Toistaiseksi hyödyntämättömiä resursseja sen sijaan voisi löytyä Brasiliasta ja Vietnamista. Kaikkia harvinaisia maametalleja sisältäviä alueita ei kuitenkaan ole järkevä hyödyntää taloudellista syistä, ja silloin näitä alueita ei edes luokitella esiintymiksi.

Euroopan harvinaisten maametallien omavaraisuus saattaa tulevaisuudessa hieman kohentua, sillä useat pohjoismaat ovat lähivuosina ilmoittaneet harvinaisten maametallien löydöistä. Ruotsin

Kiirunasta on löydetty harvinaisten maametallien esiintymä, ja sen kerrotaan olevan Euroopan suurin.<sup>10</sup> Harvinaisten maametallien pitoisuuden on arvioitu olevan jopa 0,18 % tonnissa, mikä olisi erittäin korkea lukema. Esiintymän hyödyntämisen aloittamiseen voi tosin mennä jopa 10–15 vuotta. Myös Suomen Savukoskella on löydetty harvinaisia maametalleja.<sup>9,19</sup> Savukoskella sijaitsevassa Soklin kaivoksessa on kymmenien neliökilometrien laajuinen, pääosin fosfaattiesiintymä. Tästä fosfaatista voisi olla mahdollista kaivaa ainakin neodyymiä sekä praseodyymiä. Harvinaisten maametallien pitoisuudet eivät kuitenkaan välttämättä ole tarpeeksi suuria, jotta niiden hyödyntäminen olisi kannattavaa. Vuonna 2023 myös Norjasta on löydetty suuria määriä erilaisia harvinaisia maametalleja.<sup>20</sup> Metallit sijaitsevat kuitenkin meren pohjassa noin kolmen kilometrin syvyydessä, joten kaivamisen onnistuminen ei ole täysin varmaa, muun muassa kaivamisesta aiheutuvien ympäristövaikutusten vuoksi. Esiintymässä on arvioitu olevan jopa 1,7 miljoonaa tonnia ceriumia, ja sen lisäksi myös yttriumia, dysprosiumia ja neodyymiä.

Kaivamisen puolesta kiinnostavia mineraaleja ovat erityisesti monatsiitti (monazite), bastnäsiitti (bastnäsite) ja yttriumfosfaatti (xenotime).<sup>1</sup> Monatsiitti on fosfaattimineraali, ja se sisältää erityisesti ceriumia ja muita kevyitä harvinaisia maametalleja, kuten neodyymiä ja yttriumia. Tässä mineraalissa on kuitenkin usein epäpuhtautena radioaktiivista toriumia. Bastnäsiitti on karbonaatti-fluoridimineraali, ja sisältää suurimmaksi osaksi lantaania ja ceriumia. Yttriumfosfaatti taas sisältää usein epäpuhtauksina raskaita harvinaisia maametalleja. Näiden lisäksi myös lopariitti sisältää harvinaisia maametalleja, mutta pääasiassa lopariitti sisältää radioaktiivista toriumia. Näin ollen sitä ei enää kaiveta maankuoresta.

Sekundäärisiä lähteitä harvinaisille maametalleille on useita, mutta tietenkään kaikki lähteet eivät sisällä kaikkia alkuaineita. Esimerkiksi yttriumia voisi kierrättää katodisädeputkitelevisioista, lampuista sekä optisista laseista. Magneettijätteistä taas voisi kierrättää neodyymiä ja dysprosiumia.<sup>21</sup>

Harvinaisten maametallien riittävyyden takaamiseksi kierrätystä on tehostettava merkittävästi. Vuonna 2011 maailmanlaajuisesti loppuun käytetyistä kulutustavaroista talteen otettujen harvinaisten maametallien määrä on noin yksi prosentti. Harvinaisten maametallien lisäksi tästä jättemäärästä voisi saada talteen myös kultaa, platinaa, hopeaa ja rhodiumia. Toistaiseksi kierrätysmenetelmät eivät ole tarpeeksi kustannustehokkaita, joten uusien menetelmien löytäminen on tärkeää. Erityistä huomiota on nykyään kiinnitetty mahdollisimman selektiivisten talteenottomenetelmien kehittämiseen, sillä näin saataisiin aikaan hyvin puhtaita raaka-aineita, ja ne voitaisiin käyttää tehokkaasti uudelleen.<sup>2</sup>

Harvinaisten maametallien prosessointi on osoittautunut melko hankalaksi. Huolimaton talteenotto aiheuttaa ympäristövahinkoja, sillä metallit kertyvät eliöihin ja voivat olla niille haitallisia.<sup>13,22</sup>

Harvinaisten maametallien biologisia vaikutuksia ei kuitenkaan ole vielä tutkittu kovinkaan kattavasti. Tämän lisäksi tarpeellisia raaka-aineita menee hukkaan. Syntyvien raaka-aineiden puhdistaminen vaatii usein useita erotussyklejä, mikä vaatii runsaasti energiaa. Kehitystä tällä saralla on tapahduttava, sillä harvinaisia maametalleja löydetään yleensä yhdestä malmista useita, ja ne täytyisi osata erottaa toisistaan tehokkaasti.

### 3. Erotusmenetelmät

#### 3.1 Erotusmenetelmien taustoja

Jotta harvinaisten maametallien selektiivinen erottaminen olisi mahdollista, on otettava selvää sekä niiden kemiallisista, että fysikaalisista eroista, kuten ionisäteestä ja siitä minkälaisia komplekseja ne muodostavat. Näin erilaisista liuoksista voidaan eristää metalleja yksi kerrallaan, ja saadaan aikaan mahdollisimman puhtaita tuotteita. Alla olevassa taulukossa 2 on nähtävillä harvinaisten maametallien ionisäteet pikometreinä.<sup>23</sup>

Taulukko 2. Harvinaisten maametallien ionisäteet.

Nimi	Lyhenne	Järjestysluku	+2	+3	+4
Skandium	Sc	21		88,5	
Yttrium	Y	39		104	
Lantaani	La	57		117,2	
Cerium	Ce	58		115	101
Praseodyymi	Pr	59		113	99
Neodyymi	Nd	60	143	112,3	
Prometium	Pm	61		111	
Samarium	Sm	62	136	109,8	
Europium	Eu	63	131	108,7	
Gadolinium	Gd	64		107,8	
Terbium	Tb	65		106,3	90
Dysprosium	Dy	66	121	105,2	
Holmium	Ho	67		104,1	
Erbium	Er	68		103	
Tulium	Tm	69	117	102	
Ytterbium	Yb	70	116	100,8	
Lutetium	Lu	71		100,1	

Kiteytykseen ja sakkautukseen perustuvissa erotusmenetelmissä on hyödynnetty häkkirakenteita<sup>21</sup> ja kuppeja<sup>22</sup>, jotka erottelevat metalli-ioneja niiden koon perusteella. Tällaisilla tekniikoilla erotettavien metallien kokoero voisi olla esimerkiksi 10 pikometriä, kuten lantaanilla ja europiumilla.<sup>21</sup> Erottelua voidaan tehdä myös harvinaisten maametallien erilaisten liukoisuuksien perusteella<sup>23</sup>, sekä niiden erilaisten hapetusasteiden<sup>24</sup> ja magneettisuuden perusteella.<sup>25</sup>

Kaikki harvinaiset maametallit muodostavat +3-ioneja, mutta sen lisäksi muutamilla harvinaisilla maametalleilla on myös +2- ja +4 ionit, kuten nähdään yllä olevasta taulukosta 2. Tätä voidaan hyödyntää metallien eristämässä. Esimerkiksi ceriumin eristäminen onnistuu hyvin luotettavasti silloin, kun se on liuoksessa +4-ionin muodossa.<sup>24</sup> Tässä on onnistuttu käyttämällä organometallisia verkkorakenteita, joiden havaittiin olevan erittäin kustannustehokkaita ja ympäristöystävällisiä.

Myös magneettisuuteen perustuvia erotuskeinoja on tutkittu.<sup>25</sup> Harvinaisten maametallien ioneista ainoastaan  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  ja  $\text{Lu}^{3+}$  ovat diamagneettisia, joten ne voidaan erottaa muista

magneettikenttien avulla. Saostamalla harvinaiset maametallit liuoksesta, ja sen jälkeen asettamalla liuos vahvaan magneettikenttään, magneettiset metallikompleksit ja suolat siirtyvät magneettikentän vaikutuksesta ja ne voidaan sen jälkeen eristää.

### 3.2 Mekaaninen aktivointi

Harvinaisten maametallien kierrätys erilaisista jätevirroista on hankalaa usein sen vuoksi, että halutut metallit eivät välttämättä irtoa kovin hyvin jätteestä liuokseen.<sup>26,27</sup> Tämän ongelman ratkaisuksi on tutkittu esimerkiksi mekaanista aktivointia, eli erilaisia jauhatus- ja sekoitustekniikoita. Lisäksi on perehdytty erilaisten harvinaisten maametallien liuotukseen ja talteenottoon. Yuanin tutkimusryhmä on tutkittu loisteputkivalaisimista muodostuvaa romua.<sup>26</sup> Loisteputkijätteen käsittelyssä jätteen mekaaninen hajottaminen on tärkeää, sillä siinä olevat trikromaattiset fosforit kestävät happokäsittelyä erittäin hyvin. Tällainen romu sisältää erityisesti lantaania, ceriumia ja terbiumia. Saadusta romusta muodostettiin erilaisia näytteitä, joista osaa oli jauhettu zirkoniumkuulien avulla myllyssä ennen liuotusta, kun taas osa oli liuotettu heti. Liuotus oli suoritettu tässä kokeessa typpihapolla ja suolahapolla. Kokeessa on pyritty minimoimaan jauhamisesta syntyvän lämmön vaikutus jäädyttämällä myllyä, jotta on voitu tutkia vain jauhamisen vaikutusta.

Jauhamisen on havaittu parantavan metallien liukenemista happoihin erittäin selvästi.<sup>26</sup> Jauhamattoman näytteen saanto liuotuksen jälkeen oli 0,74 %, kun taas jauhetusta näytteestä oli liuennut yli 80 %. Ilmiön uskotaan johtuvan reaktion aktivaatioenergian laskusta, ja sen taas arvellaan aiheutuvan partikkelikoon, ominaispinta-alan, amorfisen aineksen sekä kidehilojen muutoksista.

Myös van Gervenin ryhmän tutkimuksessa mekaaninen aktivointi on tehty kuulamylyllä, tosin tällä kertaa teräksisten kuulien avulla.<sup>27</sup> Heidän kohdemetallinsa olivat myös hieman erilaiset, sillä he ovat kiinnostuneet ceriumin, ytterbiumin ja europiumin talteenotosta. Ennen aktivointia metalleja oli saatu talteen noin 40 %, kun taas aktivoinnin jälkeen noin 80 % prosenttia on onnistuttu ottamaan talteen.

### 3.3 Ennestään tunnettuja erotusprosesseja

Muutamia tunnettuja harvinaisten maametallien talteenottomenetelmiä ovat esimerkiksi neste-neste-uutto, adsorptio ja sakkautus.<sup>28</sup> Neste-nesteuutossa metallia sisältävä liuos sekoitetaan toiseen liuottimeen, jolloin metallit siirtyvät liuottimien välillä. Liuottimia ja niiden sisältämiä komponentteja muokkaamalla voidaan vaikuttaa siirtyvien metallien määrään ja laatuun. Adsorptiossa käytetään kiinteää, huokoista materiaalia, johon metallit voivat tarttua. Käytettävässä materiaalissa voi olla

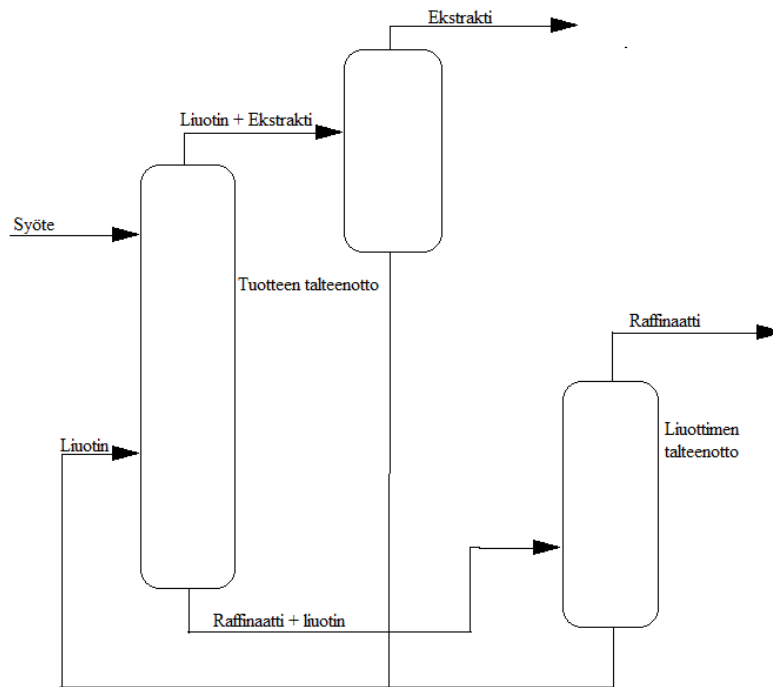


valmiiksi aukkoja, joihin metallit voivat sitoutua, tai vaihtoehtoisesti materiaali voi vaihtaa sisältämiään ioneja liuoksen kanssa. Sakkautuksessa taas lienneet metallit reagoivat jonkin molekyylin kanssa muodostaen kiinteää ainesta, jonka voi kerätä talteen.

### 3.3.1 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutossa on kyse yksinkertaisimmillaan liuoksen komponenttien erottamisesta käyttämällä sellaista liuotinta, johon liuoksen sisältämät komponentit liukenevat paremmin.<sup>29</sup> Liuotin voi myös sisältää uuttoreagenssin, johon erotettavat aineet tarttuvat. Neste-nesteuuttoa käytetään paljon esimerkiksi polttoaineteollisuudessa alifaattisten ja aromaattisten hiilivetyjen erottamiseen toisistaan, tai esimerkiksi kofeiinin poistamiseen kahvista. Neste-nesteuuton etuihin kuuluu muun muassa se, että reaktiot tapahtuvat alhaisissa lämpötiloissa, sillä liuottimia ei ole pakko haihduttaa. Näin ollen neste-nesteuuttoa voi myös käyttää sellaisten yhdisteiden kanssa, jotka hajoavat lämmitettäessä. Neste-nesteuutto on myös jatkuvatoiminen prosessi, mikä tarkoittaa, että prosessiin lisätään jatkuvasti lisää lähtöainetta ja tuotetta poistetaan ilman, että prosessia tarvitsee välissä lopettaa.

Neste-nesteuuton alussa haluttu tuote on lienneena johonkin liuottimeen, esimerkiksi veteen.<sup>29</sup> Tähän liuottimeen yhdistetään sen jälkeen jokin toinen liuotin, joka ei liukene alkuperäiseen liuottimeen, mutta johon haluttu tuote liukenee paremmin, kuin alkuperäiseen liuottimeen. Tähän toiseen liuottimeen on sekoitettu uuteaine, joka sieppaa halutun tuotteen itseensä. Liuosten sekoittuessa tuote siirtyy liuottimesta alkuperäisestä liuottimesta uuteaineeseen. Näin muodostuu raffinaatti, joka on osa alkuperäistä liuosta, sekä ekstrakti, joka sisältää lisätyn liuottimen, uuteaineen sekä osan tuotteesta. Raffinaattia voidaan sen jälkeen kierrättää prosessissa uudelleen, jolloin siitä saadaan talteen mahdollisimman paljon tuotetta. Ekstraktista taas eristetään tuote, ja sen jälkeen käytetty liuotin voidaan käyttää uudelleen. Alla olevassa kuvassa 2 on havainnollistettu prosessin kulkua.



Kuva 2. Kaavio neste-nesteuuton toimintaperiaatteesta.

Neste-nesteuuton onnistumiseen tarvitaan usein suuria määriä liuotinta, joten tuotantoa ei ole järkevää käynnistää, mikäli luvassa on vain pieni määrä tuotetta.<sup>29</sup> Liuottimien on myös oltava erittäin puhtaita parhaiden tulosten saamiseksi. Uuttovaihe kestää myös usein pitkän aikaa, ja usein tarvitaan myös useampi uuttokierros, jotta tuote saadaan kokonaan erotettua. Käytetyt uuttoreagenssit eivät myöskään ole kovinkaan selektiivisiä. Neste-nesteuutossa käytetyt liuottimet sisältävät usein käytön jälkeen erityisesti toriumia ja uraania, joten ne on puhdistettava huolellisesti käytön jälkeen.<sup>30</sup>

Ideaalisen liuottimen löytäminen neste-nesteuuttoon on erittäin vaikea, sillä liuottimelta vaaditaan paljon ominaisuuksia.<sup>28</sup> Sen tulee kestää vaadituissa happamuusolosuhteissa, olla selektiivinen haluttua metallia kohtaan, liuottimen tulee myös kestää muita liuottimia, kuten vettä ja sitä pitää olla saatavilla paljon ja sopivaan hintaan.

Uuttoaineet voidaan jakaa viiteen luokkaan, jotka ovat anioninvaihtajat, kationinvaihtajat, kelatoivat, solvatoivat sekä synergistiset.<sup>28</sup> Kaikilla näillä on omat vahvuutensa sekä heikkoutensa. Harvinaiset maametallit muodostavat yksinomaan kationeja, joten niiden eristämisessä paras vaihtoehto olisi kationin vaihtaja.

Kationinvaihtajat voivat olla esimerkiksi karboksyylihappoja, organofosforihappoja tai glykooliamidihappoja.<sup>28</sup> Näitä happoja käytettäessä on oltava tarkkana siitä, että happamuus liuoksessa pysyy sopivana, esimerkiksi pH kolmen ja viiden välissä. Liian alhaisella pH-alueella  $H^+$ -

ionin kiinnittyminen happoihin vaikeuttaa todennäköisesti tuotteen eristämistä. Korkea pH taas aiheuttaa harvinaisten maametallien sakkautumisen, esimerkiksi neodyymi saostuu, jos pH nostetaan yli kuuden.

Happamuuden säätöä varten prosessiin on lisättävä emästä, kuten magnesiumoksidia.<sup>28</sup> Tässä menetelmässä ongelmana on kuitenkin, että emäs täytyy prosessin lopussa poistaa, mikäli orgaaninen uuttoaaine halutaan käyttää uudelleen, ja tämä nostaa prosessin kustannuksia ja kemikaalien kulutusta.

Harvinaisten maametallien eristämisessä voidaan käyttää esimerkiksi karboksyylihappoja.<sup>28</sup> Ne toimivat melko korkealla pH-alueella (6,0–7,5) sillä karboksyylihapot eivät deprotonoidu kovinkaan helposti hyvin matalalla pH:lla. Karboksyylihappojen joukossa on paljon erilaisia vaihtoehtoja, joista hyviä esimerkkejä ovat mm. nafteenihappo ja etaanihappo. Niiden lisäksi voidaan käyttää kaupallisia happoseoksia, kuten Versatic 911, joka sisältää 9–11 hiiliatomin pituisia tertiäärisiä happoja.

Kaupallisessa toiminnassa harvinaisia maametalleja eristetään usein organofosforisten uuttoaaineiden avulla, sillä niillä on erityisen tehokasta erottaa aktinidit ja lantanoidit toisistaan.<sup>28</sup> Tähän tarkoitukseen on kehitetty hyvin paljon erilaisia reagensseja, joista esimerkkejä ovat muun muassa cyanex 272 (bis (2, 4, 4-trimetyylipentyyli) fosfiinihappo), cyanex 921 (tri-*n*-oktyylifosfiinioksidi), HEHEHP (2-etyyliheksyylifosfonihappomono-(2-etyyliheksyyli)esteri) ja TBP (tributyylifosfaatti).

Liuottimien lisäksi systeemiin voidaan lisätä laimennetta ja modifikaattoria nopeuttamaan ja helpottamaan uutun tapahtumista.<sup>28</sup> Laimenne laskee uuttoliuottimen viskositeettiä ja saa sen virtaamaan systeemin läpi paremmin. Laimenteen on oltava homogeeninen uuttoaaineessa, mutta se ei saisi sekoittua vesifaasin kanssa. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi tolueeni tai kerosiini.

Neste-nesteuuton ongelmana on myös emulsion muodostuminen kahta toisiinsa sekoittumatonta liuosta sekoitettaessa.<sup>28</sup> Tämä kertoo yleensä liuoksien huonosta virtauksesta systeemissä. Tätä ongelmaa voidaan ehkäistä lisäämällä systeemiin modifikaattoria, kuten natriumnitraattia, joka rikkoo syntyvän emulsion. Natriumnitraatin voi halutessaan korvata myös pitkäketjuisilla alkoholeilla.

Harvinaisten maametallien talteenotossa neste-nesteuutto on kaikkien tavallisin talteenottoon käytetty menetelmä. Tavallisesti systeemissä metallit ovat ensin vesifaasissa, josta ne uutetaan orgaaniseen faasiin.<sup>31</sup> Tämän jälkeen metallit saostetaan useimmiten karbonaateina, hydrokseina tai oksalaatteina käyttäen mineraalihappoja.

Tavanomaiset orgaaniset liuottimet eivät ole kovinkaan selektiivisiä, ja niiden korvaamiseksi on viime aikoina esitetty ioninesteitä.<sup>20</sup> Ioninesteet ovat suoloja, joiden sulamispisteet ovat alhaisia,

esimerkiksi 100 °C. Vaikka ioninesteet ovatkin ympäristöystävällisempiä ja selektiivisempiä, ne ovat silti perinteisempiä liuottimia huonompia eristämään metalleja liuottimista. Niinpä niitä on yritetty yhdistellä erilaisiin liuottimiin, jotta saataisiin molempien menetelmien parhaat ominaisuudet esiin. Myös ioninesteiden käyttöä laimenteenä on tutkittu, mutta tällä hetkellä se tulisi liian kalliiksi.<sup>28</sup>

### 3.3.2 Adsorptio

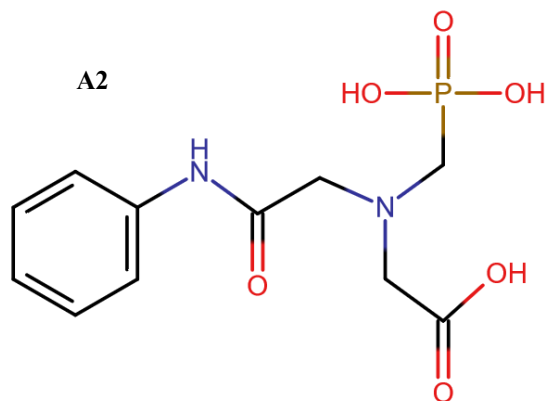
Adsorptiossa lienneet metalli-ionit tarttuvat kiinni kiinteään, huokoiseen materiaaliin. Metallit sitoutuvat adsorbenttiin useilla tavoilla, kuten fyysisellä adsorptiolla, sähköstaattisilla vuorovaikutuksilla, kemisorptiolla, ioninvaihdolla, hapetus-pelkistys-vuorovaikutuksilla, vetysidoksilla, diffuusiolla ja huokoisadsorptiolla.<sup>32</sup> Adsorbentti voidaan sen jälkeen poistaa liuksesta ja erottaa ionit adsorbentista.

Adsorbenttina voidaan käyttää hyvin monenlaisia materiaaleja orgaanisesta materiaalista ihmisten valmistamiin adsorbentteihin.<sup>33,34</sup> Esimerkiksi monet orgaaniset ainekset, kuten levät ja bakteerit, äyriäisten kuoret tai kalojen suomut, luujauhe ja monet maatalouden jätteet kuten hedelmien ja vihannesten kuoret ovat erittäin tutkittuja metalliadsorbentteja. Tällaiset halvat adsorbentit sopivat erityisesti erilaisten jätevesien puhdistukseen raskasmetalleista. Epäorgaanisia adsorbentteja taas ovat esimerkiksi zeoliitit, savet, lentotuhka ja kaoliinit. Myös monia mikro- ja nanomuoveja on tutkittu.

Metallit voidaan ottaa talteen adsorbentista esimerkiksi happokäsittelyllä, jolloin H<sup>+</sup>-ionien ja metallikationien välinen kilpailutilanne saa metallit irtoamaan.<sup>32</sup> Irrotukseen voidaan käyttää myös vahvasti kompleksoivia ligandeja, kuten EDTA:a (etyleenidiamiinitetraetikkahappo). EDTA on erityisen toimiva, sillä se ei vahingoita adsorbenttia, ja se voidaan kierrättää uutta käyttöä varten. Metallit saadaan irti myös pyrolyysin avulla, jonka aikana metallit usein muuttuvat oksideiksi.<sup>35</sup> Tekniikkaa voidaan samanaikaisesti hyödyntää energiantuotannossa.<sup>36</sup>

Harvinaisten maametallien selektiivinen adsorptio onnistuu käyttämällä esimerkiksi metalli-orgaanisia verkkorakenteita, kuten kromista ja *N*-(fosfonometyyli)iminodietikkahaposta muodostuvaa Cr-MIL-101-PMIDA:a. (A1)<sup>37</sup> Kyseinen verkkorakenne voidaan valmistaa kromi(III)nitraatista, 2-aminotereftaalihaposta ja *N*-(fosfonometyyli)iminodietikkahaposta. Näiden lisäksi tarvitaan *N,N'* disykloheksyylikarbodi-imidiä veden poistamiseen. Alla olevassa kuvassa 3 on

esitettyinä ligandin (2-((2-(fenyylimino)-2-oksyetyyli)(metyylifosfonihappo)amino)etaanihappo) (A2) rakenne.



Kuva 3. 2-((2-(fenyylimino)-2-oksyetyyli)(metyylifosfonihappo)amino)etaanihappoligandin rakenne

Metalli-orgaaniset verkkorakenteet toimivat adsorptiossa erittäin hyvin, sillä niiden huokosten kokoa ja funktionallisuutta on helppo säädellä eri metalleille sopiviksi.<sup>37</sup> Tämä kyseinen rakenne on erityisen selektiivinen gadoliniumia kohtaan. Tämä metalli-orgaaninen verkkorakenne on myös kierrätettävä, ja metallien irrotus onnistuu melko helposti 0,1 M suolahappoliuoksella.

### 3.3.3 Erotusvakiot

Metallien eristämisessä käytettyjen kemikaalien selektiivisyyttä voidaan arvioida laskemalla niiden erotusvakioiden arvoja kahden metallin välillä.<sup>38</sup> Ensin lasketaan distribuutiovakio, joka kertoo, kuinka suuri paljon metallia on erottunut ja kuinka paljon jäi liuokseen. Kahden metallin distribuutiovakioiden suhteesta saadaan erotusvakio, joka kertoo, onko jompikumpi näistä kahdesta metallista ollut suosittu reaktion aikana. Distribuutiovakion laskukaava (kaava 1) on

$$D_1 = \frac{[M]_p}{[M]_s}, \quad [1]$$

missä  $D_1$  kuvaa distribuutiovakiota metallille 1,  $[M]_p$  kuvaa saostuneen metallin määrää ja  $[M]_s$  kuvaa liuoksessa olevan metallin määrää.

Erotusvakion laskukaava taas on kahden distribuutiovakion suhde (kaava 2)

$$SF_{1/2} = \frac{D_1}{D_2}, \quad [2]$$

missä  $SF_{1/2}$  on erotusvakio metallien 1 ja 2 välillä,  $D_1$  on metallin 1 distribuutiovakio ja  $D_2$  on metallin 2 distribuutiovakio.<sup>38</sup>

## 4 Sakkautus

Sakkautus on yksinkertainen eristysmenetelmä, jossa liuokseen liuenneet ionit saadaan muodostamaan kiinteä sakka, joka voidaan sakkautumisen jälkeen kerätä talteen liuksesta.<sup>39</sup> Tätä voidaan tehdä esimerkiksi muodostamalla metallista suoloja anionien avulla,<sup>40</sup> muodostamalla kiinteitä komplekseja orgaanisten molekyylien avulla<sup>38</sup>, tai käyttämällä metalliorgaanisia verkkorakenteita.<sup>24</sup>

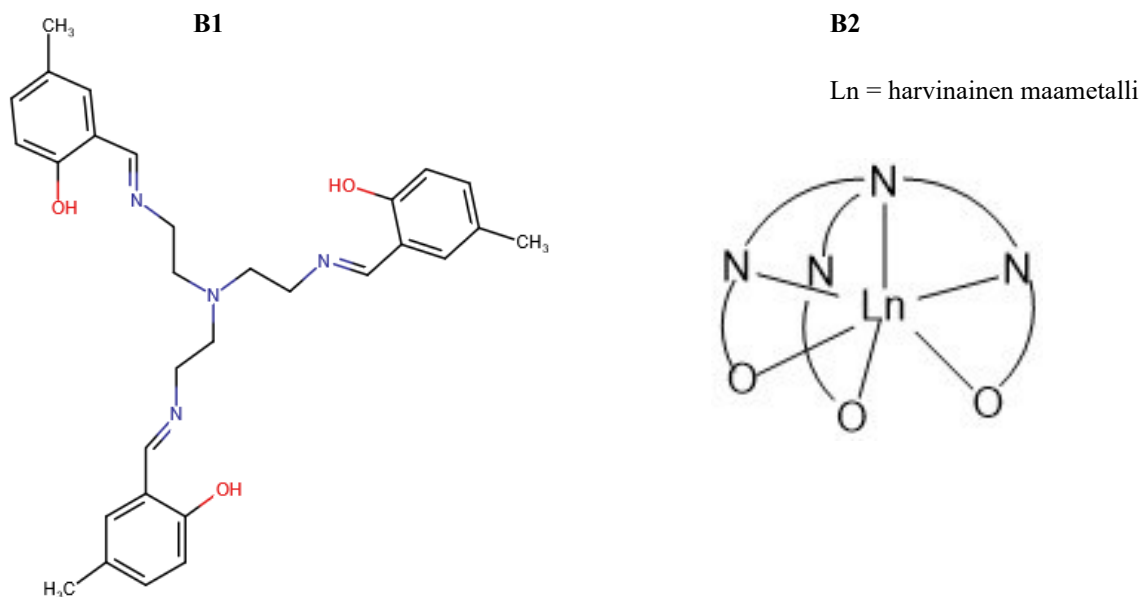
Sakkautuksessa metalli-ionit on mahdollista erottaa vaikkapa erilaisen ionisäteen tai hapetusasteen avulla. Esimerkiksi dysprosiumin ja neodyymin erottaminen toisistaan onnistuu melko helposti niiden erilaisen ionisäteen perusteella.<sup>41</sup> Niiden erottaminen toisistaan on myös yksi lantanoidien erotuksen tärkeimpiä kohteita, sillä niitä molempia voidaan hankkia kierrätetyistä neodyymimagneeteista.

### 4.1 Tripodaaliset amiinit

Tripodaaliset amiinit ovat molekyylijä, joissa typpi-atomiin on kiinnitetty kolme hiiliketjua ikään kuin käsiksi.<sup>41</sup> Hiiliketjun keskellä voi olla esimerkiksi tyypeä, ja ketjun päässä taas voi olla hyvin monenlaisia substituentteja, kuten erilaisia bentseenirenkaita. Tripodaaliset amiinit sitovat metalleja itseensä muodostamalla ikään kuin kuppeja, joihin metalli-ioni koordinoituu.

#### 4.1.1 Sakkautus metyyylisalisyyli-pohjaisella ligandilla

Selektiiviseen sakkautukseen voidaan käyttää esimerkiksi tris[2-(5-metyylisalisyyli-deeni-mino)etyyli]amiinia (**B1**), joka on Schiffin emäs.<sup>41</sup> Ligandin synteesi osoittautui hyvin helpoksi, sillä se onnistuu kondensaatioreaktion avulla lisäämällä tertiääriseen tris(2-aminoetyyli)amiiniin kolme ekvivalenttia 5-metyylisalisyyli-aldehydiä. Ligandi koordinoituu metalleihin seitsemästä eri atomista ja peittää siten metallin käytännössä kokonaan. Reaktiossa käytetyn ligandin ja muodostuvan kompleksin (**B2**) rakenteet on esitetty kuvassa 4.



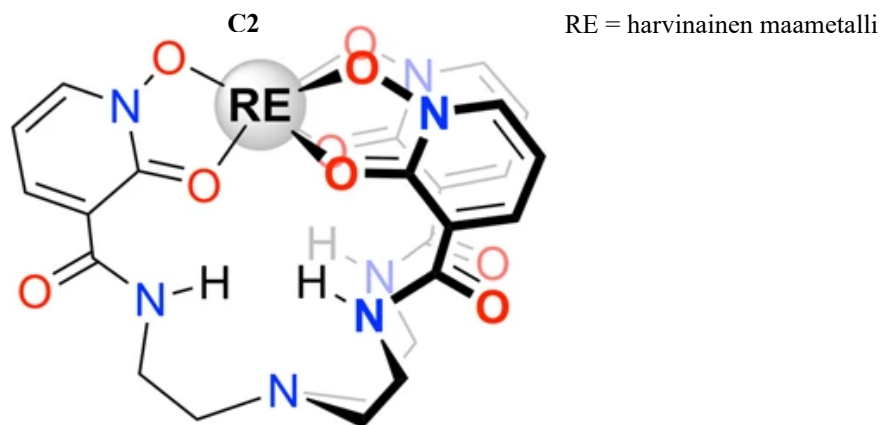
Kuva 4. Tris[2-(5-metyylisalisyyliideeni-imino)etyyli]amiinin (**B1**) sekä syntyneen metallikompleksin (**B2**) rakenteet.<sup>41</sup>

Sakkautusvaiheen selkeä etu on sen yksinkertaisuus.<sup>41</sup> Talteenotto on suoritettu lisäämällä ligandin osat, tris(2-aminoetyyli)amiini ja 5-metyylisalisyyliyaldehydi astiaan, joka on sisältänyt liuenneita dysprosiumi-ioneita. Ligandi **B1** muodostuu astiassa ensin, ja sieppaa sen jälkeen itseensä metalli-ionin. Liuottimena on käytetty dimetyylisulfoksidin ja isopropyylialkoholin seosta. Nämä liuottimet on valittu sillä perusteella, että kumpikaan haluttujen metallien komplekseista ei liukene isopropyylialkoholiin, ja sen lisäksi neodyymikompleksi liukenee dimetyylisulfoksidin paremmin kuin dysprosiumkompleksi. Käytettyjen liuottimien kuivaamisesta on huolehdittava, sillä ligandi saattaa hajota hydrolyysin kautta, mikäli liuottimeen on joutunut ilmankosteutta. Tämä liuotinyhdistelmä ei välttämättä ole kuitenkaan optimaalinen teollisessa mittakaavassa, sillä dimetyylisulfoksidi on melko kallista verrattuna joihinkin tavanomaisempiin liuottimiin.

Ligandi **B1** reagoi melkein täydellisesti pelkästään dysprosiumin kanssa.<sup>41</sup> Kun kiteet on liuotettu typpihappoon ja määritetty metallipitoisuudet ICP-AES-laitteella, talteenotetusta metallista yli 96 % on ollut dysprosiumia. Ligandien ja metallin muodostamasta kompleksiyhdisteestä metallin on voinut sen jälkeen ottaa talteen esimerkiksi fluoridina, oksalaattina tai karboksylaattina.

#### 4.1.2 TriNO<sub>x</sub>-ligandien käyttö sakkautuksessa

Tripodaalisia ligandeja on valmistettu myös triNO<sub>x</sub>-ryhmien avulla.<sup>42</sup> TriNO<sub>x</sub>-ryhmissä on useita happiatomeita, joiden avulla harvinaiset maametallit voidaan kelatoida joka puolelta. Kuvassa 5 on esitettyinä metallikompleksin rakenne.



Kuva 5. Tripodaalisilla tri-NO<sub>x</sub>-ligandeilla syntyvien metallikompleksien rakenne. Nelson, J. J. M.; Cheisson, T.; Rugh, H. J.; Gau, M. R.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. High-Throughput Screening for Discovery of Benchtop Separations Systems for Selected Rare Earth Elements. *Commun. Chem.* **2020**, 3 (1), 7. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

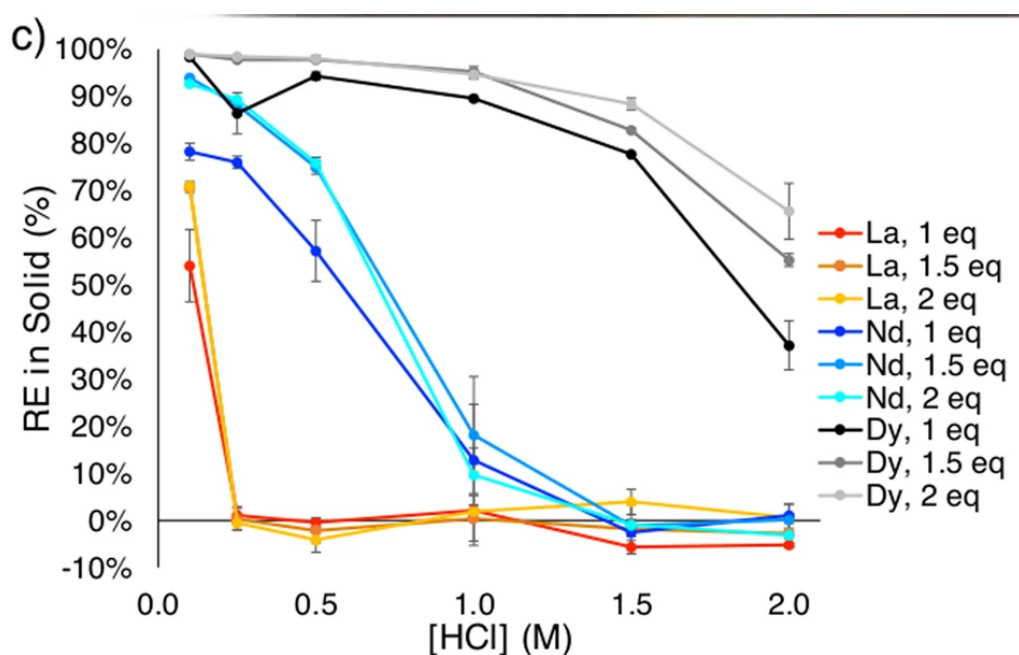
Tris[(1-hydroksy-2-okso-1,2-dihydropyridiini-3-karboksamido)etyyli]amiinin (C1) synteesi on aloitettu 2-kloronikotiinihaposta, johon on lisätty etaanihappoa ja peretikkahappoa.<sup>42</sup> Liuos on lämmitetty 80 °C asteeseen ja sitä on sekoitettu kymmenen tuntia. Liuoksen on annettu jäähtyä ensin huoneenlämmössä ja sen jälkeen jäähauteessa. Tämän jälkeen syntyneen sakan on annettu jäähtyä. Sakka on liuotettu kaliumhydroksidin vesiliuokseen, joka on lämmitetty 70 °C asteeseen ja sekoitettu kolmen päivän ajan. Jäähtyneen liuoksen pH on säädetty seuraavaksi yhteen suolahapolla. Tästä sakkautunut tuote on suodatettu ja pesty kylmällä vedellä. Saatu tuote on sekoitettu tetrahydrofuraaniin, jonka jälkeen siihen on lisätty tionyylikloridia inertissä atmosfäärissä. Liuosta sekoitettiin 16 tuntia, jonka jälkeen tetrahydrofuraani on haihdutettu ja tilalle on vaihdettu dimetyyliformamidi. Liuokseen on lisätty tris(2-aminoetyyli)amiinia ja trietyyliamiinia. Liuos on sekoitettu dietyylieetteriin, johon on muodostunut saostuma. Liuos on suodatettu, ja kiinteä osuus on pesty dietyylieetterillä. Sakka on liuotettu veden ja perfluoroetikkahapon liuokseen, jossa se on saostunut uudelleen. Ligandista on huomattava, että se on täydellisen pysyvä ainoastaan kiinteänä.

Ligandin (C1) Metallikompleksit (C2, kuva 5) on valmistettu liuottamalla ligandi ja harvinaisten maametallien klorideja vesiliuoksessa, jolloin sakkaa on alkanut muodostua välittömästi.<sup>42</sup> Reaktiion



on annettu toimia kolmen tunnin ajan. Reaktioista on kuitenkin huomattu, että eri metallit saostuivat eri pH-arvoissa.

Ligandi C1 toimii parhaiten suolahappoliuoksessa, jonka konsentraatio oli 0,1 M. Kun hapon konsentraatiota on nostettu, metalleja on jäänyt liuokseen enemmän.<sup>42</sup> Vety-ionien määrä siis todennäköisesti häiritsee kompleksien muodostumista. Sen sijaan kloridi-ioni ei todennäköisesti vaikuta reaktioon. Hapon ja metallin vaikutusta kompleksien muodostumiseen on havainnollistettu kuvassa 6.



Kuva 6. Happojen voimakkuuden vaikutus metallikompleksien muodostumiseen. Nelson, J. J. M.; Cheisson, T.; Rugh, H. J.; Gau, M. R.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. High-Throughput Screening for Discovery of Benchtop Separations Systems for Selected Rare Earth Elements. *Commun. Chem.* **2020**, 3 (1), 7. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Kuvaajan perusteella näyttäisi siltä, että esimerkiksi dysprosiumin erottaminen neodyymistä ja lantaanista pitäisi olla täysin toteuttavissa.<sup>42</sup> Neodyymin ja dysprosiumin erotusta onkin tutkittu erikseen, ja tuloksista on saatu erityisen hyviä, kun ligandia on lisätty liuokseen ylimäärin. Reaktiota on saatu edelleen selektiivisemmäksi nostamalla reaktioaikaa, sekä lisäämällä metallien konsentraatiota. Kaiken kaikkiaan kiinteään osuuteen on saatu kerättyä talteen 78 % käytetystä dysprosiumista, kun taas liuoksessa on ollut tallella 88 % käytetystä neodyymistä. Kaikkein suurin erottuvuus neodyymin ja dysprosiumin välille on saatu, kun käytetyn hapon konsentraatio oli 1,5 M

ja ligandia oli mukana kaksi ekvivalenttia. Myös lantaanin ja neodyymin välille on ollut mahdollista luoda kohtuullisen suuria eroja.

Myös **C1** on mahdollista kierrättää käytön jälkeen.<sup>42</sup> Dysprosiumkompleksi on liuotettu 12 M suolahappoon, jolloin kompleksi on hajonnut ligandiksi ja dysprosiumkloridiksi. Tämän jälkeen siihen on lisätty etanolia, jolloin ligandi on kiinteytynyt, ja dysprosiumkloridi on jäänyt liuokseen. Ligandista on saatu talteen 84 %, ja dysprosiumkloridista 86 %. Osa ligandista on jäänyt metallikompleksin muotoon, mutta mikäli samaa ligandia käytettäisiin uudessa talteenottokokeessa, tästä ei välttämättä olisi merkittävää haittaa.

#### 4.1.3 Nitroksidipohjaiset ligandit sakkautusreagensseina

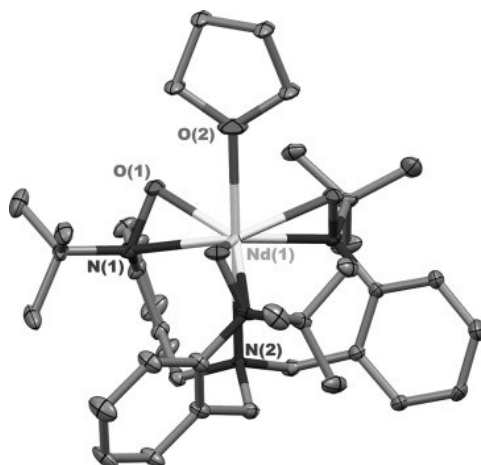
Vaihtoehtoisia sakkautusmenetelmiä on kehitetty myös nitroksidien avulla.<sup>43</sup> Erityisesti kolmivartiset tris(2-*tert*-butyylihydroksyaminaatto)bentsyyliamiini - ( $[\{(2\text{-}t\text{BuNO})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\}_3\text{N}]^{3-}$ ) (**D1**) ligandit sisältävät sopivan aukon, johon metallikationi voi kiinnittyä.

**D1:n** synteesi on tehty alkaen tris-2-bromobenzyyliamiinin ja *n*-butyyllitiumin välisellä reaktiolla - 78 °C:n lämpötilassa.<sup>43</sup> Tämän jälkeen siihen lisättiin 2-metyyli-2-nitrosopropaani-dimeeriä.<sup>43</sup> Saatu ligandi oli stabiili hapen ja ilmankosteuden läsnäollessa sekä kiinteänä että liuosfaasissa.

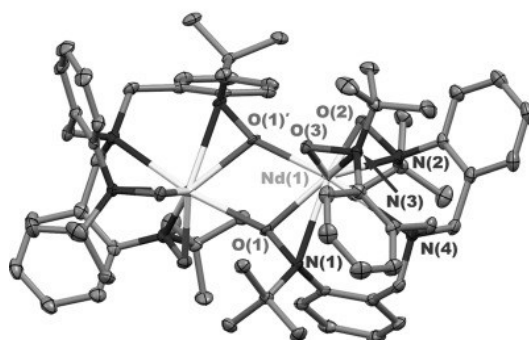
Sakkautus on suoritettu protolyysireaktiolla lisäämällä **D1:n** tetrahydrofuraaniliuoksen joukkoon neljän metallin (La, Nd, Dy, Y) bis(trimetyylisilyyli)amideja.<sup>43</sup> Metallikompleksien rakenteesta on todettu, että ligandin kolmen ”käden” typpi- ja happiatomit olivat koordinoituneet metalliin, minkä lisäksi metalliin oli koordinoitunut yksi tetrahydrofuraanimolekyylillä.

NMR-spektroskopian avulla on selvitetty, että syntyviä komplekseja on sekä yksittäisiä, että dimeerisiä muotoja.<sup>43</sup> Kompleksit on voitu muuttaa yksittäisistä dimeereiksi liuottamalla kompleksi tolueniin ja poistamalla liuotin. Dimeerit on voitu myös palauttaa yksittäisiksi lisäämällä tetrahydrofuraania. Dysprosium ja yttrium eivät kuitenkaan muodostaneet dimeerejä ollenkaan. Neodyymidimeerin (**D3**) ja -monomeerin (**D2**) rakenteet ovat nähtävillä kuvassa 7.

D2



D3



Kuva 7. Dimeerien (alhaalla) (**D3**) ja monomeerien (ylhäällä) (**D2**) rakenteet. Bogart, J. A.; Lippincott, C. A.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. John Wiley & Sons, Saksa, 2015. Uudelleenjulkaistu Wiley & Sons:n luvalla.

Dimerisaation tasapainovakio bentseenissä on selvitetty käyttämällä NMR-titrausta, ja sen arvoksi on saatu 2,4.<sup>43</sup> Monomeerejä on muodostunut paremmin, kun kompleksissa oleva metalli-ioni on säteeltään pienempi, minkä arveltiin johtuvan siitä, että syntyvä aukko metallikompleksissa on silloin pienempi. Selektiivinen erotus voisi olla mahdollinen, sillä sen lisäksi että rakenteet eroavat toisistaan selkeästi ei myöskään ole havaittu dimeerejä, joissa olisi kaksi erilaista metalli-iona, tai ioninvaihtoa metallikompleksien välillä. Samalla on havaittu että dysprosium- ja neodyymikompleksien liukoisuudet bentseeniin poikkesivat toisistaan 50-kertaisesti.

Erotusmenetelmää on testattu valmistamalla 1:1 liuos neodyymin ja dysprosiumin monomeereistä.<sup>43</sup> Neodyymikompleksi liukeni selektiivisesti bentseeniin, kun taas dysprosiumkompleksi pysyi kiinteänä. Liuoksen suodattamisen, optisen emissiomittauksen ja NMR-mittauksen jälkeen on todettu, että saatu kiinteä aines puolestaan on sisältänyt noin 95 %:sti dysprosiumia. Menetelmän on havaittu toimivan myös, kun metalleista 75 %:ia on ollut neodyymiä, mikä vastaa paremmin tavallista magneettijätettä. Ligandin palauttaminen eristyksen jälkeen on onnistunut noin 77 %:sti käyttämällä kloroformia.

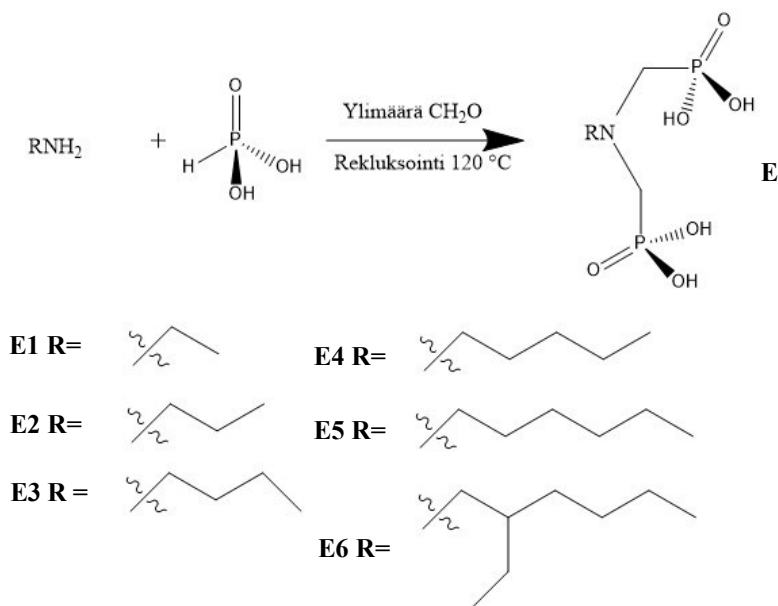
Eristysvaihe tässä tutkimuksessa vaikutti mielestäni melko helpolta, mutta **D1:n** valmistaminen vaatii erittäin ilmaherkkiä organolitiumreagensseja ja paljon jäädyttämistä.<sup>43</sup> Myös tetrahydrofuraanin kalliista hinnasta johtuen (n. 180 €/L, Sigma-aldrich)<sup>44</sup>, reaktion kustannukset ovat todennäköisesti melko suuret

## 4.2 Aminofosfonaatit

Aminofosfonaatit muistuttavat rakenteeltaan hieman edellä mainittua amiinimolekyyliä, mutta ne sisältävät typen sijaan fosforia ja happea, joilla ne voivat koordinoitua metalli-ioneihin.<sup>38</sup> Niitä on jo aiemmin tutkittu lääketieteen näkökulmasta, sillä ne sitovat itseensä muun muassa gadoliniumia, jota käytetään MRI-kuvauksessa varjoaineena, sekä samariumia, joka on radiolääke. Fosfonaattien käyttöä on tutkittu myös metallien eristämistarkoituksessa, ja niillä on onnistuttu syntetisoidaan esimerkiksi seuraavat kuusi metalleja sitovaa ligandia. Ligandien **E1–E6** rakenne on esitettyinä kuvassa 8.

Käytetyt ligandit ovat sisältäneet metyylifosfonaattiryhmiä sekä hiilivetyketjun.<sup>38</sup> Fosfonaattiryhmien määrää vaihtamalla on voitu vaikuttaa ligandien koordinoivien atomien lukumäärään, ja näin vaikuttaa ligandien kompleksointiominaisuuksiin eri metallien kanssa. Hiilivetyketjun pituutta muokkaamalla taas on voitu vaikuttaa ligandin vesiliukoisuuteen.

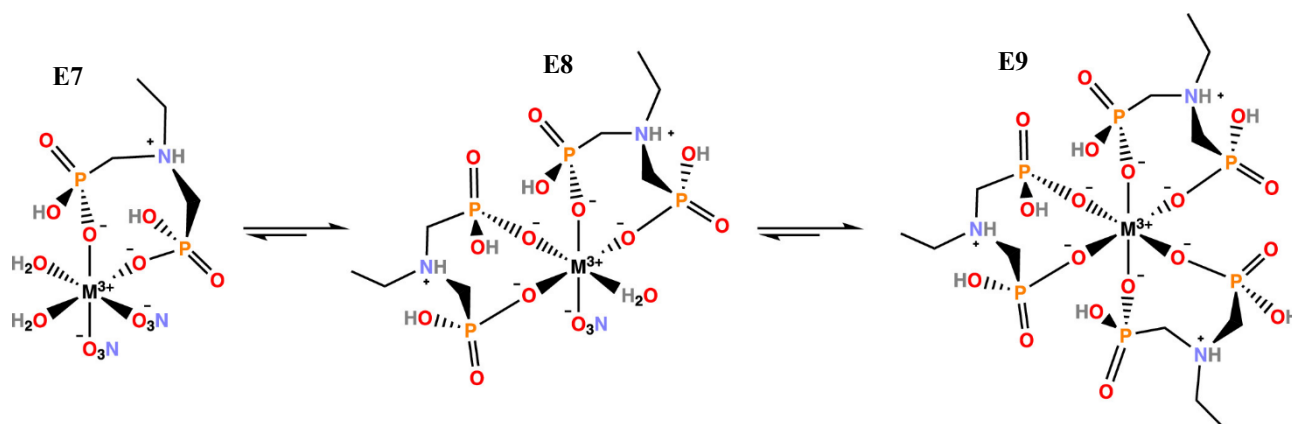
Ligandit valmistettiin yhden astian synteessillä (one pot synthesis), jossa ensin muodostettiin primäärisestä amiinista tertiäärinen kondensaatioreaktiolla formaldehydin kanssa, ja sen jälkeen muodostuneisiin metyyliiryhmiin liitettiin fosforihappoa.<sup>38</sup> Tuotteet puhdistettiin uudelleenkiteytyksellä käyttäen etanolia ja vettä.



Kuva 8. Aminofosfonaattiligandien valmistusmenetelmä sekä erilaiset hiilivetyketjuvaihtoehdot.<sup>38</sup>

Kompleksoitumiskokeet ligandien ja metallien välillä on suoritettu NMR-titrauksella ja metalleista kokeisiin valittiin yttrium, lantaani ja lutetium.<sup>38</sup> Skandiumia ja toriumia on myös yritetty titrata, mutta ne sakkautuivat alhaisella pH-arvolla. Myös lutetium sakkautui erittäin herkästi, ja pH on ollut pakko asettaa arvoon 1,00, jotta se pysyisi liukoisena.

Metallien on havaittu kompleksoituvan ligandin **E1** kanssa hyvin monissa suhteissa, kun ligandia on titrattu metallia sisältävällä liuoksella.<sup>38</sup> Yttriumin kohdalla kaikista todennäköisin kompleksoituminen on tapahtunut suhteella 1:3. Lantaani puolestaan on muodostanut komplekseja suhteilla 1:1, 1:2, 1:3 ja 1:4, joista parhaana tutkijat ovat pitäneet 1:2 suhdetta. Lutetium sen sijaan on kompleksoitunut 1:1 suhteessa. Myös toiseen suuntaan titrattaessa on syntynyt hyvin monenlaisia komplekseja. Sekä yttrium että lantaani ovat kompleksoituneet kaikissa suhteissa yhdestä neljään, neljän ollessa paras vaihtoehto molemmille metalleille. Lutetiumin kohdalla titraus toiseen suuntaan ei ole onnistunut, sillä titraus on muodostanut geelimäisen faasin, josta sitoutumisvakioiden määrittäminen ei ole onnistunut. Titrausten välisten erojen on arveltu johtuvan siitä, että kompleksit syntyvät erilaisessa järjestyksessä. Ligandia titrattaessa on syntynyt suoraan kompleksi, jossa on mahdollisimman monta ligandia yhtä metallia kohti, kun taas jälkimmäisessä titrauksessa on syntynyt ensin mahdollisimman monta 1:1 kompleksia. Kuvassa 9 on havainnollistettu syntyvien metallikompleksien (**E7–E9**) muotoa.



Kuva 9. Aminofosfonaattikompleksien mahdollinen rakenne. Virtanen, E. J.; Perämäki, S.; Helttunen, K.; Väisänen, A.; Moilanen, J. O. Alkyl-Substituted Aminobis(Phosphonates)—Efficient Precipitating Agents for Rare Earth Elements, Thorium, and Uranium in Aqueous Solutions. *ACS Omega* **2021**, 6 (37), 23977–23987. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Titrausten aikana pH on ollut 1,40:n ja 2,40:n välillä, jolloin ligandin on oletettu reagoivan yhdesti deprotonoituneessa muodossa.<sup>38</sup> Tällöin 1:3 suhteella syntyvät kompleksit olisivat olleet varaukseltaan neutraaleja, ja niitä on pidetty todennäköisimpänä vaihtoehtona erityisesti suurempien ionisäteiden omaaville metalleille. Myös tiheysfunktionaaliteoreettisten laskelmien kautta saadut tulokset ovat tukeneet tätä oletusta, mutta niiden perusteella ei myöskään ole voitu sulkea pois esimerkiksi 1:4 suhteen komplekseja.

Verrattuna muihin harvinaisia maametalleja sitoviin ligandeihin, aminofosfonaattien kulutus harvinaisten maametallien saostusprosessissa voisi olla pienempi kuin tällä hetkellä saatavien kaupallisten reagenssien, kuten di(2-etyyliheksyyli)fosforihapon (DEHPA) ja 2-etyyliheksyylifosfori happo mono-2-etyyliheksyyliesterin (EHEHPA).<sup>38</sup> Oksalaatit olisivat kuitenkin kulutuksen puolesta vielä aminofosfaattejakin parempia ligandeja, sillä niiden muodostamissa komplekseissa ligandi-metalli-suhde on parempi.

Sakkautuskokeet ligandeille **E1–E6** suoritettiin typpihapon ja ammoniakkin muodostamassa puskuriliuoksessa pH-alueella 0–4,00.<sup>38</sup> Sakkautuksessa on huolehdittava, että pH pysyy neljän alapuolella, jotteivat liuoksen lantanoidit muodosta hydroksideja. On myös varmistettava, etteivät metallit muodosta ammoniakksiuoloja, jolloin ne sakkautuisivat ilman koordinoituneita fosfonaatti ligandeja.

Kokeissa on havaittu viisi keskeistä trendiä.<sup>38</sup> Ensimmäiseksi pH:n noustessa ligandit muuttuvat deprotonoituun muotoon ja sitoutuvat silloin helpommin metalleihin, ja tällöin metallit sakkautuvat helpommin. Toiseksi hiiliketjun pituuden muuttaminen vaikuttaa saostuksen tuloksiin. Ligandi **E1**

saosti metalleja vastaavalla tavalla kuin **E2** ja **E3**, mutta sen jälkeen hiiliketjun pituuden kasvattaminen sai metallit saostumaan paremmin. Kolmanneksi ligandi **E6** oli pH-arvolla 1 hyvin selektiivinen uraania, toriumia ja skandiumia kohtaan. Neljänneksi on huomattu, että ligandit **E4** ja **E5** käyttäytyivät hyvin samalla tavalla, kuin ligandi **E6**, mutta **E4** ja **E5** eivät olleet kovinkaan selektiivisiä uraania kohtaan. Viidenneksi ja viimeiseksi, ligandista **E4** muodostuneet metallikompleksit liukenivat, kun pH on nostettu 2,50:en.

Ligandien **E1–E6** välisissä erotuskyvyssä ei ole havaittu selkeitä eroja.<sup>38</sup> Ligandien **E4** ja **E5** erotusvakio raskaiden lantanoidien välillä on kuitenkin ollut parempi kuin DEHPAn ja EHEHPAn vastaavat. Tämän lisäksi ligandin **E4** erotusvakio ceriumin ja lantaanin välillä on huomattavan suuri. Verrattuina oksalaatteihin ligandit **E1–E6** toimivat erotuskyvyn puolesta joko yhtä hyvin tai hieman paremmin. Sen sijaan boraatteihin verrattuna aminofosfaattien erotuskyky on joko yhtä hyvä tai huonompi. Käytännöllisyyden puolesta aminofosfaatit ovat kuitenkin parempia, sillä boraattien kiteytyminen vaatii kahden sadan celsius asteen lämpötilan ja viisi päivää reagointiaikaa, kun taas aminofosfaatit reagoivat huoneenlämmössä ja noin viidentoista minuutin ajassa.

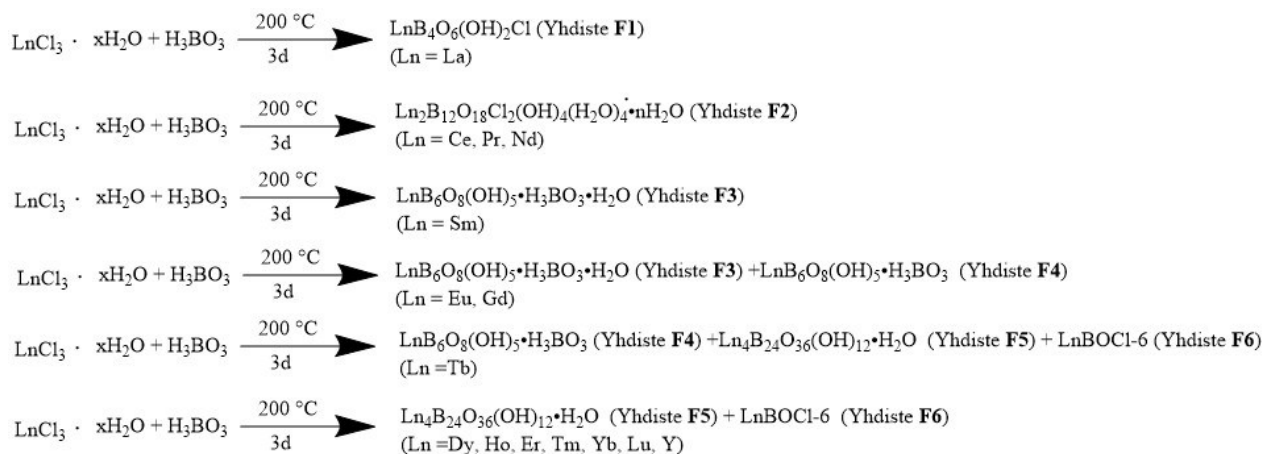
Kaikista parhaiten ligandeista on toiminut **E5**, erityisesti silloin kun erotettavina metalleina on ollut skandium ja lantaani.<sup>38</sup> Skandium sakkautui liuksesta lähes täydellisesti, ja kaikissa tapauksissa erotusvakion määrittäminen ei ollut edes mahdollista.

Tutkittujen ligandien on havaittu olevan myös kierrätettäviä, sillä ne eivät hajoa metallien talteenoton aikana.<sup>38</sup> Tätä on testattu yttriumia sisältävillä komplekseilla, josta metalli voitiin irrottaa 65 %:lla typpihapolla.

### 4.3 Boraatit

Boraatit ovat mielenkiintoisia harvinaisten maametallien sakkautuskemikaaleja, sillä ne voivat muodostaa useammanlaisen geometrian omaavia komplekseja, erityisesti kolmion muotoisia  $\text{BO}_3$  – kolmioita, sekä tetrahedrisiä  $\text{BO}_4$  – komplekseja.<sup>30</sup> Näitä rakennuspalasia yhdistelemällä voidaan luoda erittäin monipuolinen kirjo ligandeja. Boraattiyhdisteet ovat erittäin herkkiä ulkoisten tekijöiden, kuten lämpötilan, konsentraation ja pH:n muutoksille, mikä toisaalta vaatii tarkkuutta niiden käsittelyssä, mutta voi myös auttaa syntetisoimaan erilaisia yhdisteitä.

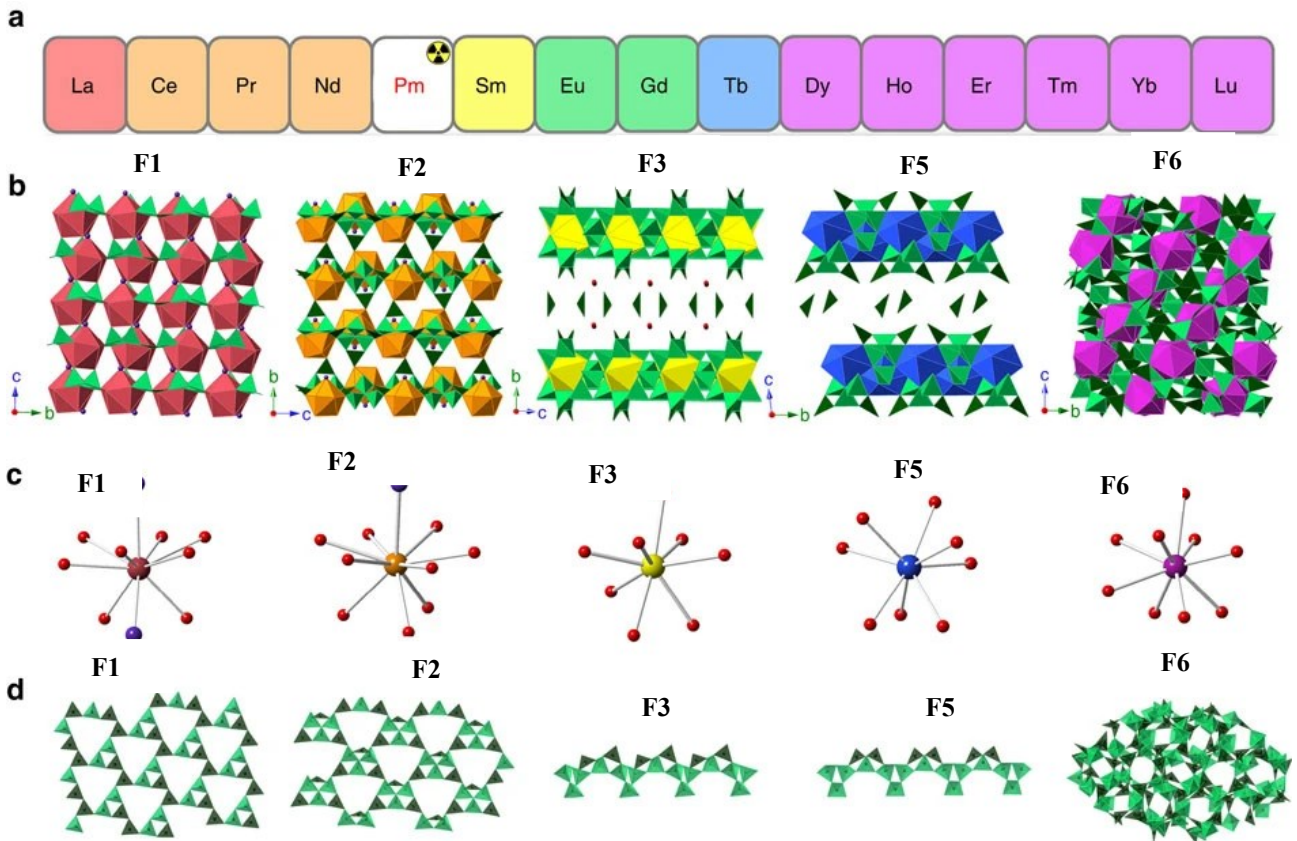
Reaktiot on tehty lämmittämällä erilaisia lantanoidiklorideja, vettä ja ylimäärää boorihappoa kolmen päivän ajan 200 °C:n lämpötilassa.<sup>30</sup> Reaktiossa muodostui selkeästi kuudenlaisia rakenteita, riippuen siitä, mitä lantanoidiklorideja oli käytetty. Kuvassa 10 on esitettyä, mikä metalli tuottaa minkäkin rakenteen. Kuvassa olevien metallien lisäksi koe on toistettu myös skandiumille, mutta se ei muodostanut kiinteää tuotetta.



Kuva 10. Boraattihapon ja lantanoidikloridien välinen reaktioyhtälö.<sup>30</sup>

Kuuden erilaisen kiderakenteen syntymistä on selitetty lantanoidien erilaisilla koordinoitumisominaisuuksilla, erilaisten boraattipolymeerien muodostumisella, sekä sillä, että kevyemmät lantanoidit ovat vähemmän polarisoivia kuin raskaat, ja niihin liittyy helpommin klooriatomeja.<sup>30</sup> Oletukset on voitu todistaa oikeaksi yksikideanalyysin avulla. Rakenne **F1** sisältää viisi  $\text{BO}_3$ -molekyyliä sekä kuusi  $\text{BO}_4$ -molekyyliä, ja niiden lisäksi yhden siltaavan ja yhden terminaalisen kloorin. Rakenne **F2** puolestaan sisältää viisi  $\text{BO}_3$ -yksikköä, viisi  $\text{BO}_4$ -yksikköä, kaksi vettä ja vain yhden terminaalisen kloorin. Rakenteissa **F3–F6** kloorien on havaittu jäävän pois ja muodostuneet rakenteet ovat poikenneet aiemmista huomattavasti. Rakenteiden **F3** ja **F4** booria sisältävät yksiköt ovat samoja, kun molemmissa on kaksi  $\text{BO}_3$ -kolmiota ja neljä  $\text{BO}_4$ -tetrahedriä. Rakenteet voidaan erottaa toisistaan pisteryhmien avulla; rakenne kolme on pisteryhmässä  $C2/m$ , kun taas rakenne neljä on ryhmässä  $P\bar{1}$ . Rakenne **F5** sisältää kuusi kappaletta sekä  $\text{BO}_3$ -, että  $\text{BO}_4$ -rakenneyksiköitä, ja niistä kahdeksan on muodostanut aiemmin tuntemattoman oktaboraatin. Rakennetta **F6** ei ole onnistuttu selvittämään ollenkaan. Kuvassa 11 on esitettyä erilaiset rakenteet sekä lantanoidien koordinaatiogeometria.





Kuva 11. a) Lantanoidin jakso jaksollisessa järjestelmässä. b) Erilaisten kidejärjestelmien geometriat. c) Metallikeskuksen koordinoitumisgeometria. d) Boraattikiteiden muodostama verkosto. Yin, X.; Wang, Y.; Bai, X.; Wang, Y.; Chen, L.; Xiao, C.; Diwu, J.; Du, S.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. Rare Earth Separations by Selective Borate Crystallization. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14438. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Boraattien erotuskykyä on tutkittu valmistamalla 12 koeasetelmaa erilaisilla lantanoidipareilla (La/Ce, Ce/Nd, Ce/Eu, Ce/Lu, Nd/Sm, Nd/Dy, Sm/Eu, Eu/Lu, Gd/Tb, Tb/Dy, Dy/Ho ja Dy/Lu), ja niiden on annettu reagoida boorihapon vesiliuoksessa 200 °C:n lämpötilassa.<sup>30</sup> Näistä koeasetelmista mielenkiintoisin on neodyymin ja samariumin muodostama pari, sillä ne ovat jaksollisessa järjestelmässä hyvin lähellä toisiaan. Ne muodostavat keskenään erilaisia rakenteita, joten alkuaineiden välille tuli kilpailua siitä, minkälainen rakenne muodostuisi. On havaittu, että neodyymin läsnäolo aiheuttaa boraatin kiteytymisen pääsääntöisesti rakenteena kaksi, ja samariumia sisältävää rakennetta kolme muodostuu huomattavasti vähemmän. Erotusvakio on laskettu liuottamalla saadut kiteet typpihappoon ja analysoimalla liuos massaspektrometrillä. Tulokseksi on saatu 4,03, mikä on suunnilleen samassa luokassa kaupallisten neste-nesteuuttoreagenssien kanssa, ja parempi kuin fosfaateilla saatu lukema.

Neodyymi-samarium parin lisäksi hyviä tuloksia on saatu myös Ce/Eu, Nd/Dy, Eu/Lu ja Ce/Lu –pareille.<sup>30</sup> Erityisesti cerium ja lutetium ovat erottuneet toisistaan lähes täydellisesti, erotusvakiolla 716, ja tämä on huomattavasti parempi kuin kaupalliset vaihtoehdot. Kahden samanlaista rakennetta suosivan lantanoidin erottaminen toisistaan on ollut kuitenkin hieman vaikeampaa. Esimerkiksi Dy/Lu – parin erotusvakio on vain 1,59, johtuen niiden samankaltaisesta ionisäteestä.

Kahden vierekkäisen, erilaista tuotetta muodostavan metallin erottaminen ei myöskään ole onnistunut kovin helposti.<sup>30</sup> Esimerkiksi lantaanin ja ceriumin välillä erotusvakio on 1,43, sillä niiden muodostamia boraatteja ei ole ollut mahdollista erottaa toisistaan. Tätä tekniikkaa olisi ehkä kuitenkin mahdollista hyödyntää metallien rikastamiseen.

Kuten aiemmin todettiin, ulkoisten tekijöiden muuttamisella on boraattiyhdisteiden kohdalla suuri merkitys.<sup>30</sup> Tätä on tutkittu muuttamalla reaktioaikaa kolmesta päivästä viiteen päivään. Uutta koeasetelmaa on testattu Nd/Dy – parilla, joista neodyymi muodostaa rakenteen **F2** mukaisia kiteitä, kun taas dysprosiumin kiteet ovat rakennetta **F6**. ICP-analyysin jälkeen kaiken metallin on havaittu saostuneen, ja sen lisäksi muodostuneet faasit ovat olleet selvästi erillään toisistaan. Neodyymin ja dysprosiumin erottamiseksi on käytetty vaahdotusmenetelmää, sillä rakenne **F2** on huomattavasti huokoisempi kuin rakenteet **F5** ja **F6**. Bromoformiin upotettuna neodyymiä sisältävät kiteet ovat nousseet pintaan, kun taas dysprosium on uponnut pohjalle.

Reaktiossa tarvittavan boorihapon hinnan tutkijat kertovat olevan hyvin kohtuullinen.<sup>30</sup> Omasta mielestäni reaktion pitkä kesto ja lämmitykseen vaadittava energia ovat kuitenkin melko suuria, joten en ensisijaisesti valitsisi tätä menetelmää metallien talteenottoon.

#### 4.4 Oksalaatit

Kaupallisissa prosesseissa harvinaisista maametalleista tehdään yleensä erilaisia oksalaatteja ennen kalsinointia, ja siksi ne ovat olleet viime aikoina tutkimuksen kohteina.<sup>45</sup> Sen lisäksi oksalaatteja on tutkittu myös malmien käsittelyssä.<sup>40</sup>

Harvinaisia maametalleja sisältävät malmit, kuten monatsiitti, pitävät sisällään myös useita epäpuhtauksia, kuten alumiinia, rautaa, kalsiumia ja toriumia.<sup>40</sup> Erityisen ongelmallisia ovat alumiini ja rauta, sillä ne johtavat suureen happojen kulutukseen ja vaikeuttavat harvinaisten maametallien oksidien muodostumista. Myöskään magneettinen erotus ei onnistu raudan läsnä ollessa. Joidenkin epäpuhtauksia poistamiseen on ehdotettu kalsiumkarbonaatin lisäämistä pH:n nostamiseksi, mutta

tämäkään keino ei poista esimerkiksi sulfaatteja tai uraania. Epäpuhtauksien välttämiseksi olisi siis parasta kehittää selektiivisempi menetelmä haluttujen alkuaineiden eristämistä varten.

Harvinaisten maametallien eristämistä varten tehtävä malmien esikäsittely vaatii melko suuren määrän vaiheita.<sup>40</sup> Ensin malmeista on täytynyt erottaa suuret partikkelit, ja niitä on kuivattu uunissa kahden tunnin ajan. Sen jälkeen malmi on liuotettu 97,5 %:en rikkihappoon. Rikkihappoliuosta on poltettu uunissa 700 °C:n lämpötilassa kahden tunnin ajan. Näin on päästy eroon rautasulfaateista. Saatu näyte on jäädytetty ja liuotettu veteen. Saatu liuos on suodatettu ja kuivattu. Malmiliuoksen pH on säädetty ensin 3,50:n ja on nostettu siitä 5,00:n.

Varsinainen eristämisvaihe on toteutettu oksaalihapon 5 %:lla vesiliuoksella.<sup>40</sup> Oksaalihappoa on lisätty hitaasti valmistettuun metalliliuokseen, jotta tuotteesta tulisi mahdollisimman kiteinen. Saadut kiinteät tuotteet on pesty, kuivattu ja sen jälkeen kalsinoitu 1000 °C:n lämpötilassa kolmen tunnin ajan.

Kaiken kaikkiaan malmien harvinaisista maametalleista saadaan talteen oksaalihappoa käyttämällä 96 %.<sup>40</sup> Tuotteen puhtauden suhteen parhaiksi olosuhteiksi on todettu 60 °C:n lämpötila, ja oksaalihapon määrän pitää olla mahdollisimman lähellä stoikiometristä määrää. Tästä on kuitenkin myös eriäviä mielipiteitä, ja myös 1,2 ekvivalentin määrää on pidetty sopivana.<sup>46</sup> Liian suuri oksaalihapon määrä saattaa kuitenkin aiheuttaa raudan kersaostumista. Talteenotettujen metallien puhtausasteeksi laskettiin 99,1 %.<sup>40</sup> Metallista noin 50 % oli ceriumia, ja lantaani, cerium, praseodyymi ja neodyymi muodostivat yhteensä 96 % metalleista. Menetelmä ei kuitenkaan ole kovinkaan selektiivinen tiettyjä metalleja kohtaan.

Oksalaatin käyttö saostusagenssina voisi auttaa suuremman puhtausasteen saavuttamisessa.<sup>46</sup> Oksalaatti muodostaa  $\text{Fe}^{3+}$ :n kanssa erittäin pysyviä komplekseja, jotka ovat myös harvinaisten maametallien oksalaatteihin verrattuna hyvin liukoisia, ja näin rauta voidaan helposti poistaa reaktioliuoksesta tarvittaessa.  $\text{Fe}^{2+}$  - ionit voidaan tätä tarkoitusta varten hapettaa  $\text{Fe}^{3+}$ - ioneiksi vetyperoksidin avulla.

#### 4.5 Karbonaatit

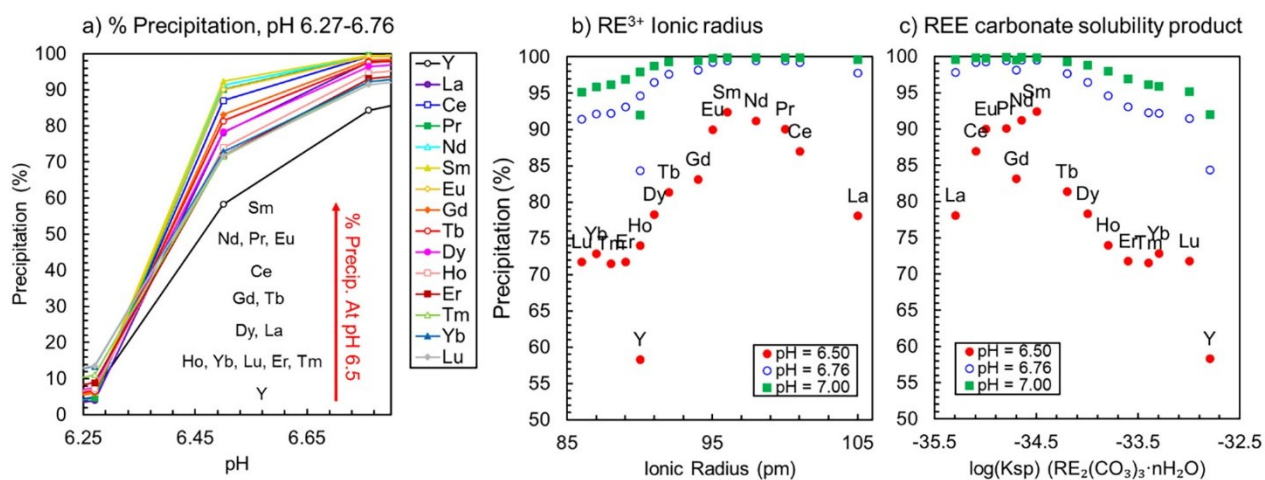
Harvinaisten maametallien karbonaattikompleksit on tunnettu jo ainakin 1960-luvulta lähtien ja ne ovat hyvin yleisiä sakkautuksessa syntyviä tuotteita.<sup>47</sup> Erityisesti ammoniumbikarbonaattia voidaan käyttää edullisena ja ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona oksaalihapolle, sillä oksaalihapon käyttäminen tuottaa paljon haitallista jätettä, ja sen käsittely vaatii paljon vettä.<sup>48,49</sup> Karbonaatti-ionit

saattavat kuitenkin muodostaa epäpuhtauksia joidenkin alkuaineiden, kuten raudan, alumiinin tai uraanin kanssa, jolloin karbonaattisaostuksessa on huolehdittava sivutuotteiden saostamisesta erillisessä reaktiovaiheessa.<sup>48</sup> Karbonaattisaostus on kuitenkin mahdollisesti hyvä ratkaisu, sillä sen avulla on mahdollista saostaa metallit vaiheittain, jolloin lopputuotteen puhtaus nousee.

Karbonaatteja on kokeiltu esimerkiksi livixia-tyyppisen saven sisältämien metallien talteenottoon.<sup>48</sup> Livixia-savi koostuu aluminosilikaatista, jonka pintaan harvinaiset maametallit tarttuvat kationinvaihtomekanismin avulla. Tämä aiheuttaa ongelmia, sillä metallien desorptio vaatii tässä tilanteessa tavallista alhaisemman pH:n.

Saven pH on säädetty ensin yhteen käyttämällä ammoniumsulfaattia, jonka jälkeen sitä on lähdetty nostamaan.<sup>48</sup> Tähän on käytetty ammoniumkarbonaattia, joka toimii tässä reaktiossa sekä pH:n säätämisessä sekä saostamiseen käytettävän karbonaatin lähteenä.

Harvinaiset maametallit ovat alkaneet saostua pH:n noustua 6.00:n, ja liuoksen metallikonsentraatio on jäänyt minimiin pH:n ollessa 7,00.<sup>48</sup> On havaittu, että tekniikka ei toimi täydellisesti raskaammille harvinaisille maametalleille, sekä yttriumille, todennäköisesti siitä syystä, että niiden karbonaattiyhdisteet ovat melko vesiliukoisia. Kokeessa harvinaiset maametallit ovat käyttäytyneet melko samaan tapaan keskenään, mutta on havaittu, että metallien saostuminen alkaa eri vaiheissa. Järjestys vaikuttaa olevan  $\text{Sm} > \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Gd}, \text{Tb} > \text{Dy}, \text{La} > \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Er}, \text{Tm} > \text{Y}$ . Saostumisen näyttää olevan käänteisesti verrannollinen  $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – kompleksien liukoisuusvakion arvoon. Aiemmin on havaittu myös, että karbonaatti-ionien läsnäolo saa kevyemmät harvinaiset maametallit saostumaan alemmassa pH:ssa.<sup>50</sup> Sakkautumiseen vaikuttaa myös käytettävissä olevan veden määrä; kevyemmät harvinaiset maametallit (La-Nd) muodostavat tyypillisesti oktahydraatteja, kun taas raskaammat (Sm-Tm) muodostavat di- tai trihydraatteja, mikä vaikuttaa suuresti kompleksin muodostumisen Gibbsin vapaaseen energiaan.<sup>48</sup> Kuvassa 12 on saostumisen alkamisen pH harvinaisille maametalleille, sekä saostumisen riippuvuus metallin ionisäteestä ja syntyneen kompleksin liukoisuudesta.



Kuva 12. a) pH:n vaikutus saostumisen alkamiseen, b) harvinaisten maametallien ionisäteen vaikutus saostumiseen, sekä c) syntyneiden karbonaattisuolojen vaikutus saostumiseen. Anawati, J.; Azimi, G. Separation of Rare Earth Elements from a South American Ionic Clay Lixivium by Sequential Precipitation. *Hydrometallurgy* **2022**, *213*, 105946 G. Elsevier, Alankomaat, 2022. Uudelleenjulkaistu Elsevierin luvalla.

Tässä koeasetelmassa on havaittu raudan ja alumiinin saostumista, alumiini saostui pH-alueella 5,00–6,00 ja rauta 6,25–6,50.<sup>48</sup> Ainakin alumiinin kohdalla on todettu, että alumiinin määrä alussa ei vaikuta sen poistumiseen, vaan alumiinin pitoisuus tulee aina jäämään noin 0,8 mg/L, johtuen sen liukoisuusominaisuuksista. Nämä epäpuhtaudet on saatu tehokkaasti saostettua hydroksideina ennen haluttujen metallien reagoitua ammoniumkarbonaatin avulla. Sen sijaan magnesium, kalsium, kalium ja mangaani eivät ole saostuneet kokeen pH-alueella, eikä niiden ole epäilty muodostavan epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien määrää on saatu vähennettyä myös pitämällä huolta, että pH ei laske neljän alapuolelle. Tällöin savesta ei irtoa toriumia tai uraania. Toisaalta nämä epäpuhtaudet olisivat saostuneet ennen harvinaisia maametalleja.

Saven desorption suorittaminen huolellisesti on osoittautunut kokeessa olennaiseksi.<sup>48</sup> Matalampi pH reaktion alussa on nostanut harvinaisten maametallien saantoa hieman. Tästä on kuitenkin seurannut, että saostuminen on alkanut tapahtua alemmassa pH:ssa, mikä aiheuttaa harvinaisten maametallien ja epäpuhtauksien keraosaostumista. Alemmasta pH:ssa aloitettaessa ammoniumbikarbonaattia on täytynyt lisätä huomattavasti enemmän, jolloin reaktion tasapaino on siirtynyt alemman pH:n suuntaan. Reaktiossa on siis tehtävä kompromisseja harvinaisten maametallien määrän ja puhtauden välillä. Myös kuluneen ammoniumbikarbonaatin määrä voi joissain tilanteissa olla merkittävä tekijä, sillä se lisää tuotannon kustannuksia. Saostusta tehdessä on myös huolehdittava riittävästä karbonaatti-ionien konsentraatiosta ja reaktioajasta, sillä jos karbonaattia on reaktiossa liian vähän,

tai reaktio keskeytetään liian aikaisin, on mahdollista, että saadut kiteet jäävät liian pieniksi, jotta ne voisi ottaa talteen.

Tässä tutkimuksessa tuotteeksi on saatu harvinaisten maametallikarbonaattien sekoitus.<sup>48</sup> Sen on arveltu sisältävän suurimmaksi osaksi yttriumia, lantaania, neodyymia, dysprosiumia ja erbiiumia, ja niiden yhteenlaskettu määrä kattaa noin 99 % saostuneista metalleista.

## 4.6 Sulfaatit

Sulfaattisaostus voi olla käytännöllinen esimerkiksi silloin, kun jätevirran tai malmin käsittely vaatii liuottamista.<sup>51</sup> Tällöin rikkihappoa voidaan käyttää sekä liuottamiseen, että sakkauttamiseen. Sulfaattisaostus sopii erityisen hyvin europiumin talteenottoon, sillä europiumilla on pysyvä  $\text{Eu}^{+2}$ -hapetusaste, joka muodostaa sulfaatti-ionin kanssa varauksellisesti neutraalin yhdisteen.<sup>52</sup>

### 4.6.1 Ceriumin ja lantaanin saostus sulfaatteina

Metallien saostaminen sulfaatteina tapahtuu usein natriumsulfaattia käyttämällä, jolloin muodostuvat tuotteet ovat muotoa  $(\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  (RE: harvinainen maametalli).<sup>51</sup> Tästä seuraa menetelmän toinen käytetty nimitys, kaksoissuolasaostus. Tätä tekniikkaa on aiemmin kokeiltu esimerkiksi öljynjalostuksessa syntyvien sivutuotteiden jatkojalostuksessa. Öljynjalostuksessa syntyvä kuona sisältää erityisesti harvinaisia maametalteja eli tässä tapauksessa ceriumia ja lantaania, sekä alumiinia, ja pelkästään Kiinassa sitä syntyy vuosittain noin 80 000 tonnia, joten kyseessä on merkittävä haitta ympäristölle.

Kuona on käsitelty liuottamalla metallit suolahapon avulla, jolloin pH:n ollessa 1 harvinaisista maametalteista saatiin irrotettua noin 92 %.<sup>51</sup> Tästä seuraa tosin se, että myös alumiinista liukenee yli 94 %. Korkeammassa pH:ssa eroa harvinaisten maametallien ja alumiinin välille on saatu enemmän, kun alumiinia on liennut vain 35 %, kun taas harvinaisista maametalteista on liennut jopa 70 %. pH:n muutoksia tarkkailemalla on oletettu, että harvinaiset maametallit myös liukenevat ennen alumiinia pH:n ollessa korkealla. pH:ta ei kuitenkaan voi laskea yhdestä alemmas, sillä öljynjalostuksen kuona sisältää paljon piitä. Pii muodostaa helposti polymeroituvia silikaatteja, joista syntyy geelimäinen rakenne. Tästä syystä tällaista jätettä on hankala käsitellä neste-nesteuutolla, sillä uuttoaineen emulgoituminen on hyvin todennäköistä.

Varsinainen saostus on tehty lisäämällä liuokseen natriumsulfaattia noin kolminkertainen määrä suhteessa metallien määrään.<sup>51</sup> Harvinaisista maametalteista on saostunut 99 %, kun taas alumiinista vain 2 % pH:n ollessa 1, joten ainakin tälle jätevirralle tämä menetelmä näyttää toimivan.

#### 4.6.2 Nikkelimetallihydridiakkujen kierrätys sulfaattien avulla

Samaa kaksoissuolatekniikkaa on tutkittu myös nikkelimetallihydridiakkujen kierrätyksessä.<sup>53</sup> Akut sisältävät harvinaisista maametalleista erityisesti lantaania, ceriumia, praseodyymiä ja neodyymiä, mutta näiden lisäksi niissä on paljon muitakin metalleja, kuten nikkeliä, mangaania, rautaa, kobolttia ja alumiinia. Sulfaattisaostusta on kokeiltu tähän jätevirtaan erityisesti sen sisältämän ceriumin vuoksi.

Natriumsulfaattia on käytetty tässäkin tutkimuksessa kolminkertainen määrä metalleihin nähden, ja näin on saavutettu 95 %:n saostumisaste harvinaisten maametallien osalta.<sup>53</sup> Tuotteesta ei kuitenkaan ole voitu erottaa tiettyjä metalleja, sillä harvinaiset maametallit voivat muodostaa useita metalleja sisältäviä kaksoissuolakiteitä.

Tästä saostuneesta metallisuolasta on yritetty ottaa selektiivisesti talteen cerium liuottamalla sakka natriumhydroksidin vesiliuokseen, mikä aiheuttaa metallikationeiden hydrolysoitumisen.<sup>53</sup> Liuoksesta sakkautuva  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  voidaan sitten hapettaa syöttämällä reaktioon happea, jolloin cerium-ioni hapettuu +4-hapetusasteelle. Tällä tavalla suoritettuna hapetusvaihe on mahdollista tehdä käyttämättä kalliita tai vaarallisia kemikaaleja.

Hydrolyysivaiheessa lämpötilan säädöllä on merkittävä vaikutus reaktion tapahtumiseen.<sup>53</sup> Hydrolysoituminen alkaa jo 30 °C:n lämpötilassa, mutta parhaan tuloksen saavuttamiseksi vaaditaan vähintään 50 °C. Reaktiota on jatkettu tunnin ajan, ja reaktion etenemistä on seurattu pH:n avulla, sillä hydrolyysi laskee liuoksen pH:ta. Myös natriumhydroksidin määrää ja pidempää reaktioaikaa on pohdittu, mutta niiden ei ole havaittu vaikuttavan reaktioon yhtä paljon. Hapen lisääminen reaktioon on osoittautunut myös pakolliseksi, sillä liuokseen liuennut happi ei riitä kaiken ceriumin hapettamiseen, ainakaan ilman liuostilavuuden kasvattamista.

Tämän tekniikan eduksi on todettu erityisesti se, että hydroksidisaostus ei ole tässä tapauksessa muodostanut sille tyypillisiä geelejä, vaan tuotteeksi on saatu hyvin helposti suodattuvaa ceriumhydroksidijauhetta.<sup>53</sup> Liuokseen jäävä natriumhydroksidin ja natriumsulfaatin seos olisi myös mahdollisesti kierrätettävissä ja käytettävissä uudelleen.

Sakan analysoinnin jälkeen on todettu, että lantaanin määrä lopputuotteessa on vähentynyt 94 %, neodyymin määrä on vähentynyt melkein 90 % ja praseodyymin määrä myös melkein 90 %.<sup>53</sup> Sen sijaan ceriumin määrä tuotteessa on noussut 2,4-kertaiseksi, joten ceriumin rikastaminen on selvästi onnistunut. Lopputuotteeseen jää kuitenkin melkein neljäsosa rikkiä, joten ei voida puhua kovinkaan puhtaasta ceriumhydroksidista.

#### 4.6.3 Raskaiden ja kevyiden harvinaisten maametallien erottaminen sulfaattien avulla

Sulfaattisaostuksen toisena ionina on mahdollista käyttää myös muita kuin natriumia, ja eräs potentiaaliseksi havaittu vaihtoehto voisi olla jodi.<sup>22</sup> Saostusmekanismi on melko yksinkertainen, harvinaisten maametallien nitraatteja, jodihappoa ja rikkihappoa on lisätty ionivaihdettuun veteen, ja niiden on annettu reagoida keskenään. Sakkaa on muodostunut niissä reaktioastioissa, joissa metallina on ollut kevyempi harvinainen maametalli, eli tässä tapauksessa lantaanin ja gadoliniumin välissä oleva metalli, kun taas raskaammat metallit terbiumista lutetiumiin eivät muodostaneet sakkaa ollenkaan. Nostamalla reaktion lämpötilaa ja pidentämällä reaktioaikaa myös raskaammat metallit saatiin reagoimaan, ja tunnistettiin kahdenlaisia rakenteita. Kevyemmät metallit suosivat särmiömäistä kiderakennetta, kun taas raskaammat metallit muodostavat kuutiomaisia kiteitä.

Rakenteiden eroavaisuuden vuoksi on yritetty erotella raskaista ja kevyistä harvinaisista maametalleista muodostettuja pareja toisistaan.<sup>22</sup> Metallipareiksi on valittu neodyymi-dysprosium, lantaani-lutetium, gadolinium-terbium, lantaani-dysprosium ja neodyymi-lutetium. Kaikissa tapauksissa tuloksena on ollut, että kolmen päivän saostusreaktion jälkeen pareista kevyempi on saostunut noin 90 %:sti, ja loput saostuneesta metallista on raskaampaa metallia.

#### 4.6.4 Europiumin pelkistäminen ja saostus sulfaatteina

Sulfaattisaostusta on onnistuttu tekemään myös ilman toista ionia.<sup>52</sup> Tämä onnistuu erityisen hyvin europiumin kohdalla, sillä europiumilla on pysyvä  $\text{Eu}^{2+}$ -hapetusaste, jolloin sulfaatti-ioni muodostaa sen kanssa neutraalin kompleksin. Europiumin pelkistäminen onnistuu kemiallisesti esimerkiksi sinkkiamalgaamilla, sähkökemiallisesti titaani- tai grafiittielektrodien avulla tai valokemiallisesti laserien avulla. +2 hapetusaste ei ole mitenkään ainutlaatuinen harvinaisten maametallien joukossa, mutta helpottaa silti huomattavasti europiumin erottamisessa muista materiaaleista. Europiumia käytetään esimerkiksi loisteaineissa yhdessä yttriumin kanssa, ja näiden kahden metallin erottaminen toisistaan onnistuu juurikin europiumin erilaisten hapetusasteiden avulla. Europiumin pelkistäminen esimerkiksi valokemiallisesti olisi hyvä ratkaisu, sillä silloin lopputuotetta ei turhaan kontaminoida sinkki-ioneilla. Laseria ja UV-valoa käytettäessä on kuitenkin huolehdittava turvallisuudesta koejärjestelyjä suunnitellessa.

Europiumin pelkistyksessä on huolehdittava kahdesta asiasta.<sup>52</sup> Ensinnäkin pelkistyminen onnistuu parhaiten, kun pelkistyneet ionit saadaan suoraan poistettua liuoksesta. Reaktioliuokseen kannattaa siis heti aluksi laittaa sekaan jokin sulfaatin lähde, esimerkiksi ammoniumsulfaatti tai rikkihappo. Sulfaatit ovat tässä käytössä hyviä, sillä europium(III)sulfaatti on paljon liukoisempi veteen kuin



europium(II)sulfaatti, jolloin pelkistyneet ionit reagoivat välittömästi. Sulfaattia on myös hyvä laittaa reilu ylimäärä, esimerkiksi seitsemän ekvivalenttia., jolloin reaktion tasapaino siirtyy kohti tuotteita.

Toinen reaktion ongelmista liittyy hydroksyyliiradikaalien muodostumiseen.<sup>52</sup> Niitä muodostuu sekä europiumin pelkistyksessä normaalisti, että sulfaatti-ionin hapettuessa säteilyn vaikutuksesta. Sulfaatti-ionista muodostuu säteilyssä  $\text{O}^{\cdot}\text{SO}_3^-$ -radikaali, joka nappaa vesimolekyyliltä itselleen yhden vedyn muodostaen hydroksyyliiradikaalin alla olevan reaktioyhtälön R1 mukaisesti. Hydroksyyliiradikaali hapettaa europiumin takaisin  $3^+$ -hapetusasteelle.



Hydroksyyliiradikaalit voidaan poistaa liuoksesta lisäämällä sieppari, joka reagoi radikaalin kanssa.<sup>52</sup> Tähän sopii esimerkiksi muurahaishappo tai isopropanoli. Näistä kemikaaleista muodostuvat radikaalit eivät hapeta  $\text{Eu}^{2+}$  ioneita, vaan pelkistävät  $\text{Eu}^{3+}$  ionit edelleen. Siepparimolekyylejä tarvitaan melko paljon, jopa 500-kertainen määrä metalliin nähden.

$\text{Eu}^{2+}$ -ionit ovat stabiileja pH:n ollessa yli 5,80.<sup>52</sup> Liian korkea pH on kuitenkin huono valinta, sillä tällöin kaikki harvinaiset maametallit saostuvat hydroksideina.

Lampun emittoivan säteilyn säätämällä on mahdollista vaikuttaa haitallisten ja hyödyllisten reaktioiden tapahtumiseen.<sup>52</sup> Säteilyllä tulisi olla ainakin aallonpituudet 188 nm ja 240 nm, jolloin vedeltä europiumille ja sulfaatilta europiumille tapahtuvat elektronisiirtymät ovat mahdollisia. Sen sijaan aallonpituus 366 nm aiheuttaa europiumin hapettumisen, jolloin kyseistä aallonpituutta ei voi käyttää.

Varsinainen saostus on suoritettu liuottamalla europiumin ja yttriumin klorideja ja ammoniumsulfaattia 1 M suolahappoliuokseen.<sup>52</sup> Tähän on lisätty mukaan vielä sieppari, jonka jälkeen reaktioastiaan on laskettu 11 W matalapaine-elohopealamppu. Reaktiota on pidetty käynnissä 50 tuntia. Europiumin ja yttriumin määrät liuoksen alkutilassa eivät olleet 1:1, millä on pyritty jäljittelemään todellisen loisteaineen koostumusta.

Lopputuloksena on havaittu, että europiumin puhtausaste tällä menetelmällä jää erittäin korkeaksi, 98,5 %:n prosenttiin.<sup>52</sup> Yttriumista on saostunut siis alle 2 % mutta sen on havaittu kuitenkin hidastavan reaktion tapahtumista. Yttrium-ionit todennäköisesti vetävät sulfaatti-ioneja puoleensa sähkövarauksen avulla, jolloin europiumin reagointi vie enemmän aikaa.

Reaktiota on testattu myös vaihtamalla yttrium gadoliniumiksi.<sup>52</sup> Tällöin reaktio hidastui huomattavasti, ja 80 tunnin reaktion jälkeen europiumista oli saatu talteen vasta noin 30 %. Reaktion

hidastuminen johtuu siitä, että gadoliniumilla on f-f absorptioita samalla aallonpituusalueella, jolla europiumin pelkistyminen tapahtuu. Tuotteen puhtausaste tässäkin tapauksessa on ollut yli 96 %, joten reaktio on selvästi selektiivinen europiumia kohtaan.

Sieppariksi on harkittu sekä muurahaishappoa, että isopropanolia.<sup>52</sup> Muurahaishapon suurin haittapuoli on sen pH:ta laskeva vaikutus, sillä tämä vaikeuttaa saostusreaktiota huomattavasti. Sitä myös kuluu melko paljon, ja se on jätteenä haitallinen. Isopropanolin haitallisena puolena on sen matala dielektrinen vakio, mikä madaltaa kaikkien sulfaattisakkojen liukoisuutta, ja saa ne saostumaan.

Todellisella loistaineella tehdyssä kokeessa liuoksessa olleesta europiumista on saatu talteen 50 %, kun reaktioaika oli 50 tuntia.<sup>52</sup> Tuotteen puhtausasteeksi on määritetty 96 %, joten menetelmä vaikuttaa toimivalta todellisenkin jätteen käsittelyyn, mikäli menetelmän saantoa saadaan nostettua. Mielestäni tämän voisi tehdä esimerkiksi nostamalla lampujen määrää tai tehoa. Tämä toki vaikuttaa prosessin energian kulutukseen ja saattaa myös vaikuttaa säteilyn vaarallisuuteen.

#### 4.6.5 Bauksiitin käsittely sulfaateilla ja karbonaateilla

Sulfaatteja voidaan käyttää myös bauksiitista syntyvän jätteen käsittelyyn. Bauksiittia käytetään alumiinin tuotannossa, ja sen käsittelystä syntyy vuosittain miljoonia tonneja metallipitoista jätettä. Bauksiitti sisältää harvinaisista maametalleista skandiumia, jonka talteenottoa on tutkittu ainakin sulfaattien ja karbonaattien avulla.<sup>54</sup>

Bauksiittijätteen käsittely sulfaattisaostusta varten on aloitettu lisäämällä jätteeseen 5 % natriumkarbonaattiliuosta noin nelinkertainen määrä jätteen tilavuuteen nähden.<sup>54,55</sup> Tämän jälkeen liuokseen on kuplitettu hiilidioksidia 5-6 tunnin ajan.<sup>54</sup> Tässä vaiheessa karbonaatteja muodostavat metallit irtoavat jätteestä liuokseen. Tähän ryhmään kuuluvat skandium, zirkonium, titaani, uraani ja torium. Karbonaateista muodostetaan tämän jälkeen hydroksideja natriumhydroksidin avulla. Saatua sakkaa on kuivattu 125 °C:n lämpötilassa päivän ajan. Karbonaatinmuodostusvaihe on tämän menetelmän selkeä heikkous, sillä sen saantoprosentti on vain noin 30 %.

Kuivatuihin hydroksideihin on jatkettu liuottamalla kiinteä aine 9 M rikkihappoon, ja saatu liuos on laimennettu vedellä 10-kertaiseen tilavuuteen.<sup>54</sup> Liuokseen on lisätty rikkihappoa ja se on lämmitetty 70 °C:n, jonka jälkeen siihen on lisätty ammoniumkloridia. Tästä muodostunut kiinteä sakka on pesty etanolilla ja kuivattu.

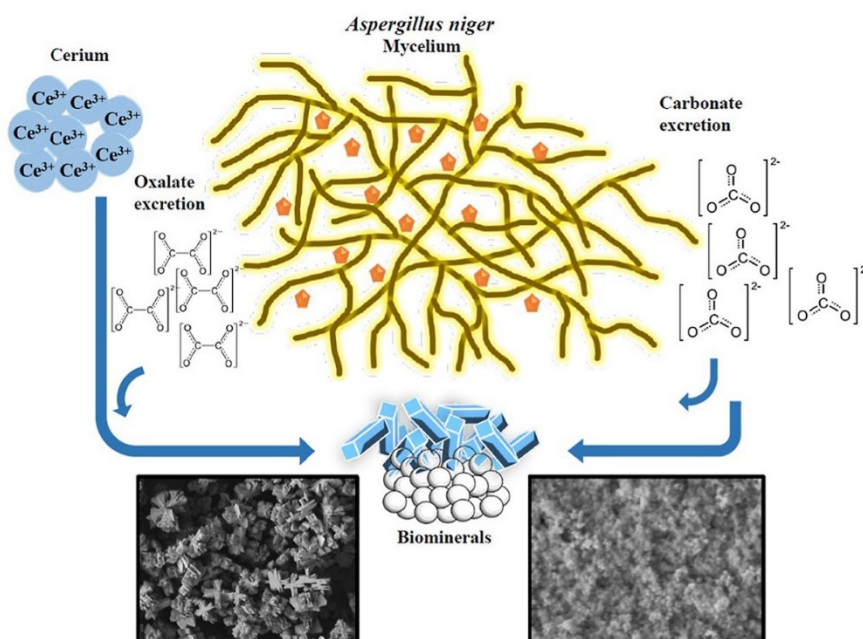
Happoliuotuksessa on varmistettava, että liuostilavuus on riittävän suuri.<sup>54</sup> Mikäli liuoksesta tulee liian kylläinen, liuokseen muodostuu silikageelejä. Tähän voidaan vaikuttaa myös nostamalla hapon

konsentraatiota. Hapon konsentraation ollessa vähintään 1,8 M skandiumista saadaan liukenemaan 100 %, kuten myös titaanista ja zirkoniumista. Alumiinia, rautaa ja kalsiumia sen sijaan jää kiinteään sakkiaan.

Tärkein epäpuhtaus lopputuotteessa on ollut zirkonium, sillä  $\text{Sc}^{3+}$ -ionien ja  $\text{Zr}^{4+}$ -ionien säteiden ero on vain 0,01 Å, joten zirkonium voi korvata skandiumioneja kiteissä.<sup>54</sup> Myös kalsiumsulfaatti saattaa saostua omina kiteinään. Reaktion saanto on parhaimmillaan ollut yli 90 %, ja tuotteen puhtaus oksidiksi kalsinoinnin jälkeen on ollut 99 %. Skandiumsulfaatin kalsinointi ei kuitenkaan ole välttämätöntä, sillä skandiumsulfaattia on tutkittu esimerkiksi lämpöä varastoivana kemikaalina.

#### 4.7 Biopohjaiset saostusmenetelmät

Eräs uudempi harvinaisten maametallien talteenotto keino on geoaktiivisten sienten käyttäminen talteenotossa, ja tätä on kokeiltu muun muassa ceriumin saostamiseen.<sup>56</sup> Sienillä on kaksi keinoa metallien saostamiseen, joista toinen tapahtuu oksaalihapon vapauttamisella ja toinen taas ammoniumin ja vetykarbonaatti-ionien vapautuksella. Oksaalihappoa vapauttaviin sieniin kuuluvat esimerkiksi *Aspergillus*- ja *penicillium*-perheisiin kuuluvat sienilajit, kun taas karbonaattisaostukseen voi käyttää erilaisia hiivoja, ja niiden lisäksi myös eräitä muita mikro-organismeja, kuten syanobakteereja, aktinomykoosibakteereja ja sienijuurta. Oksaalihappoa tuottavat sienet toimivat liuostilassa itsenäisesti, mutta karbonaatti-ionien tuotanto vaatii urean lisäämistä reaktioastiaan. Kuvassa 13 on kaavio sienien toimintaperiaatteesta.



Kuva 13. *Aspergillus Niger* – sienen toimintaperiaate metallien saostuksessa. Kang, X.; Csetenyi, L.; Gadd, G. M. Fungal Biorecovery of Cerium as Oxalate and Carbonate Biominerals. *Fungal Biol.* **2023**, *127* (7), 1187–1197. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Sienien kasvatusvaihe vie hieman aikaa, noin kaksi viikkoa, mutta sen jälkeen sienet tuottavat saostuskemikaaleja jatkuvasti, joten tässä saostusmenetelmässä niitä ei ole pakko lisätä.<sup>56</sup> Saostus on saatu myös suoritettua erittäin hyvällä saannolla, kun molemmilla menetelmillä saatiin talteen yli 99 % lantaanista ja ceriumista. Sienten kasvualustasta tosin irtoaa lopputuotteisiin ylimääräistä fosforia, mikä näkyy erityisesti, kun saostusta suoritetaan matalassa metallikonsentraatiossa. Erityisesti karbonaateina saostuneet metallit muodostavat amorfisia nanopartikkeleita, kun taas oksalaatteina saostuneet metallikompleksit ovat rakenteeltaan samanlaisia kuin kaupallisilla kemikaaleilla tuotetut.

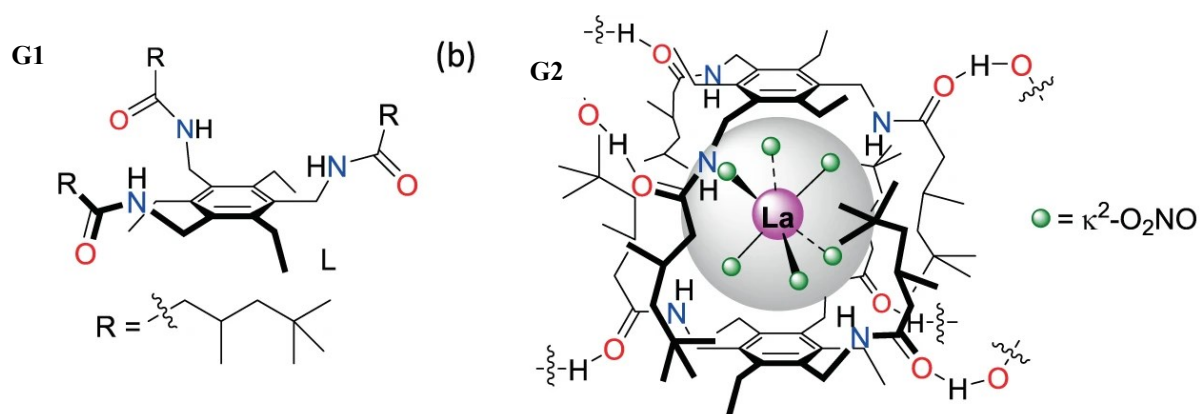
Saostamisen lisäksi sieniä ja muita mikro-organismeja on tutkittu myös mineraalien liuotuksen välineinä.<sup>57</sup> Tähän voitaisiin käyttää ainakin *Aspergillus*-perheen sieniä tai *Paecilomyces* spp. lajia. Nämä sienet tuottavat luontaisesti useita orgaanisia happoja, kuten etikka-, sitruuna-, oksaali-, meripihka-, glukoni- ja itakonihappoja. Näistä hapoista erityisesti sitruunahappo on vaikuttanut positiivisesti harvinaisten maametallien liukenemiseen.<sup>58</sup> Nämä hapot sopivat erityisesti fosfaatteja sisältävien malmien, kuten monatsiitin käsittelyyn, sillä sienet pyrkivät käyttämään osan fosfaatista kasvamiseen. Monatsiitti on harvinaisten maametallien kannalta ongelmallinen malmi, sillä se sisältää paljon toriumia, joka liukenee helposti harvinaisten maametallien mukana muodostaen epäpuhtauksia. Biopohjaisilla menetelmillä toteutettuna malmista kuitenkin liukenee selvästi vähemmän toriumia. Menetelmän saanto on kuitenkin vaihdellut huomattavasti, koska se on ollut 3–60 % väliltä.<sup>57,58</sup> Artikkeleissa ei oltu tarkasteltu metallien vaikutusta saostumisen onnistumiseen,

mutta näyttäisi siltä, että europiumin ja yttriumin liuottaminen loisteputkijätteestä oli onnistunut kohtuullisen hyvin, kun taas ceriumin, lantaanin, praseodyymin ja neodyymin liuottaminen ei ollut onnistunut. Havaittiin myös, että metallien liukoisuus ei suoraan riippunut sienien synnyttämien happojen määrästä, vaan liukoisuuteen vaikutti jokin muu tekijä, kuten fosfaatin kuluminen tai sienten luonnollinen metabolia.<sup>57</sup>

#### 4.8 Supramolekyylit

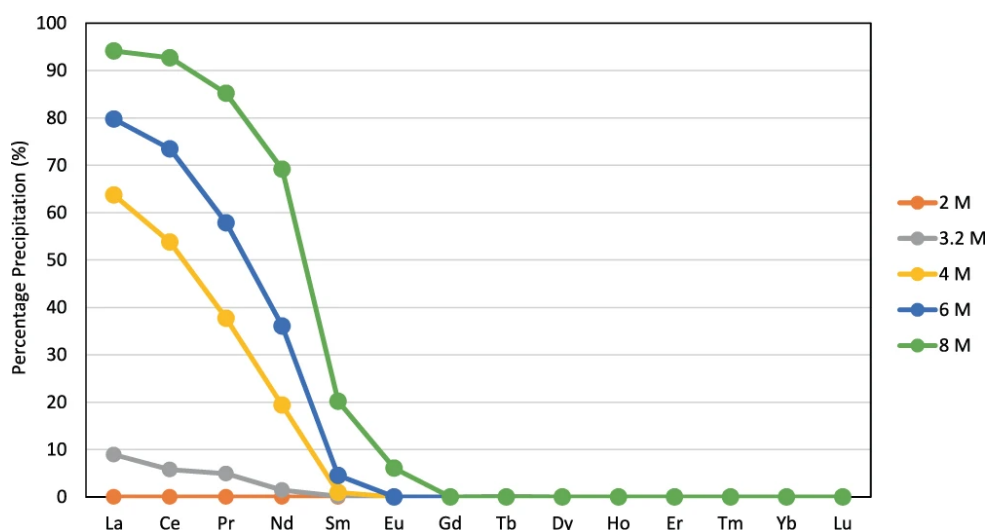
Supramolekyylit ovat rakenteita, jotka koostuvat useista molekyyleistä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa molekyylien välisten vuorovaikutusten avulla.<sup>59</sup> Supramolekyyliä voidaan muodostaa esimerkiksi kruunueettereiden avulla, kun ne sieppaavat liuksesta pieniä ioneja. Muutamilla muokkauksilla niitä on mahdollista käyttää myös harvinaisten maametallien talteenottoon.

Esimerkkinä supramolekulaarisesta lantanoidin sisältämästä rakenteesta on tripodaalisen amidoareenin kompleksi, jonka rakenne on nähtävillä alla olevassa kuvassa 14.<sup>60</sup> Ligandi **G1** on valmistettu 3,5,5-trimetyyliheksanoyylikloridista ja 1,3,5-tris(aminometyyli)-2,4,6-trietylibentseenistä tetrahydrofuraanin ja trietyyliamiinin liuoksessa. Reaktioaika on ollut 24 tuntia. Valmiissa kompleksissa (**G2**) kaksi ligandia vangitsee heksanitraattometallaatin väliinsä. Jokainen ligandin amidiryhmä on  $\frac{1}{2}$ -protonoitunut, mikä tasapainottaa kompleksin varauksen. Lopputuloksena syntyy polymeerinen rakenne, kun nämä vedyt voivat vetysitoutua vierekkäisten molekyylien happiatomeihin. Kuvassa 14 on esitettyä käytetyn ligandin sekä valmiin kompleksin rakenteet.



Kuva 14. Käytetyn ligandin rakenne **G1** (vas.) sekä syntyneen kompleksin rakenne **G2** (oik). O'Connell-Danes, J. G.; Ngwenya, B. T.; Morrison, C. A.; Love, J. B. Selective Separation of Light Rare-Earth Elements by Supramolecular Encapsulation and Precipitation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 4497. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Metallien talteenottoa on testattu liuottamalla metalleja lantaanista lutetiumiin (poislukien praseodyymi, scandium ja yttrium) erivahvuisiin typpihapon, veden ja tolueenin liuoksiin.<sup>60</sup> Liuosta on sen jälkeen sekoitettu 24 tunnin ajan. Systemin on havaittu suosivan erittäin vahvasti kevyempiä harvinaisia maametalleja, sillä europiumista eteenpäin mikään raskaampi metalli ei ole saostunut hapon konsentraatiosta riippumatta. Vahvin happoliuos on tuottanut parhaat tulokset, ja lantaanista saatiin talteen yli 90 %. Alla olevassa kuvassa 15 on esitettyä täydet tulokset.



Kuva 15. Eri metallien saostuminen erivahvuisilla typpihappoliuoksilla. O'Connell-Danes, J. G.; Ngwenya, B. T.; Morrison, C. A.; Love, J. B. Selective Separation of Light Rare-Earth Elements by Supramolecular Encapsulation and Precipitation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 4497. Julkaistu CC BY 4.0 lisenssin alla.

Kokeessa on tutkittu myös muutamien erilaisten olosuhteiden vaikutusta talteenotossa.<sup>60</sup> Erityisesti hapon konsentraation nostaminen vaikuttaa saostuneiden metallien määrään, mutta konsentraatiota ei kuitenkaan voi nostaa liian korkeaksi tolueenin nitrautumisen vuoksi. Myös orgaanisen faasin määrää tutkittiin. Orgaanisen liuottimen määrän ei ole tarvinnut olla kovinkaan suuri, mutta se on silti pakollinen reaktion tapahtumiseksi. Mikä tahansa orgaaninen liuotin ei myöskään kelpaa, sillä esimerkiksi kloroformia käytettäessä ligandi ei protonoidu. Metallit myös muodostavat suuremmin koordinoituneita nitraattometalliaatteja poolittomassa ympäristössä, jolloin selektiivisyys paranee.

Kuten neste-nesteuutossa, myös tässä prosessissa metalli on talteenoton jälkeen irrotettava **G1** ligandista.<sup>60</sup> Tämä voidaan tehdä esimerkiksi pesemällä kiinteä aines typpihapolla, ja sen jälkeen liuottamalla sakka proottisiin liuottimiin, kuten metanoliin, mikä saa häkkirakenteen hajoamaan.

Ligandin voi tämän jälkeen saada talteen lisäämällä liuokseen vettä, kunnes ligandi saostuu, ja tämän jälkeen jäljelle jää typpihapon ja metallien vesiliuos.

#### 4.9 Metalliorgaaniset verkkorakenteet

Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF) ovat uusi ja kasvava materiaalien ryhmä, jotka muodostuvat metalli-ioneista ja niitä yhdistävistä orgaanisista ligandeista.<sup>61–63</sup> Näissä verkkorakenteissa huomattavaa on, että ne ovat samaan aikaan huokoisia mutta kiinteitä.<sup>63</sup> Muodostuvat verkkorakenteet ovat jatkuvia ja säännöllisiä, ja voivat yhdisteestä riippuen olla joko yksi- kaksi- tai kolmiulotteisia. Metalliorgaanisia verkkorakenteita valmistetaan ja suunnitellaan retikulaarisen synteessin avulla, mikä tarkoittaa, että valmistetaan ensin rakennuspalikoiksi tarkoitukseen sopivia jäykkiä rakenteita, joiden ominaisuudet tulevat säilymään valmiissa verkkorakenteessa. Metalliorgaaniset verkkorakenteet eroavat tavallisista polymeereistä siten, että polymeereissä monomeerin ominaisuudet määrittävät myös polymeerin ominaisuudet, kun taas MOF:ien tapauksessa sen ominaisuudet määräytyvät ennemminkin sen mukaan, kuinka sen rakenneosat kiinnittyvät toisiinsa.

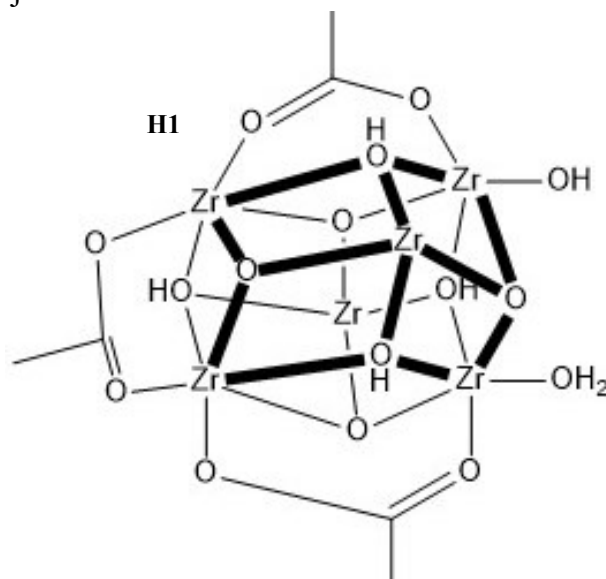
Harvinaisten maametallien talteenotossa metalliorgaanisia verkkorakenteita on tutkittu jo melko paljon.<sup>24</sup> Esimerkkejä näistä ovat muun muassa aiemmin mainittu Cr-MIL-101-pmida, sekä Cr-mil-101-cmpo, HKUST-1 ja ZIF-8, missä kirjainyhdistelmä viittaa löytöpaikkaan ja numerointi taas on jatkuva.<sup>24,64</sup> Metalliorgaaniset verkkorakenteet ovat tässä käyttötarkoituksessa mielenkiintoisia, sillä niiden ominaisuuksia voi muokata monella eri tavalla.<sup>24</sup> Rakenteeseen jäävien huokosten kokoa voidaan säädellä siten, että niihin sopii vain tietyn kokoinen metalli-ioni. Sen lisäksi rakenteen koordinoivia osia voidaan muokata, jotta vain tietyn hapetusasteen metallit tarttuvat rakenteeseen kiinni

##### 4.9.1 Ceriumin talteenotto MOF-801 – verkkorakenteella.

Esimerkiksi Yang ja kumppanit ovat kehittäneet verkkorakenteisiin perustuvan menetelmän ceriumin selektiiviseen talteenottoon.<sup>24</sup> Ceriumin talteenotossa on kätevinä hyödyntää ceriumin ominaisuutta hapettua +4-hapetusasteelle, jolloin se erottuu muiden harvinaisten maametallien joukosta selvästi. Aiemmin ceriumin eristämiseen on tarvittu paljon orgaanisia liuottimia, joten uuden tavan kehittäminen olisi erittäin tärkeää kustannusten ja ekologisten syiden vuoksi.

Eristämiseen käytetty MOF oli MOF-801 (**H1**) (kuvassa 16), ja eristys on onnistuttu tekemään vesifaasissa käyttäen liuottimena fumaarihappoa, joka on myrkytön ja hinnaltaan edullinen.<sup>24</sup>

Eristyksen on havaittu myös olevan erittäin selektiivinen, sillä ceriumin lisäksi tuotteeksi on saatu vain 0,03 % muita metalleja. Tutkijoiden mukaan suunniteltu prosessi on myös erittäin nopea, sillä sen voi suorittaa jopa kymmenessä minuutissa, ja vaatii vain 40 °C:n lämpötilan, minkä ansiosta prosessin energian kulutus pysyy alhaisena. Samalla menetelmällä onnistuttiin eristämään myös rautaa kuparin, nikkelin ja koboltin seasta.



Kuva 16. MOF-801:n (**H1**) rakenne viivakaavana.

Tutkijat eivät olleet ottaneet kantaa siihen, kuinka cerium irrotettiin metalliorganaisesta verkkorakenteesta ceriumin eristämisen jälkeen.<sup>24</sup> Myöskään rakenteen kierrätettävyyttä ei oltu tarkasteltu, joten tässä tekniikassa on selkeitä jatkotutkimusmahdollisuuksia.

#### 4.9.2 Harvinaisten maametallien talteenotto magnetismin avulla

Eräs mielenkiintoinen eristämistekniikka perustuu magneettisten metalliorganaisien verkkorakenteiden käyttöön.<sup>65</sup> Tällainen metalliorganainen verkkorakenne saadaan aikaan luomalla orgaaninen kuori magnetiittimineraalin ympärille. Tämä on erityisen kätevä MOF:n talteenoton kannalta, sillä ulkoinen magneettikenttä vetää magnetiittia puoleensa, ja sen avulla magnetiitti on helppo saada talteen liuoksesta, kun se on vanginnut itseensä metalleja. Tämä tekee käytetyistä MOF:sta hyvin kierrätettäviä.

Tutkijat ovat valinneet tutkimukseensa viisi harvinaista maametallia eristystä varten. MOF-rakenteita taas on valmistettu kaksi käyttämällä toiseen MIL-101-SO<sub>3</sub>-MOF:ia (**I1**) ja toiseen In-MOF:ia (**I2**).<sup>65</sup> MIL-101-SO<sub>3</sub> sisältää paljon anionisia sulfonihapporyhmiä, jotka voidaan deprotonoida, ja sen jälkeen metalli-ionit voivat koordinoitua näihin sulfonihapporyhmiin. In-MOF taas on mahdollista käsitellä dietyleenitriamiinilla, jolloin muodostuva DETA-In-MOF (**I3**) toimii kelatoivana ligandina



harvinaisille maametalleille. Molemmat käytetyistä yhdisteistä ovat pysyviä sekä ilmassa että vedessä, ja tämän lisäksi reaktio MOF:n ja metallien välillä oli erittäin nopea (n. 5 min).

Magnetiitti-MOF:ien valmistus on aloitettu rautatrikloridista, joka on käsitelty ensin etyleeniglykolilla, ja sen jälkeen natriumasetaatilla, jolloin rauta on saatu pelkistettyä magnetiitiksi lämmittämällä 200 °C:n lämpötilassa 18 tunnin ajan.<sup>65</sup> Saadut partikkelit on funktionalisoitu polystyreenisulfonaatilla, jotta metalliorganisen verkkorakenteen muodostuu partikkelien ympärille. Tästä syntyy magnetiitti-PSS, josta synteesiä jatkettiin eteenpäin

MIL-101-SO<sub>3</sub>:a (**I1**) on valmistettu magnetiitti-PSS:stä mononatrium 2-sulfotereftaalihapon, kromioksidin ja väkevän vetykloridihapon avulla.<sup>65</sup> Reaktioseos lämmitettiin 180 °C:n lämpötilaan ja sitä sekoitettiin kuuden päivän ajan. DETA-In-MOF:a (**I3**) on valmistettu magnetiitti-PSS:stä lisäämällä indiumnitraattia asetonitriilin ja dimetyyliformamidin seoksessa, jonka jälkeen reaktioseosta pidettiin ultraäänihauteessa puoli tuntia. Sitten seokseen lisättiin 4,5-imidatsolidikarboksyylihappoa, typpihappoa ja imidatsolia. Seos lämmitettiin 85 °C:n lämpötilaan ja sitä sekoitettiin 18 tuntia, minkä jälkeen lämpötilaa nostettiin 105 °C:n ja sekoitettiin 48 tuntia. Viimeisenä lisättiin dietyleenitriamiini sekoittamalla metanolissa lämmittämättä 24 tunnin ajan.

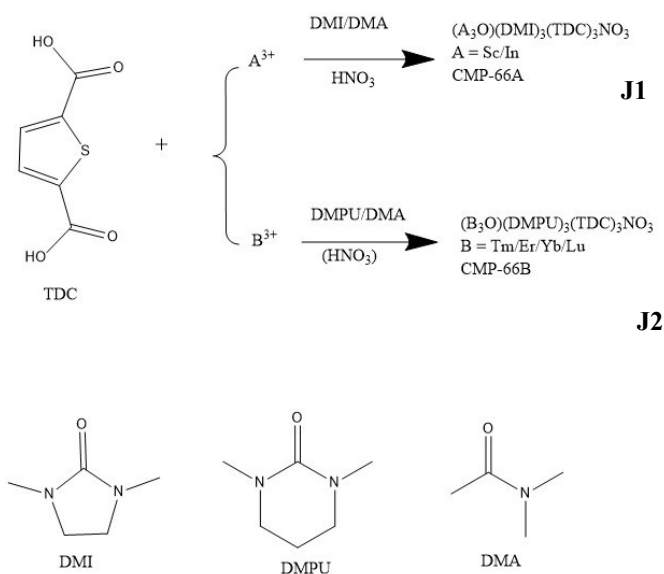
Yhdisteet poistavat vesiliuoksesta harvinaisia maametalreja jopa 99 %.<sup>65</sup> Ongelmana on kuitenkin, että ne eivät ole selektiivisiä tiettyjä harvinaisia maametalreja kohtaan, vaan poistavat kaiken saatavilla olevan. Suolavesiliuoksessa DETA-In-MOF (**I3**) on toiminut hyvin, mutta MIL-101-SO<sub>3</sub>:n (**I1**) erotuskyky pieneni huomattavasti.

#### 4.9.2 CPM-66 verkkorakenteen käyttö harvinaisten maametalien talteenotossa

Hieman selektiivisempi metalliorganisen verkkorakenteen vaihtoehto voisi olla esimerkiksi CPM-66, joka kuuluu M<sub>3</sub>O-trimeereihin.<sup>66</sup> Kyseessä on siis metallioksidi, joka toimii silloin, kun käytössä on kuudesta kohdasta koordinoituva metalli-ioni, mikä harvinaisten maametalien tapauksessa rajaa vaihtoehdot skandiumiin, erbiumiin, ytterbiumiin, tuliumiin ja lutetiumiin. CPM-66A (**J1**) ja CPM-66B (**J2**) valmistetaan yhdistelemällä erilaisia urean johdannaisia, ja niitä varioimalla voidaan vaikuttaa lopullisen verkkorakenteen selektiivisyyteen tarkemmin.

Verkkorakenteen synteesissä on käytetty lähtöaineena 2,5-tiofeenidikarboksyylihappoa.<sup>66</sup> Tähän on liitetty dimetyyliasetamia, ja sen lisäksi halutuista ominaisuuksista riippuen joko 1,3-dimetyyli-2-imidatsolidinonia (DMI) ja indiumnitraattia, tai N,N'-dimetyylipropyleeniureaa (DMPU). DMI:ä käyttämällä verkkorakenteeseen jäävät aukot ovat pienempiä, jolloin niihin sitoutuu ionisäteilään pienempi skandium. DMPU on suurempi, ja näin saadaan eristettyä suurempikokoiset ionit eli

erbium, ytterbium, lutetium ja tulium. Kuvassa 17 on esitetty käytetyt ureamolekyylit sekä verkkorakenteen synteesireitti.



Kuva 17. Käytetyt ureamolekyylit, sekä CPM-66A/B verkkorakenteiden synteesireitti.<sup>66</sup>

Tutkimuksessa on havaittu, että ligandit ja metallit ovat stabiileja vain kuvassa 17 esitettyinä yhdistelminä.<sup>66</sup> Jos ligandit vaihdettaisiin, verkkorakenteen sisältämät steeriset vuorovaikutukset muuttuisivat siten, että rakenne jäisi lopulta syntymättä.

CPM-66B:ä (**J2**) muodostamalla saatiin eristettyä metallit, joiden ionisäde on suurimmillaan 89 pikometriä.<sup>66</sup> Tutkijat uskovat, että tästä suurempiakin ioneja, yttriumia ja holmiumia, on mahdollista kiteyttää, kunhan sopivat ligandit löydetään. On myös huomattu, että synteesissä käytetyllä lämpötilalla on vaikutusta metallikompleksien syntymiseen. Suuremmat ionit vaativat korkeamman lämpötilan muodostaakseen komplekseja ligandien kanssa.

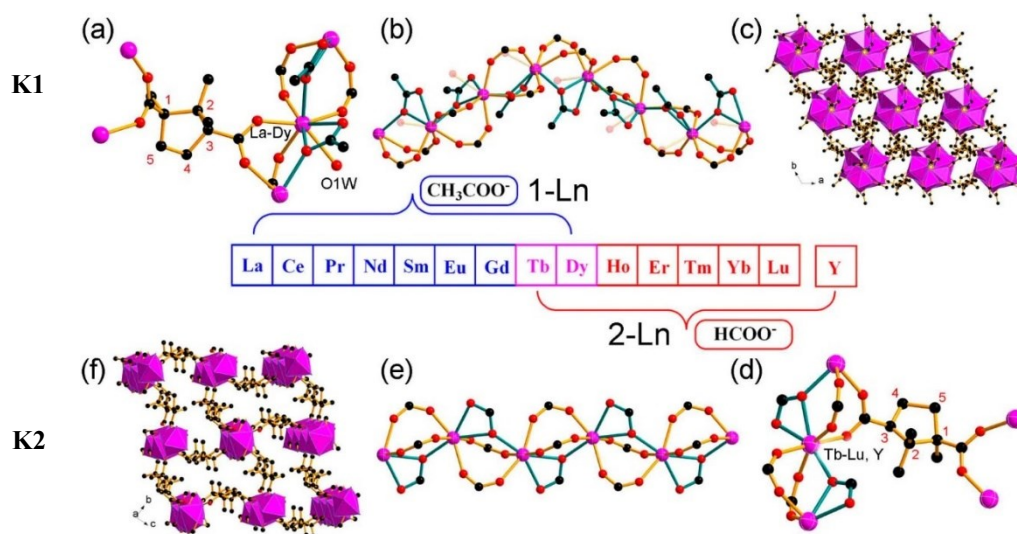
Eristyskokeissa CPM-66B muodostuu selkeästi parhaiten ytterbiumin kanssa.<sup>66</sup> Mikäli liuoksessa on ytterbiumin lisäksi kevyitä harvinaisia maametalleja, ytterbiumin erottuvuus on melkein 100 %. Raskaista harvinaisista maametalleista esimerkiksi terbium on saatu suodatettua pois 80 %:sti ja tulium 61 %:sti.

#### 4.9.3 D-kamforihappoon perustuvat metalliorganiset verkkorakenteet

Kamforaateista on myös onnistuttu valmistamaan lantanoideja erottelevia MOF-yhdisteitä.<sup>67</sup> Valmistukseen on käytetty d-kamforihappoa, sekä muurahaihappoa tai etikkahappoa. Kamforaattirakenteiden erotuskyky perustuu lantanoidi-ionien erilaisiin kokoihin. Käyttämällä etikkahappoa, on

saatu vangittua raskaita harvinaisia maametalleja, kun taas muurahaishappoa käyttämällä ligandit reagoivat herkemmin kevyisiin metalleihin.

Muodostuvat MOF-yhdisteet jakautuvat rakenteensa perusteella kahteen ryhmään, tyyppeihin **K1** ja **K2** niiden sisältämän metallin perusteella.<sup>67</sup> Rakenne **K1** muodostuu kevyistä harvinaisista maametalleista, eli tässä tapauksessa La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, sekä asetaatti-ioneista ja d-kamforihaposta, ja rakenne **K2** taas metalleista Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, sekä formiaatti-ioneista ja d-kamforihaposta. Ongelmallisiksi ioneiksi jäävät ainoastaan terbium ja dysprosium, sillä ne voivat muodostaa molemmat rakenteet. Rakenteen **K1** muodostaminen ei myöskään yrityksistä huolimatta onnistunut, mikäli metalli oli epäsopiva, kuten ei myöskään rakenteen **K2**, mikä kertoo menetelmän olevan melko vahvasti selektiivinen tiettyihin metalleihin. Esimerkiksi gadoliniumin ja terbiumin ionisäteet poikkeavat toisistaan vain 0,01 Å, mutta ne eivät silti voi muodostaa samanlaisia rakenteita tällä menetelmällä. On kuitenkin mahdollista, että kevyet harvinaiset maametallit päätyvät **K2** - rakenteeseen, mikäli kevyitä harvinaisia maametalleja on mukana liuoksessa, kun **K2** - rakennetta alkaa muodostua. Siepattavaan metalliin on kuitenkin mahdollista vaikuttaa suunnittelemalla synteesiolot siten, että jompikumpi rakenne on suotuisampi. Kuvassa 18 vertailtu rakenteita **K1** ja **K2**.

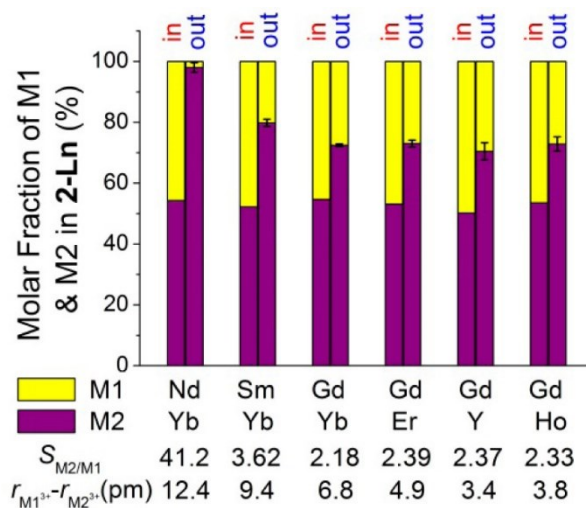


Kuva 18. d-kamforihaposta valmistetut metalliorganiset verkkorakenteet. a) Rakenteen **K1** koordinaatioympäristö. b) Epäorgaaninen ketju rakenteessa **K1**. c) Rakenteen **K1** 3D-runko d) Rakenteen **K2** koordinaatioympäristö. e) Epäorgaaninen ketju rakenteessa **K2**. f) Rakenteen **K2** 3d-runko. Uudelleenjulkaistu luvalla tekijältä Zhao, X.; Wong, M.; Mao, C.; Trieu, T. X.; Zhang, J.; Feng, P.; Bu, X. Size-Selective Crystallization of Homochiral Camphorate Metal–Organic Frameworks for Lanthanide Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (36), 12572–12575. Tekijänoikeus 2014 American Chemical Society.

Rakenteissa merkittävä ero on, että **K1** rakenteissa jokaiseen metalli-ioniin koordinoituu myös yksi vesimolekyyli, jolloin metalli on koordinoitunut kahdeksaan atomiin.<sup>67</sup> Rakenteessa **K2** metalli on sen sijaan koordinoitunut seitsemään atomiin. Eroavaisuus on aivan looginen, sillä rakenteessa **K1** on suurempi metalli, ja sen koordinaatiokehälle mahtuu enemmän atomeita. d-kamforihappo toimii siltaavana ligandina metalli-ionien välissä, kun taas formiaatti- ja asetaatti-ionit koordinoituvat yhteen metalliin monihampaisesti ja toiseen metalliin yksihampaisesti.

Nämä MOF-rakenteet on valmistettu lantanoidien nitraateista ja valituista ligandeista veden ja N’N-dimetyyliformamidin tai N’N-dimetyyliasetamidin kanssa.<sup>67</sup> N’N-dimetyyliformamidi ja N’N-dimetyyliasetamidi saattavat myös hajota itsestään asetaatti- ja formiaatti-ioneiksi, niitä on silti lisättävä reaktioon sen onnistumiseksi. Kompleksien sakkautuminen on kestänyt noin neljä tuntia, ja hyvän saannon varmistamiseksi tätä on jatkettu kuuden tunnin ajan.

Menetelmä ei siis ole läheskään täydellinen harvinaisten maametallien erotukseen, mutta sillä on joka tapauksessa mahdollista saada hyviäkin tuloksia.<sup>67</sup> Esimerkiksi ytterbiumin ja neodyymin erottaminen onnistuu jopa 98 %:n saannolla, kun muodostetaan MOF-rakenne asetaatti-ionin avulla ja metallien määrä lähtötilanteessa on yhtä suuri. Metallien erottaminen toisistaan olisi siis mahdollista, ainakin kun metalli-ionien kokoero on yli 12 pikometriä. Kun metallien ionisäteet lähestyvät toisiaan, selektiivisyys pienenee. Menetelmässä voisi kuitenkin olla potentiaalia hienostuneempien menetelmien perustaksi. Kuvassa 19 on muutamien metallien erottuvuuksia asetaatti-ionilla muodostetun rakenteen avulla.

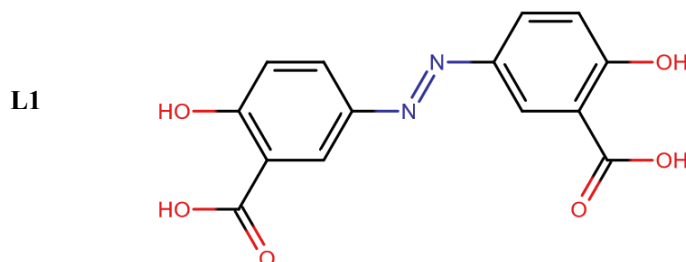


Kuva 19. Reaktioliuokseen jääneen metallin osuus, sekä saostuneen metallin osuus erilaisilla metalliyhdistelmillä. Uudelleenjulkaistu luvalla tekijältä Zhao, X.; Wong, M.; Mao, C.; Trieu, T. X.; Zhang, J.; Feng, P.; Bu, X. Size-Selective Crystallization of Homochiral Camphorate Metal–Organic Frameworks for Lanthanide Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (36), 12572–12575. Tekijänoikeus 2014 American Chemical Society.

Mikäli reaktioliuoksessa on läsnä kahta samaa rakennetyyppiä muodostavaa metallia, reaktio suosii verkkorakenteen muodostumisen suhteen hienoisesti pienempää metalli-iona.<sup>67</sup> Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että pienemmät metalli-ionit muodostavat pysyvämpiä komplekseja kamforihapon kanssa. Testatuista 16 metalliyhdistelmästä neljällä parilla saatiin erotusvakioksi yli 1,5, mikä vastaa noin 60 %–40 % jakaumaa muodostuneen rakenteen metallipitoisuudessa. Tällaisia erottuvuuksia saadaan esimerkiksi terbiumin ja ytterbiumin välille, tai ytterbiumin ja yttriumin välille.

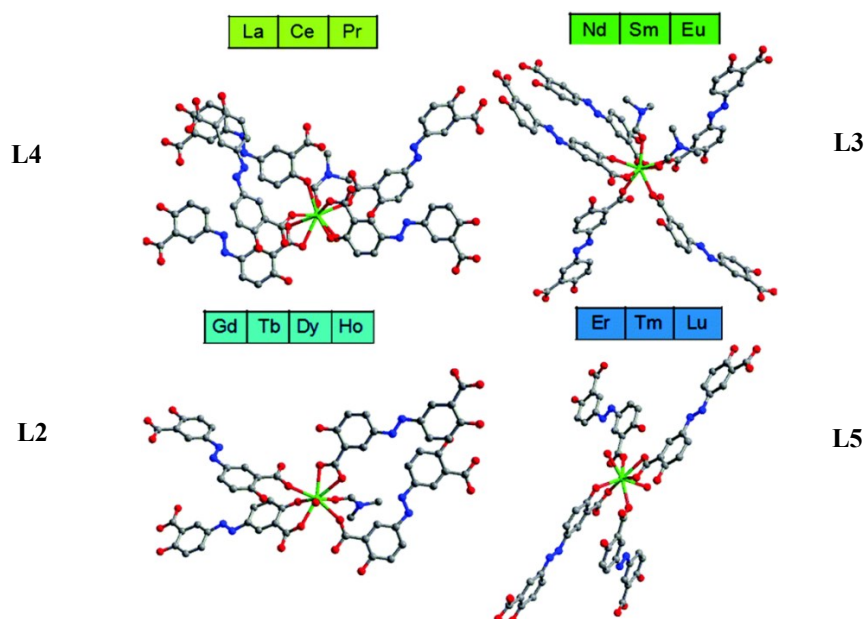
#### 4.9.4 Olsalasiiniin perustuvat metalliorganiset verkkorakenteet

Harvinaisten maametallien metalli-organisia verkkorakenteita voidaan valmistaa myös olsalasiinista.<sup>68</sup> Olsalasiinin (**L1**) rakenne, jonka kaikissa hydroksyyliyhmissä on vetyatomi on esitetty kuvassa 20. Olsalasiinia käytetään jo ennestään suoliston tulehdusten hoitamiseen, mutta se voi myös koordinoitua metalli-ioneihin. Metallikompleksien synteesissä on käytetty natriumolsalasiinia ja lantaaninitraattia. Reaktioaika on kuitenkin melko pitkä, sillä se kestää kolme päivää. Liuottimena käytettiin dimetyyliformiaatin ja veden liuosta.



Kuva 20. Olsalasiinimolekyylin rakenne

Reaktiossa on saatu neljän tyyppisiä metallikomplekseja (**L2-L5**) riippuen siitä, mitä metalleja reaktiossa käytettiin.<sup>68</sup> Kuvassa 21 on esitettyä, millaisia rakenteita eri metalliryhmät muodostavat näissä olosuhteissa.

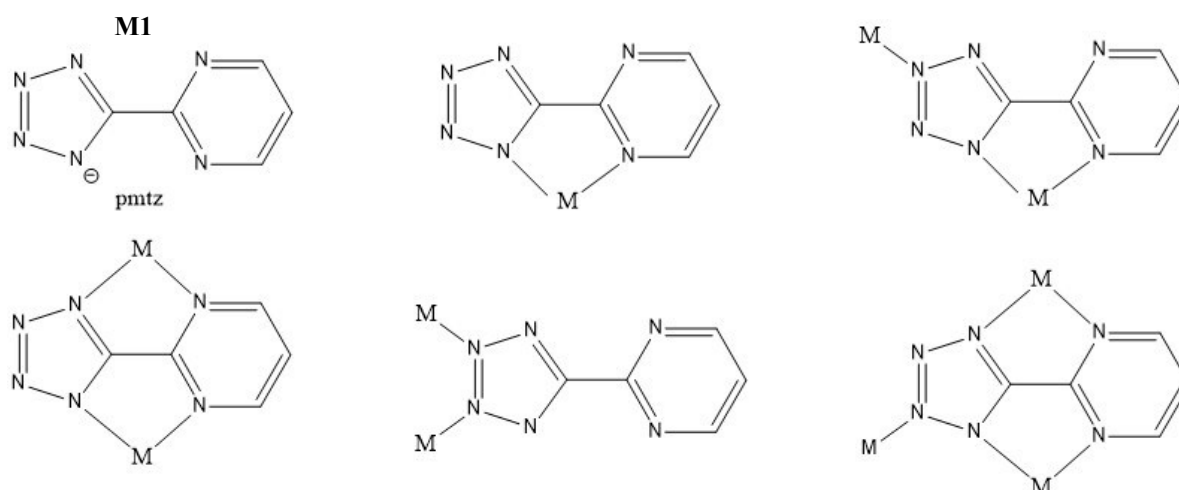


Kuva 21. Muodostuneiden kompleksien rakenteet. Gao, H. Y.; Peng, W. L.; Meng, P. P.; Feng, X. F.; Li, J. Q.; Wu, H. Q.; Yan, C. S.; Xiong, Y. Y.; Luo, F. RSC, Iso-Britannia ja Irlanti, 2017. Uudelleenjulkaistu RSC:n luvalla.

Kun **L1** ligandilla on yritetty muodostaa metalliorganisia verkkorakenteita useampaa metallia sisältävässä liuoksessa, on havaittu, että ligandi suosii kaikissa tapauksissa pienintä metallia.<sup>68</sup> Testattavaksi pareiksi on valittu lantaani-neodyymi, neodyymi-dysprosium ja dysprosium-tulium. Kaikissa pareissa jälkimmäisen metallin osuus korostui. Ligandia on testattu jopa neljää metallia sisältävässä liuoksessa (lantaani, neodyymi, dysprosium ja tulium), ja tutkijat väittävät saavuttaneensa peräti sadan prosentin selektiivisyyden tuliumia kohtaan.

#### 4.10 Tetratsolaatit

Lupaavia tuloksia harvinaisten maametallien erotuksesta on saatu myös tetratsolaatista johdettujen ligandien avulla.<sup>69</sup> Tetratsolaateilla on erittäin monipuolisia koordinaatiokemian ominaisuuksia ja ne ovat viime aikoina herättäneet paljon keskustelua. Niitä on myös mahdollista käyttää puhtaasti vesiliuoksessa, joten ne olisivat hyvin ympäristöystävällinen vaihtoehto esimerkiksi metallien talteenotossa. Tetratsolaatit sopivat harvinaisten maametallien talteenottoon erityisesti rakenteensa puolesta; esimerkiksi 5-(pyrimidyyli)tetratsolaatilla on yhteensä kuusi emäksistä typpiatomia, ja se voi niiden avulla kiinnittyä metalleihin useilla eri tavoilla. Tetratsolaattien aromaattisuudesta johtuen ne voivat myös tasapainottaa niissä olevan varauksen todella helposti.<sup>70</sup> Kuvassa 22 on esitetty kyseisen ligandin rakenne ja sen erilaisia tapoja sitoutua metalleihin.<sup>69</sup>



Kuva 22. Tetratsolaattiligandin (**M1**) rakenne, sekä metallin mahdolliset koordinaatiotavat.

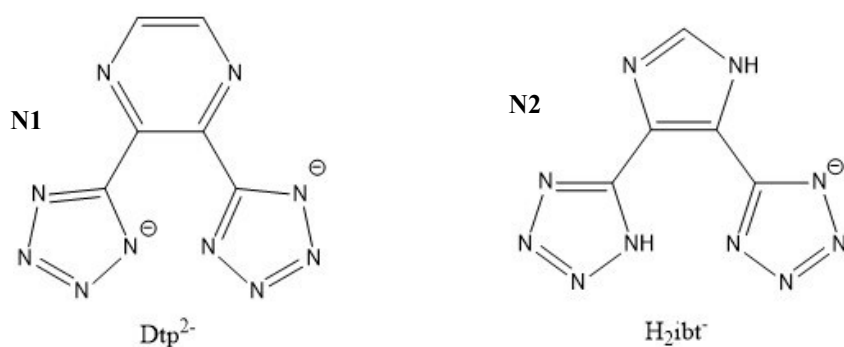
Ligandi **M1** on valmistettu 2-syanopyrimidiinistä liuottamalla se metanoliin ja lisäämällä joukkoon natriumatsidia hitaasti sekoittaen.<sup>69</sup> Tästä muodostuu kahden päivän aikana natrium 5-(pyrimidyl)tetratsolaatti monohydraatti noin 57 %:n saannolla.

**M1**:ä on kokeiltu ensin yhtä metallia sisältävissä liuoksissa, jolloin on saatu pääosin erittäin hyviä saantoja.<sup>69</sup> Erityisesti raskaampien harvinaisten maametallien kohdalla saannoiksi on saatu yli 95 %. Kevyempien metallien kohdalla saannot ovat jääneet alle 90 %:n prosenttiin, ja huonoimmaksi osoittautui lantaani 22 %:n saannolla.

Useampaa metallia sisältävissä liuoksissa on kokeiltu kolmea liuosta, joissa jokaisessa on ollut kaksi metallia.<sup>69</sup> La/Ce parin välille erottuvuutta ei ole saatu kovinkaan paljoa, ja saaduissa komplekseissa

ceriumia on ollut noin 55 % metallien määrästä. Neodyymin ja dysprosiumin välillä erottuvuus on ollut parempi, kun kompleksin metalleista vain 30 % oli dysprosiumia. Lantaanin ja lutetiumin välille erottuvuutta on saatu eniten, kompleksin muodostuminen on tapahtunut 90 %:n todennäköisyydellä lantaanin kanssa. Tällä tuloksella ei kuitenkaan kilpailla vielä neste-nesteuuton kanssa.

Tetratsolaattiligandeja on kuitenkin kehitetty tästä pidemmälle.<sup>70</sup> Kun tetratsolaattien väliin lisätään joko pyratsiini tai ylimääräinen tetratsolaatti, saadaan alla olevan kuvan 23 mukaiset rakenteet (**N1** ja **N2**), jotka saattaisivat soveltua erityisen hyvin dysprosiumin ja neodyymin erottamiseen.

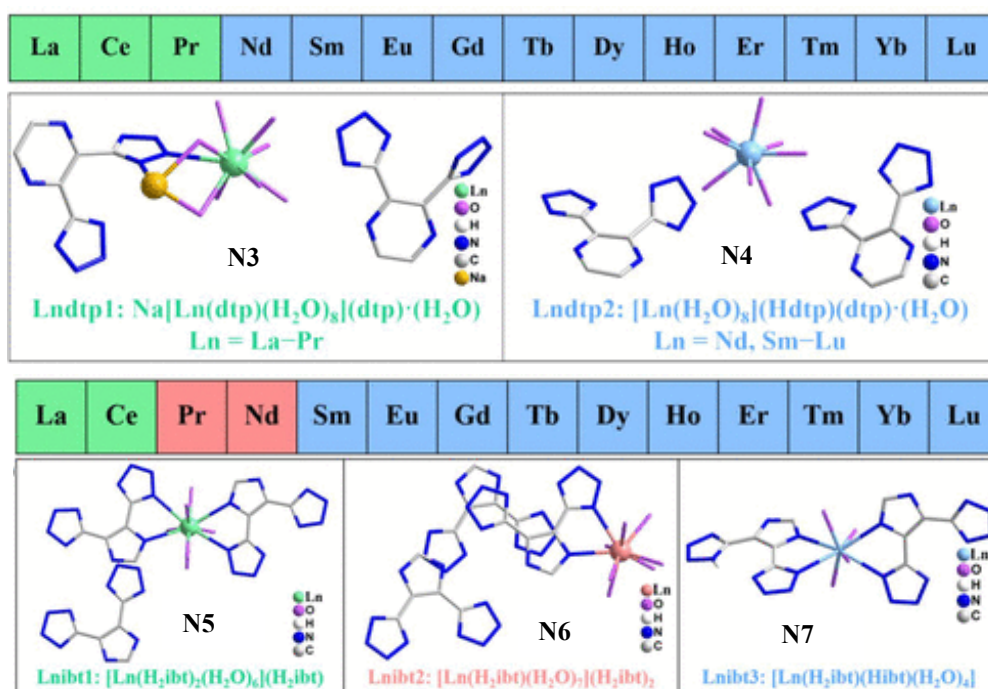


Kuva 23. dtp- (**N1**) ja ibt (**N2**) -ligandien rakenteet ionisina muotoina.

dtp-ligandin (**N1**) synteesi on aloitettu 2,3-pyratsiinidikarbonitriilin ja natriumatsidin liuotuksella veteen ja niiden kahden tunnin sekoituksella.<sup>70</sup> Liuokseen on lisätty sen jälkeen ensin natriumhydroksidia, jonka jälkeen on sekoitettu kuusi tuntia, ja sen jälkeen suolahappoa, jolloin valmis ligandi on saostunut neutraalissa muodossa. ibt-ligandi (**N2**) taas on valmistettu 4,5-disyanoimidatsolista, natriumatsidista ja trietyyliamiinihydrokloridista tolueenissa ja metanolissa kolmen päivän aikana. Liuokseen on lisätty sen jälkeen vahvaa emästä, ja sen jälkeen typpi- ja suolahappoa sakan muodostumiseen asti. Molemmissa reaktioissa saanto on ollut hyvä, yli 90 %.



ntp-ligandin (N1) reagoissa erilaisten lantanoidien kanssa se muodostaa kahdenlaisia metallikomplekseja (N3 ja N4).<sup>70</sup> Kun metallina on käytetty kevyttä lantanoidia, yksi ntp-ligandi on koordinoitunut kahdella typpiatomilla metalli-ioniin, ja sen lisäksi metallia ympäröi kahdeksan vesiatomia. Raskaampien metallien tapauksessa ntp-ligandi ei koordinoitu metalliin, mutta rakenteessa on kuitenkin samat molekyylit. ibt-ligandi (N2) sen sijaan muodostaa metalli-ionien koon mukaan kolmea erilaista kiderakennetta (N5-N7). Lantaanin ja ceriumin kohdalla ligandeja koordinoituu yhteen metalliin kaksi kappaletta kuuden vesiatomin lisäksi. Neodyymin ja praseodyymin komplekseissa koordinoituvia ligandeja sen sijaan on vain yksi. Raskaampien harvinaisten maametallien kanssa ligandeja on kaksi, mutta vesiatomeja vain neljä. Alla olevassa kuvassa 24 on esitettyä syntyneiden metallikompleksien kiderakenteet.



Kuva 24. Erilaiset metallikompleksit ntp- ja ibt-ligandeilla. Uudelleenjulkaistu luvalla tekijältä Bai, Z.; Scheibe, B.; Sperling, J. M.; Albrecht-Schönzart, T. E. Syntheses and Characterization of Tetrazolate-Based Lanthanide Compounds and Selective Crystallization Separation of Neodymium and Dysprosium. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (48), 19193–19202. Tekijänoikeus 2022 American Chemical Society.

Erilaisten metallien erotuskokeita on kokeiltu lantaanin ja lutetiumin, sekä neodyymin ja dysprosiumin avulla.<sup>70</sup> ntp-ligandilla (N1) neodyymin ja dysprosiumin erottaminen ei ole käytännössä onnistunut ollenkaan, metallien pitoisuudet syntyneissä komplekseissa ovat olleet aivan tasan. Lantaanin ja lutetiumin erottaminen on onnistunut hieman paremmin, sillä kompleksoituneesta metallista 70 % on ollut lutetiumia. ibt-ligandin (N2) avulla metallien erottaminen on sujunut sen

sijaan erittäin hyvin. Molemmilla metallipareilla raskaamman metallin osuus on ollut yli melkein 90 %. ibt-ligandin ja metallien välinen reaktio on lisäksi erittäin nopea, sillä reaktioaika synteesissä on ollut vain 20 sekuntia.

Tetratsolaattipohjaisissa ligandeissa on kuitenkin myös muutamia ongelmia.<sup>70</sup> Erityisesti ligandien valmistaminen on melko monimutkainen prosessi, ja se vaatii hyvin pitkiä reaktioaikoja. Ligandeja ei kuitenkaan tarvitse valmistaa aina uudelleen, sillä kun metalli on irrotettu ligandista, ligandi on mahdollista palauttaa alkutilaansa esimerkiksi laimean hapon avulla ja ligandit voidaan sen jälkeen käyttää uudelleen. Tetratsolaatit sisältävät myös luonnollisesti paljon typpeä, mikä tekee niistä hyvin korkeaenergisiä. Tutkijoiden mukaan ne ovat täysin stabiileja ja inerttejä, mutta tietyissä olosuhteissa yhdisteet saattavat hajota räjähdysmäisesti. Hajoamisreaktion seurauksena syntyy kuitenkin pääasiassa typpikaasua. Ligandien valmistuksessa tarvitaan myös natriumatsidia, joka on pieninäkin pitoisuuksina erittäin myrkyllistä.

#### 4.11 Fluoridit

Skandiumia voidaan saostaa bauksiittijätteestä myös ammoniumfluoridin ja vastaliuottimien avulla.<sup>71</sup> Tämä on tuotannon kannalta hyvä, sillä syntyvä triammoniumskandiumheksafluoridi voidaan kalsinoida myöhemmin skandiumtrifluoridiksi. Kalsinoinnin jälkeen tuote on valmis käytettäväksi esimerkiksi skandium-alumiinimetalliseoksen valmistuksessa.

Vastaliuotinsaostus perustuu siihen, että reaktioliuoksessa alun perin liukoisena olleet metallit saadaan saostumaan lisäämällä reaktioliuokseen runsaasti liuotinta, jossa haluttu tuote ei pysy liukoisena, mutta mahdolliset sivutuotteet pysyvät.<sup>71</sup> Skandiumfluoridien kohdalla vastaliuottimeksi käy esimerkiksi etanoli.

Skandiumin talteenotossa voidaan aloittaa esimerkiksi neste-nesteuuttomenetelmällä jo käsitellystä liuoksesta.<sup>71</sup> Tätä liuosta kutsutaan strippausliuokseksi, ja se sisältää uuton kohteena olleet metallit, sekä uuttoaineen. Uutossa syntyvästä strippausliuoksesta on poistunut suurin osa muista metalleista, mutta siinä on yleensä mukana ainakin rautaa, titaania ja noin 0,2 massaprosenttia skandiumia.

Skandiumin talteenotto on aloitettu lisäämällä strippausliuokseen 3 mol/L ammoniumfluoridia noin strippausliuoksen tilavuuden verran.<sup>71</sup> Tämä saa metallit irtoamaan neste-nesteuuton uuttokemikaalista. Tämän jälkeen liuokseen on lisätty absoluuttista etanolia vähän kerrallaan siten, että etanolia on lopulta noin puolitoistakertainen määrä alkuperäiseen liuokseen nähden. Reaktion annettiin olla käynnissä 72 tunnin ajan.

Reaktion saanto on ollut parhaimmillaan silloin, kun etanolin ja strippausliuoksen suhde on ollut noin 0,8, eikä etanolin lisääminen tämän jälkeen merkittävästi ole parantanut saantoa.<sup>71</sup> Reaktio on tehty huoneenlämmössä, mutta tutkijat arvelevat, että matalampi lämpötila parantaisi reaktion saantoa. Korkeimmillaan saannoksi on laskettu yli 98 %. Reaktiossa muodostuu kuitenkin melko pieniä kiteitä, joiden talteenotto saattaa olla vaikeaa. Kiteiden kokoon on myös mahdollista vaikuttaa liuoksen väkevyyden avulla. Laimeammassa liuoksessa kiteet kasvavat suuremmiksi.

Reaktiossa syntyvä tuote on ollut puhtaudeltaan yli 98 %.<sup>71</sup> Raudan määrä on pysynyt vakiona riippumatta etanolin määrästä, mutta titaania on saostunut enemmän, kun etanolin määrää on nostettu. Tuotteen puhtaus on perustunut kuitenkin tutkijoiden mukaan sille, että reaktioliuoksessa ei ole alunperinkään ollut kovin paljo epäpuhtauksia, ja että liuoksessa olleesta raudasta suurin osa on saostunut skandium kanssa. Titaani-ionien saostumista haittaa erityisesti se, että ne ovat melkein 15 pikometriä skandium-ioneja pienempiä. Titaani reagoi myös helposti hapen kanssa muodostaen titanyylisidoksia. Raudan ja skandiumin ionisäteet sen sijaan poikkeavat vain kymmenellä pikometrillä, joten  $\text{Fe}^{3+}$  -ionit voivat korvata skandium-ionit kiteissä.

Vastaliuotinsaostus vaatii usein huomattavia määriä vastaliuotinta saostuksen onnistumiseksi.<sup>71</sup> Liuottimet voidaan kuitenkin esimerkiksi tislata, jolloin se saadaan uudestaan talteen jatkokäyttöä varten. Vastaliuottimena on kokeiltu myös asetonia, metanolia ja isopropanolia.<sup>72</sup> Näistä asetoni havaittiin huonoimmaksi vaihtoehdoksi, ja syyksi epäiltiin sen kykenemättömyyttä muodostaa vetysidoksia vesimolekyylien kanssa.

## 5 Upcycling

Upcyclingissä on kyse jätteen kierrättämisestä siten, että jätteestä ei synny ensin uutta raaka-ainetta, vaan jäte käsitellään siten, että muodostuu arvoltaan korkeampaa ainetta.<sup>73</sup> Tämä säästää sekä aikaa että luonnonvaroja. Uskon, että upcyclingiä voisi mahdollisesti yhdistää harvinaisten maametallien talteenottoon esimerkiksi siten, että jätevirrasta voitaisiin selektiivisesti sakkauttaa tiettyjä metalleja, ja tästä voisi muodostua valmiita tuotteita. MOT-sanakirjan mukaan upcycling on ”poisheitettyjen tavaroiden tai materiaalien uusiokäyttämistä niin, että niiden arvo tai laatu nousee”.<sup>74</sup> Sanaa ei kuitenkaan vielä ole täydellisesti käännetty suomeksi. Vastaavaa toimintaa on kutsuttu myös uusiotuotannoksi.<sup>75</sup>

Erilaiset harvinaisten maametallien oksalaatit ovat herättäneet tutkijoiden kiinnostuksen käyttömahdollisuuksiensa vuoksi.<sup>76</sup> Esimerkiksi lantanoidioksalaateista on mahdollista muodostaa

metalliorgaaninen verkkorakenne, joka pystyy varastoimaan huokosiinsa strontiumia. Radiostrontiumia käytetään syöpien hoidossa ja termosähköisissä generaattoreissa, jolloin sitä vääjäämättä päätyy myös ympäristöön. Strontiumin radioaktiiviset isotoopit ovat erittäin liukoisia ja kulkeutuvat esimerkiksi vesistöistä helposti eliöihin, esimerkiksi ihmisten luustoon. Uskon, että strontiumia voitaisiin poistaa harvinaisten maametallien oksalaateilla, joita voitaisiin valmistaa esimerkiksi sakkauttamalla jätevesistä.

HSAB-teorian (Kovat ja pehmeät hapot ja emäkset) (hard and soft (Lewis) acids and bases) mukaan karboksyylihapojen ja harvinaisten maametallien muodostamat kompleksit ovat vedessä erittäin pysyviä.<sup>76</sup> Oksalaattien lisäksi rakenteeseen on lisättävä ohjaava kationi, kuten dimetyyliammonium. Ohjaava kationi liittyy muodostuvaan rakenteeseen ja ohjaa sitä muodostamaan esimerkiksi huokosia. Tämän jälkeen kationi poistuu rakenteesta.<sup>77</sup> Lantanoideina kokeiltiin yttriumia, neodyymiä, samariumia, europiumia, gadoliinia, erbumia, tuliumia ja ytterbiumia.<sup>76</sup>

Strontiumin poistamisen kannalta parhaaksi oksalaatiksi osoittautui europiumoksulaatti.<sup>76</sup> Se reagoi strontiumin kanssa jopa kolmessa minuutissa ja sen kapasiteetti strontiumia kohtaan oli 92 mg/g. Kun strontiumin alkukonsentraatio on 2,5 ppm, europiumoksulaatti poistaa yli 96 % strontiumista. Tapahtuvan reaktion todettiin olevan ioninvaihtoreaktio dimetyyliammoniumin ja strontiumin välillä.

Oksalaattien strontiumin varastointia tutkittiin pH-alueella 4,00–11,50, ja reaktio onnistui oikein hyvin.<sup>76</sup> Erityisesti pH:ssa 4,00–9,00 strontiumista poistui yli 80 %. Hyvin emäksisissäkin liuoksissa (pH 11,5) saatiin talteen melkein puolet strontiumista. Reaktio ei toiminut enää hyvin alhaisilla pH-alueilla (2,1–2,9), sillä silloin europiumoksulaatti alkoi kiteytyä.

Radioaktiivisten materiaalien kierrätyksessä on myös huolehdittava siitä, että syntyvä säteily ei pääse vahingoittamaan suodattavaa ainetta.<sup>76</sup> Europiumoksulaattia säteilytettiin 100 kGy:n ja 200 kGy:n annokset  $\gamma$  -säteilyä, ja havaittiin, että sen rakenne pysyi muuttumattomana, ja strontiuminsuodatuskyvyn havaittiin heikenneen vain puoli prosenttiyksikköä.

Europiumoksulaatti ei myöskään reagoi kalium-, natrium-, cesium-, magnesium-, tai kalsium-ioneihin.<sup>76</sup> Näitä ioneja on usein läsnä radioaktiivisissa jätevesissä, ja ne eivät saisi häiritä talteenottoa. Europiumoksulaatti esimerkiksi sitoi itseensä 84 %:ia strontiumista, kun natriumin ja strontiumin suhde oli 642:1. Kalsium hankaloitti reaktion toteutumista eniten.

Harvinaisten maametallien karbonaateille on myös löydetty käyttötarkoituksia ainakin fotokatalyyssissä.<sup>78</sup> Harvinaiset maametallit toimivat tässä erityisen hyvin niiden 4f-elektronien ansiosta. Esimerkiksi lutetiumkarbonaattia on tutkittu fotokatalyyttinä metyylioranssin hajottamiseen

vesiliuoksista.<sup>79</sup> Karbonaatin voi myös muuttaa oksidiksi kalsinoimalla, jolloin saadaan lutetiumoksidia, jota on tutkittu samassa tarkoituksessa. Metyylioranssilla on havaittu olevan mutageenisia ja syöpää aiheuttavia ominaisuuksia, joten sen poistaminen vesistöistä olisi hyödyllistä.<sup>80</sup> Lutetiumoksidin ja ceriumoksidin seosta on tämän lisäksi tutkittu myös ibuprofeinin hajoamisen katalysoinnissa.<sup>78</sup> Ibuprofeini on erityisen ongelmallinen luonnossa, sillä se on suunniteltu toimimaan biologisissa prosesseissa.

Metyylioranssikokeessa havaittiin, että molemmat lutetiumoksidi ja lutetiumkarbonaatti toimivat erittäin hyvin.<sup>79</sup> Reaktioajan ollessa 50 minuuttia liuksesta saatiin poistettua  $\geq 98$  % metyylioranssista molemmilla reagensseilla. Reaktio tarvitsee toimiakseen lisäksi UV-valoa.

Ibuprofeinin hajottaminen oli hieman vaikeampaa.<sup>78</sup> Reaktiota on lämmitettävä mielellään jopa 80 °C asteeseen reaktion nopeuttamiseksi, ja tämän lisäksi pH olisi hyvä säätää happamaksi, sillä ibuprofeini on silloin happomuodossaan. Lutetium- ja ceriumoksidien seokset osoittautuivat kuitenkin melko tehokkaiksi, sillä ne onnistuivat hajottamaan yli 90 % ibuprofeinista reaktioajan ollessa kaksi tuntia.

## 6 Tripodaalisen amiinin synteesi ja käyttö metallien talteenotossa

### 6.1 Työn tarkoitus

Tutkielman kokeellisessa osassa oli tarkoituksena valmistaa ligandi, jonka avulla voisi ottaa harvinaisia maametalleja talteen esimerkiksi teollisuuden jätevirroista, ja sen lisäksi tutkia, voisiko tällä ligandilla muodostettuja metallikomplekseja käyttää sensorimateriaaleina. Tällöin metallikompleksi reagoisi esimerkiksi paineeseen tai lämpötilaan ja tämä reaktio voitaisiin nähdä optisesti. Ligandiksi valittiin kolmikätinen, fluorattu amiini, sillä samankaltaisia amiineja on jo aiemmin tutkittu harvinaisten maametallien talteenotossa.<sup>38</sup> Amiinin deprotonoinnin jälkeen se voisi koordinoitua metalleihin typpi-atomiensa avulla.

Tutkimuksessa oli tarkoitus soveltaa upcycling-ajatusta, eli pyritään luomaan materiaali, joka ottaa metallin talteen jätteestä, ja sen lisäksi muodostaa samalla toiminnallisen tuotteen. Tämä olisi tehokkaampaa kuin metallin talteenoton ja tuotteen valmistaminen tuotannon erillisissä vaiheissa.

### 6.2 Laitteet ja reagenssit

Työssä käytettiin vain kaupallisesti saatavilla olevia reagensseja, ja ne ovat lueteltuna taulukossa 3. Analyysihin käytettiin pääasiassa NMR-mittauksia, jotka tehtiin Bruker Avance III HD 300-spektrometriä käyttäen ja tämän lisäksi saatujen kiteisten tuotteiden kiinteätilan rakenne selvitettiin käyttämällä Rigakun XtaLAB Synergy-R-yksikideröntgendiffraktometriä. Ligandin puhtauden tarkistamiseksi tehtiin myös massa-analyysi käyttäen Agilent 6560 ion mobility Q-TOF LC/MS-massaspektrometriä. Näiden lisäksi kiinteitä tuotteita analysoitiin IR-mittauksilla käyttämällä Bruker Alpha FTIR-laitetta ATR-moduulilla.

Taulukko 3. Reaktioissa käytetyt reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	M (g/Mol)
2-propanoli	VWR	>98	60,1
2-propanoni	VWR	>99	58,09
Asetonitriili	Fisher	99,8	41
Bentseeni	TCI	>99,5	78,1
Dietyylieetteri	VWR	>99,7	74,12
Dikloorimetaani	VWR	>99,8	84,93
Dimetyyliformamidi	VWR	>95	73,1
Dimetyylisulfoksidi	VWR	>99,9	78,14
Etanoli	Altia	99,5	46,07
Gadoliniumnitraatti heksahydraatti	Aldrich	99,9	451,36
Heksaani	Honeywell	≥97	86,18
Kaliumhydroksidi	VWR	85	56,11
Kaliumkarbonaatti	VWR	99	138,21
Kloroformi	VWR	99,0–99,4	119,38
Lantaanikloridi heptahydraatti	Fisher	99,9	371,37
Lutetiumnitraatti heksahydraatti	Abcr	99,9	469,07
Metanoli	J. T. Baker	99,8	32,04
Natriumboorihydridi	Aldrich	98	37,83
Natriumsulfaatti	Fisher	≥99	142,04
Neodyyminitraatti heksahydraatti	Aldrich	99,9	438,35
Pentafluorobentsaldehydi	Fluorochem	98	196,07
Suolahappo (≥ 37)	Honeywell		36,46
Tolueeni	Prolabo	99,5	92,14
Trietyyliamiini	Abcr	99	101,19
Tris(2-aminoetyyli)amiini	Acros Organics	96	146,24
Yttriumkloridi	Strem	99,9	195,26
Yttriumnitraatti heksahydraatti	Merck	99	383,01

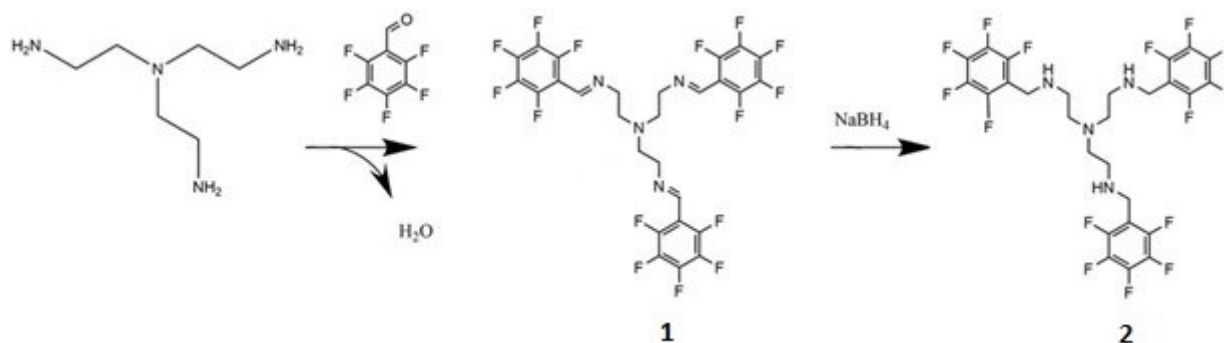
Pentafluorobentsaldehydiä säilytettiin jääkaapissa, yttriumnitraattia taas inertissä atmosfäärissä. Muita reagensseja pidettiin huoneenlämmössä.

## 6.3 Yleiset reaktiokuvaukset

### 6.3.1 Ligandin synteesi

Ligandin synteesi suoritettiin aiemmassa kirjallisuudessa raportoitujen ohjeiden<sup>81,82</sup> mukaisesti valmistamalla ensin tripodaalinen imiini tris(2-((E)-(pentafluorobentsylideeniamino)etyyli)amiinin (**1**). Tästä valmistettiin pelkistämällä varsinainen haluttu ligandi (tris[[(pentafluorobentsyyli)amino]etyyli]amiini) (**2**).

Yhdiste **1** valmistettiin tris(2-aminoetyyli)-amiinin ja pentafluorobentsaldehydin välisellä kondensaatioreaktiolla kuvan 25 reaktioyhtälön mukaisesti. Molemmat lähtöaineet oli liuotettu reaktiota varten metanoliin ja ne yhdistettiin pipetoimalla. Reaktiossa syntyi halutun tuotteen lisäksi valkoinen sakka, makrosyklinen yhdiste **3** (kuva 28), joka erotettiin suodattamalla. Haluttu tuote oli ruskeaa, viskoosia nestettä joka tunnistettiin <sup>1</sup>H- ja <sup>19</sup>F- NMR-mittauksilla. Saadut spektrit ovat liitteinä 1 ja 2.



Kuva 25. Tuotteiden **1** ja **2** valmistukseen käytetyt reaktiot

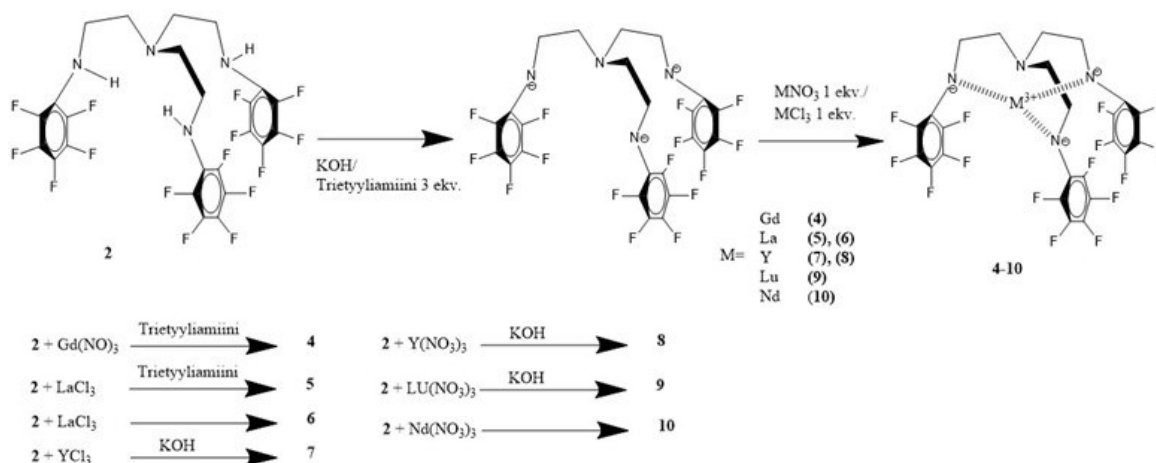
Tuotteen **1** synteessin onnistuttua se liuotettiin etanoliin ja siitä valmistettiin (tris[[(pentafluorobentsyyli)amino]etyyli]amiini) (**2**) lisäämällä liuokseen natriumboorihydridiä, jotta imiini pelkistyy amiiniksi. Reaktion loputtua liuokseen lisättiin vettä ylimääräisen natriumboorihydridin loppuun kuluttamiseksi. Tämän jälkeen tuotetta pestiin ensin eetterillä ja sitten suolahapon vesiliuoksella. Hapan liuos tehtiin emäksiseksi kaliumkarbonaatilla, ja lopullinen tuote eristettiin eetterin avulla. Eetteriliuos kuivattiin vedestä natriumsulfaatilla. Tuote **2** oli kuivuttuaan keltaista vahamaista massaa. Sen puhtaus varmistettiin <sup>1</sup>H ja <sup>19</sup>F NMR-mittauksilla, massaspektrometrillä mittauksella, sekä IR-mittauksella. Saadut spektrit ovat liitteinä 3, 4, 5 ja 6.

### 6.3.2 Metallikompleksien valmistus

Metallikompleksien valmistamiseen käytettiin kahta reaktioreittiä. Ensimmäisessä reitissä suoritettiin ligandin deprotonointi kaliumhydroksidillä tai trietyyliamiinilla ennen metallin lisäystä, ja

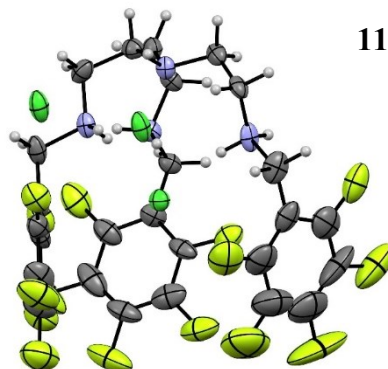


jälkimmäisessä metalli lisättiin ennen deprotonointia. Liuottimena käytettiin joka kerta metanolia. Metalleina käytettiin gadoliniumia, lantaania, lutetiumia, yttriumia ja neodyymia. Saadut kiinteät jauheet eristettiin suodattamalla, ja karakterisoitiin IR-mittauksella. Spektrit ovat liitteinä 16–22. Muita analyysejä, kuten NMR-mittausta tai yksikideröntgenmittausta, ei onnistuttu tekemään, kun tuotteelle ei löydetty sellaista liuotinta, johon se olisi merkittävästi liuennut. Liuottimiksi kokeiltiin heksaania, tolueenia, bentseeniä, dietyylieetteriä, kloroformia, dikloorimetaania, metanolia, etanolia, asetonia, isopropyylialkoholia, asetonitriiliä, dimetyylisulfoksidia, dimetyyliformamidia ja vettä. Kuvassa 26 on metallikompleksien valmistuksen yleinen menetelmä.



Kuva 26. Metallikompleksien valmistukseen käytetty synteessimetelmä.

Metallikomplekseista ei onnistuttu saamaan kiderakennetta, mutta **2**:n todettiin varmasti tarttuneen kiinni kloridianioniin. Tästä muodostui jo aiemmin kirjallisuudessa<sup>83</sup> tunnettu suola (**11**). Havaittiin, että tässä yhdisteessä typpiatomit ovat protonoituneet, ja tämä saattaa olla seurausta siitä, että ligandin amiiniryhmät nappaavat protoneita liuottimena toimivilta metanolimolekyyleiltä. Määritetty kiderakenne on alla olevassa kuvassa 27.

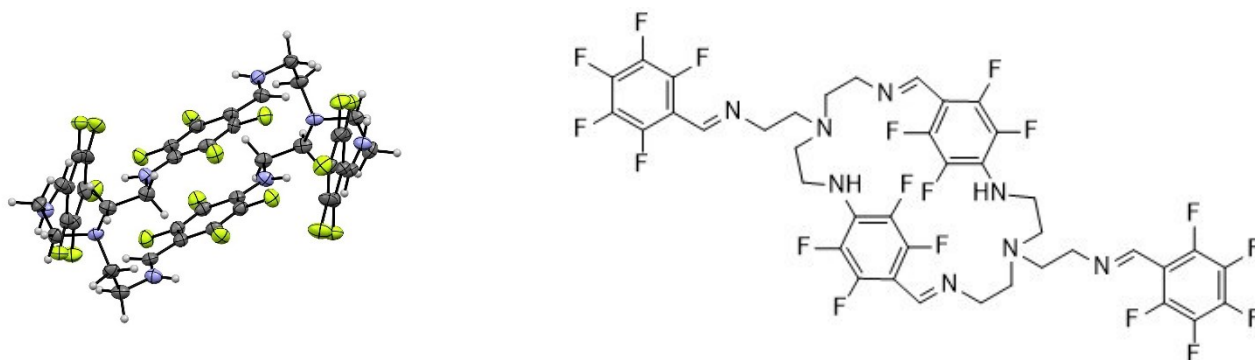


Kuva 27. Aiemmin tunnettu rakenne yhdisteestä **11** (CSD<sup>84</sup>: LIHNEW<sup>83</sup>).

Kiteestä mitattuja parametrejä on taulukoituna liitteeseen 7. Samassa taulukossa on myös kaikkien muiden tutkimuksessa mitattujen kiteiden parametrit.

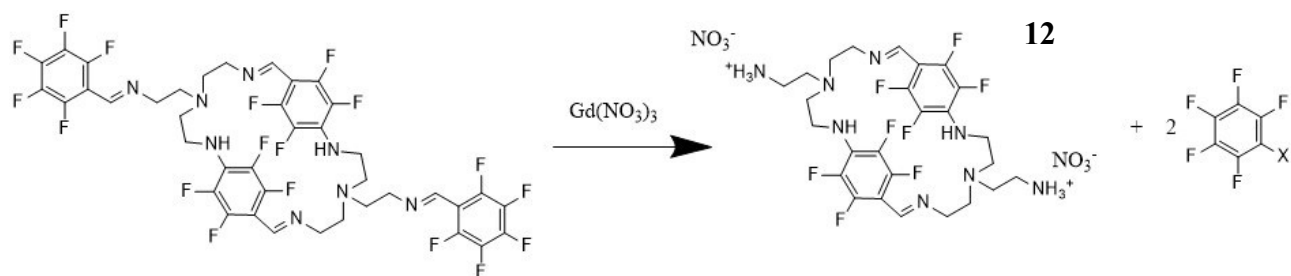
### 6.3.3 Sivutuotteet

Reaktioissa syntyi useita sivutuotteita. Tuotteen **1** synteesissä syntyi valkoinen sakka, josta onnistuttiin myös saamaan kiderakenne, ja se mitattiin yksikideröntgenmittauksella. Tästä saatiin selville ensimmäinen sivutuote, makrosyklinen yhdiste **3**. Yhdisteen rakenne on esitettyä alla olevassa kuvassa 28. Yhdisteestä mitattiin  $^1\text{H}$  ja  $^{19}\text{F}$  NMR-mittaukset, joista saadut spektrit ovat liitteinä 8 ja 9, sekä massaspektri ja IR-spektri, jotka ovat liitteinä 10 ja 11.

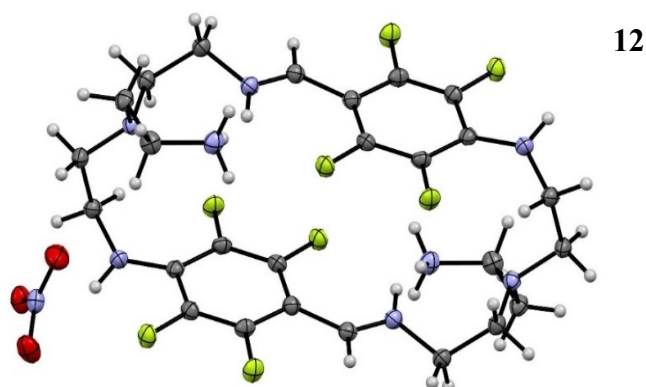


Kuva 28. Yhdisteen **3** kiderakenne (vas.) ja viivakaava (oik.)

Myös tätä sivutuotetta yritettiin käyttää metallien talteenottoon. Gadoliniumnitraatin ja yhdisteen **3** reaktiossa havaittiin, että metallin läsnäollessa rakenne hajoaa ainakin osittain siten, että ketjujen päissä olevat bentsyylirengaat irtoavat. Reaktion lopputuotteita analysoitaessa löydettiin kiteitä, jotka onnistuttiin tunnistamaan gadoliniumnitraatiksi, joten se todennäköisesti vain katalysoi reaktiota jotenkin. Reaktiossa (kuva 29) muodostuneesta yhdisteestä **12** onnistuttiin myös mittaamaan kiderakenne, joka on kuvassa 30, sekä IR-spektri, joka on liitteenä 12.

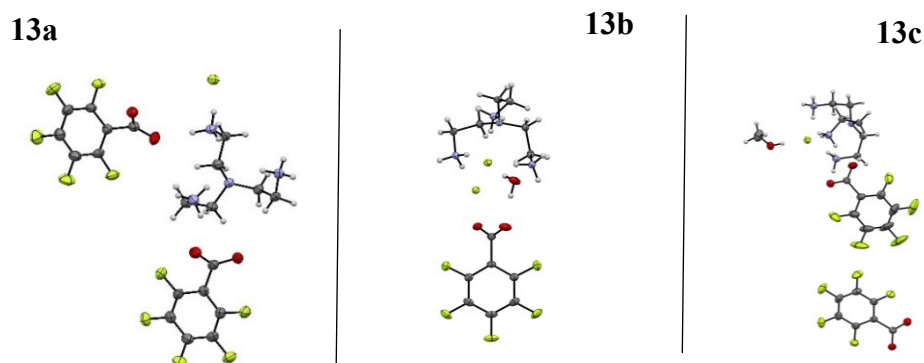


Kuva 29. Yhdisteen **3** hajoaminen. X = tuntematon ryhmä.



Kuva 30. Yhdisteen **12** kiderakenne.

Tämän lisäksi yhdisteen **1** synteesissä havaittiin pentafluorobentsaldehydin hapettunut muoto, pentafluorobentsoehappo, jonka fluoridisuoloista saatiin useita erilaisia kiderakenteita. Näistä tunnistettiin ainakin tris(2-ammoniumetylene)amiini dipentafluorobentsoaatti kloridi ja tris(2-ammoniumetylene)amiini monopentafluorobentsoaatti dikloridi, jotka ovat alla olevassa kuvassa 31. Fluoridisuoloista mitattiin myös  $^1\text{H}$  ja  $^{19}\text{F}$  NMR-mittaukset, sekä IR-spektri, jotka löytyvät liitteistä 13, 14 ja 15.



Kuva 31. Yhdisteen **13** kiderakenne ilman liuotinta (vas.), veden kanssa (keskellä), ja metanolissa (oik.).

Nämä suolat olivat melko voimakkaan hajuisia. Tästä syystä ne suljettiin kannelliseen astiaan.

## 7 Työn ja tulosten tarkastelu

Ligandin synteesin voitiin todeta onnistuneen tutkimalla mitattuja NMR-spektrejä. Näiden spektrien analysointi on nähtävillä seuraavassa kappaleessa. Ligandin puhdistaminen oli melko hankalaa, sillä siihen sekoittui useita sivutuotteita, joiden liukoisuusominaisuudet vaihtelivat jonkin verran keskenään.

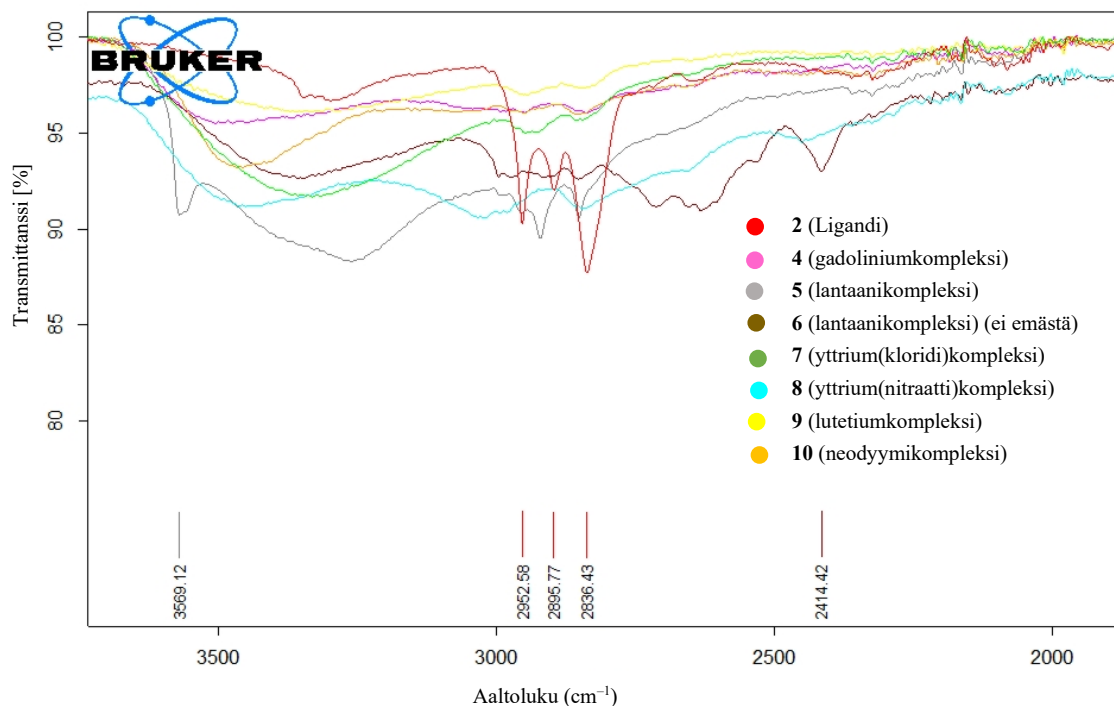
Ligandin synteesin saantoprosentti jäi melko heikoksi, mikä oli aivan oletettavaa kun ottaa huomioon että sivutuotteita muodostui peräti kaksi erilaista. Ligandi oli puhtaudeltaan kuitenkin melko hyvää, kuten NMR spektreistä voi nähdä.

Metallikompleksien analysoinnin kannalta huomattavaksi ongelmaksi kuitenkin muodostui siepattujen ionien tunnistaminen. Tehtyjen mittausten perusteella ei voida varmaksi sanoa, mitä ligandiin tarttui. Röntgenmittauksen perusteella voitiin vahvistaa, että yhdisteen **5** synteesiyritys johti kloridi-ioneja sisältävään suolaan **11**, ja sen lisäksi nitraatti-ioneja sisältäneet synteesiyritykset näyttivät IR-mittauksissa hyvin yhtenäisiltä, mikä voisi viitata siihen, että rakenteeseen on tarttunut nitraattia. Kompleksit ovat kuitenkin keskenään erivärisiä, mikä viittaisi metalli-ionien läsnäoloon komplekseissa. Taulukkoon 4 on listattu yhdisteen **2** IR-spektrin signaalit.

Taulukko 4. Yhdisteen **2** IR-spektrin signaalit<sup>85-87</sup>.

Signaali (cm <sup>-1</sup> )	Tulkinta
3325	N-H venytys
2953	Metyleeni C-H venytys
2896	Metyleeni C-H venytys
2836	Metyleeni C-H venytys
1655	Bentseenirenkaan C = C värähdys
1498	Bentseenirenkaan puolirenkaan jännitys
1358	Tertiäärisen amiinin epäsymmetrinen venytys
1337	Tertiäärisen amiinin epäsymmetrinen venytys
1298	Metyleenin symmetrinen taivutus pystysuunnassa/kierto
1214	Sekundäärisen amiinin venytys
1110	C-F sidoksen venytys
995	Renkaan vääntyminen
937	C-C venytys
851	Renkaan symmetrinen venytys
771	CH <sub>2</sub> -keinunta + N-H symmetrinen taivutus pystysuunnassa

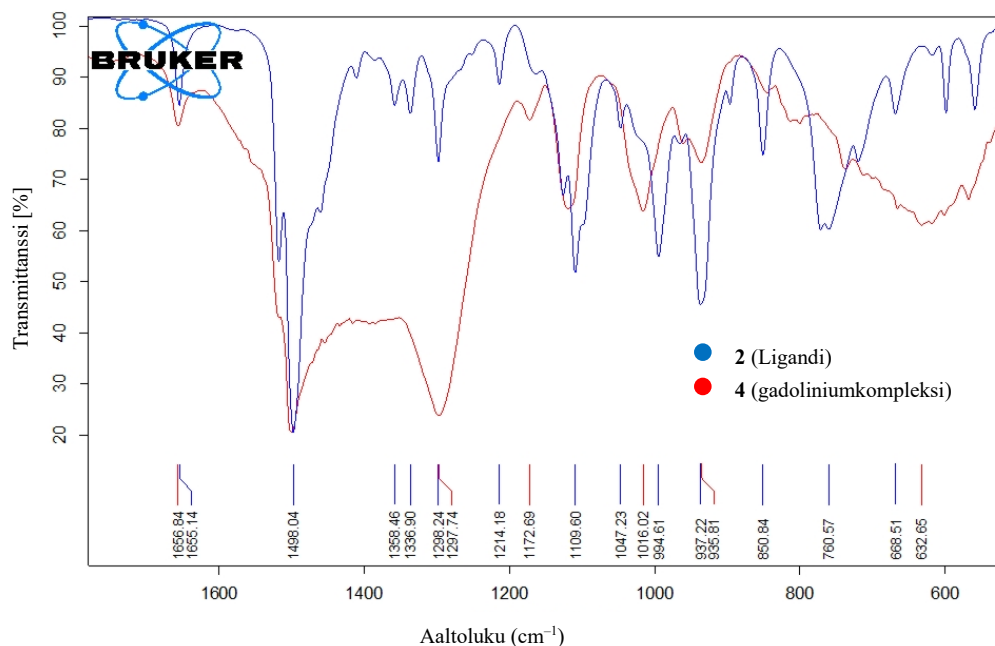
Kuvan 32 spektristä nähdään, että aaltolukualueelle 3500–2000 cm<sup>-1</sup> ei ole löydettävissä kovinkaan monia selkeitä signaaleja. Ligandissa tällä alueella havaitaan selviä metyleeniryhmistä johtuvia värähdyksiä, mutta nämä ovat ilmeisesti peittyneet metallikompleksien spektreissä. Signaalit alueella 3500–2000 cm<sup>-1</sup> ovat saattaneet peittyä metallikompleksien spektreissä esimerkiksi siksi, että reaktion aikana syntyneisiin komplekseihin on voinut vetysitoutua hydroksyyliiryhmiä. Näin on voinut käydä erityisesti niissä komplekseissa, joiden valmistamisessa on käytetty kaliumhydroksidia. Vaihtoehtoisesti komplekseihin on voinut vetysitoutua metanolia, joka myös aiheuttaa leveän signaalin noin 3000 cm<sup>-1</sup> aaltoluvulla. Myös N-H protonien venytysvärähdys ilmenee tällä aaltolukualueella. Sitä ei ainakaan suoraan voida erottaa mitatuista spektreistä, joten deprotonointi on tämän havainnon perusteella onnistunut.



Kuva 32. Mitattujen kompleksien IR-spektrit aaltolukualueella 3500–2000 cm<sup>-1</sup>. Värien selitykset: **2** (punainen), **4** (vaaleanpunainen), **5** (harmaa), **6** (ruskea), **7** (vihreä), **8** (syaani), **9** (keltainen), **10** (oranssi).

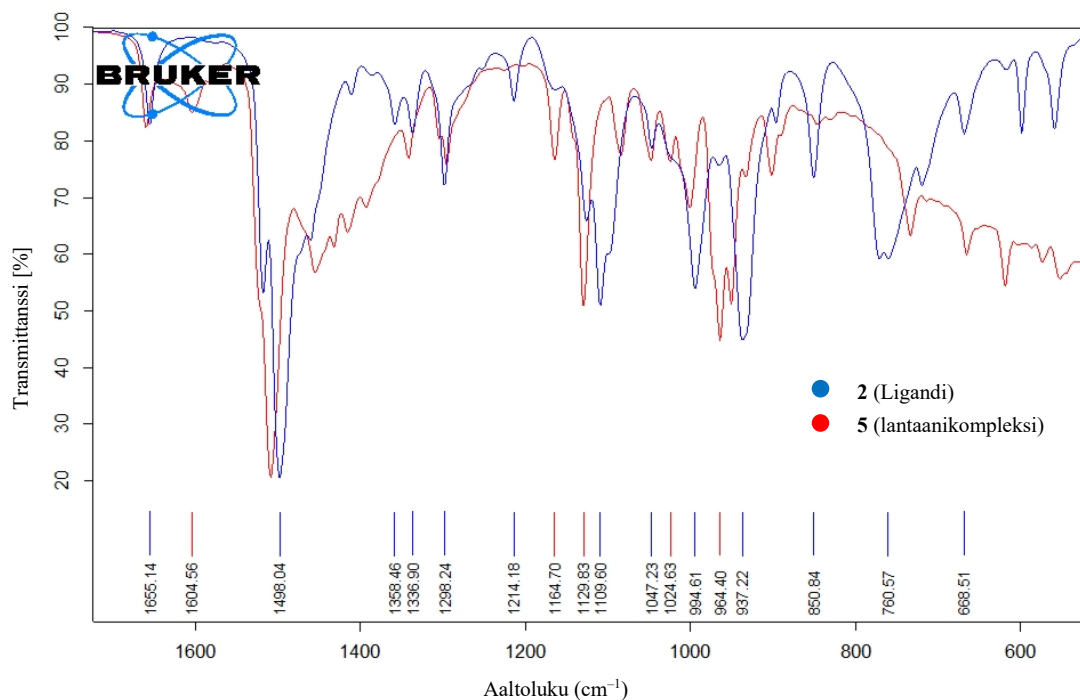
Kuvissa 33–39 on vertailtu gadolinium-, lantaani-, yttrium-, lutetium- ja neodyymikompleksien IR-spektrejä yhdisteen **2** IR-spektreihin alueella 1600–600 cm<sup>-1</sup>. Metallikompleksien spektrit on mitattu suoraan reaktioseoksesta saaduista kiinteistä tuotteista, eikä niitä puhdistettu ennen mittausta mitenkään. Yhdisteen **2** IR-spektri on mitattu sellaisesta tuotteesta, joka oli aiemmin todettu puhtaaksi NMR-mittauksen avulla. Yhdisteen **2** spektri on sinisellä ja metallikompleksin spektri on punaisella. Metallikompleksin spektriin on merkitty sellaiset värähdykset, jotka näyttävät merkittävästi muuttuneen reaktiossa.

Alla olevassa kuvassa 33 on vertailtu yhdisteen **4** spektriä (punainen) yhdisteen **2** spektriin (sininen). Suuri osa 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla on peittynyt nitraatista tulevan signaalin alle. Metallikompleksin spektrissä bentseenirenkaista ja fluorista johtuvat värähdykset ovat hieman siirtyneet alkuperäiseltä paikaltaan, mikä voi viitata vuorovaikutukseen esimerkiksi kationin kanssa. N-H-protonin symmetrinen taivutus pystysuunnassa 760  $\text{cm}^{-1}$  kohdalla on myös kadonnut, mikä viittaa deprotonoitumiseen. Vaihtoehtoisesti tämä voi johtua myös vetysidosten muodostumisesta, mikä voisi leventää ja siirtää signaalia.



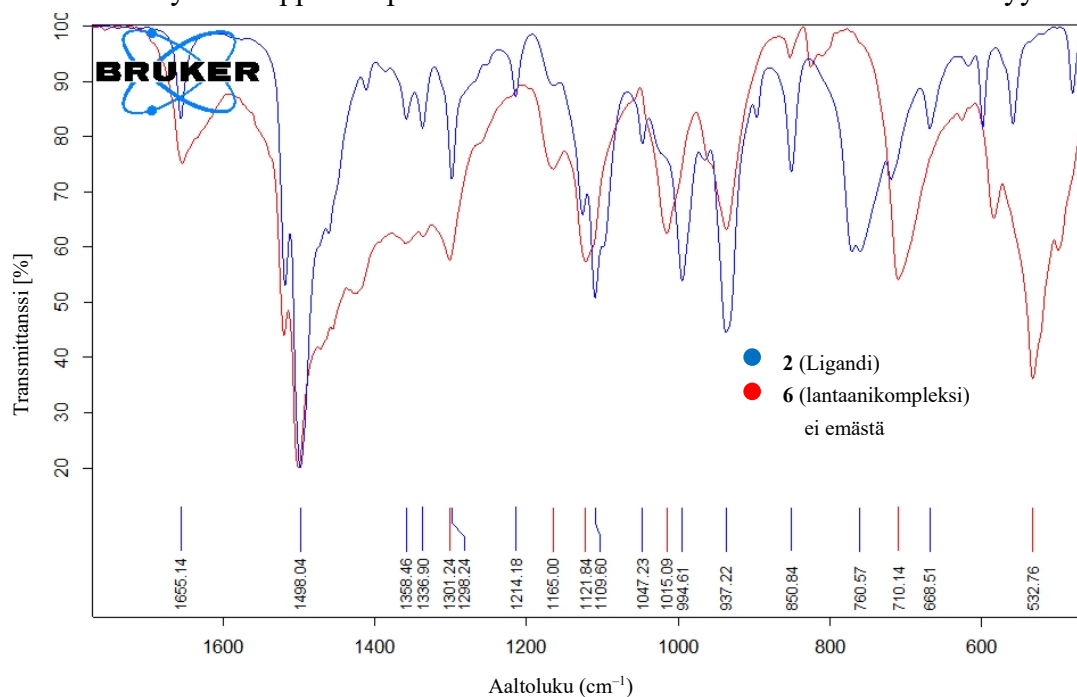
Kuva 33. Yhdisteen **4** spektri (punainen) verrattuna yhdisteen **2** spektriin (sininen).

Alla olevassa kuvassa 34 on vertailtu yhdisteen **5** spektriä (punainen) yhdisteen **2** spektriin (sininen). Sekundäärisen amiinin värähdys aaltoluilla 1214  $\text{cm}^{-1}$  on kadonnut metallikompleksin spektristä, mikä viittaa reaktioon amiinin kohdalla. Mahdollinen N-H-protonin symmetrinen taivutus pystysuunnassa aaltoluilla 800  $\text{cm}^{-1}$  on siirtynyt, mutta ei kadonnut kokonaan, mikä voisi viitata siihen, että trietyyliamiini ei ole tarpeeksi vahva deprotonoimaan käytettyä ligandia. Tulos eroaa aiemmasta spektristä (kuva 33), ja tämä voi johtua eripituisista reaktioajoista.



Kuva 34. Yhdisteen 5 spektri (punainen) verrattuna yhdisteen 2 spektriin (sininen).

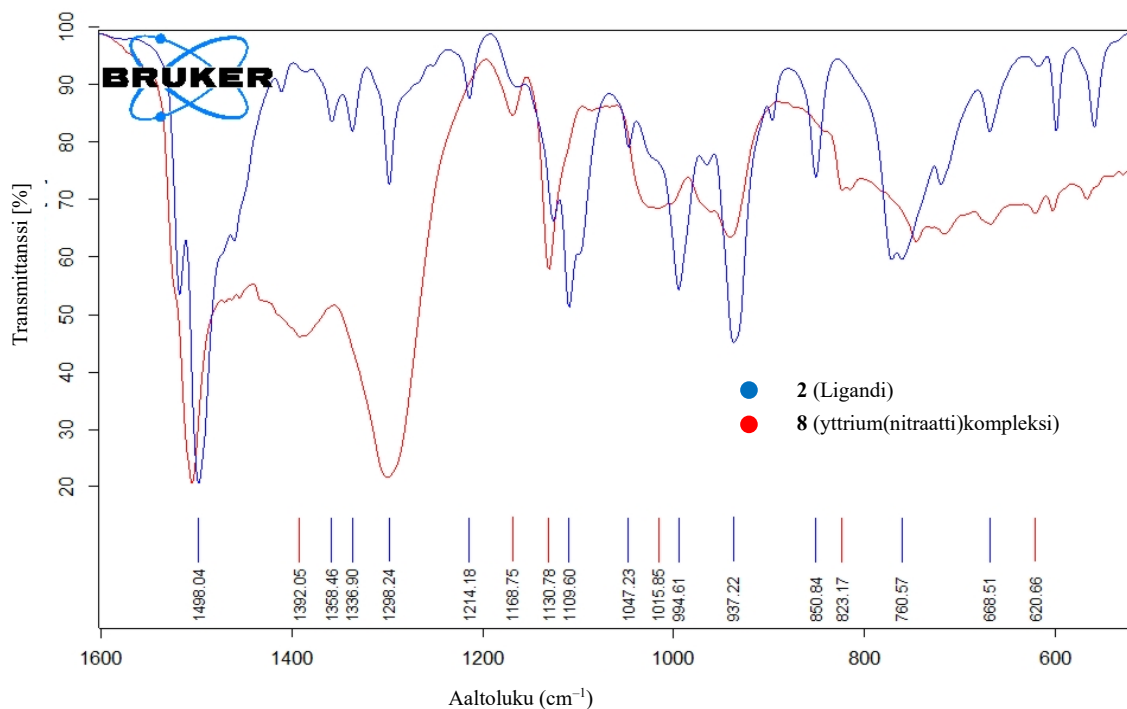
Alla olevassa kuvassa 35 on vertailtu yhdisteen 6 spektriä (punainen) yhdisteen 2 spektriin (sininen). Yhdisteen 6 sekundäärinen amiinin signaali on todennäköisesti poistunut kokonaan, mikä voi viitata reaktion onnistumiseen. Bentseenirenkaasta johtuvat värähdykset ovat siirtyneet hieman. Nämä muutokset voisi selittää ligandin ja kloridianionin välisellä reaktiolla, josta saatiin todisteita myös yksikideröntgenin avulla. Ligandin on havaittu protonoituneen, ja tämä saattaa olla seurausta siitä, että ligandin amiiniryhmä nappaavat protoneita liuottimena toimivilta metanolimolekyyleiltä.



Kuva 35. Yhdisteen 6 spektri (punainen) verrattuna yhdisteen 2 spektriin (sininen).

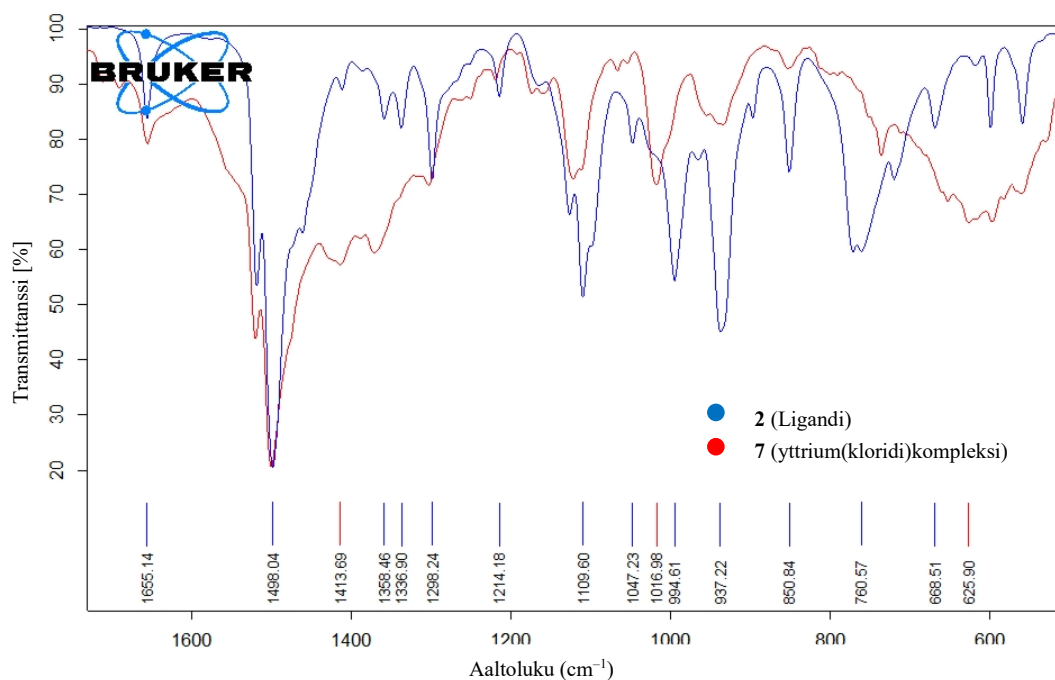


Alla olevassa kuvassa 36 on vertailtu yhdisteen **8** spektriä (punainen) yhdisteen **2** spektriin (sininen). Suuri osa 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla on peittynyt nitraatista tulevan signaalin alle. Tässä spektrissä nitraattiryhmän signaali on kuitenkin pienempi kuin muista metallikomplekseista mitatuissa spektreissä. Voidaankin havaita, että sekundäärinen amiinin signaali (1214  $\text{cm}^{-1}$ ) on joko kadonnut spektristä tai siirtynyt voimakkaasti. Tästä voidaan päätellä, että amiinin typpi-atomiin on todennäköisesti sitoutunut esimerkiksi raskas metalli-ioni.



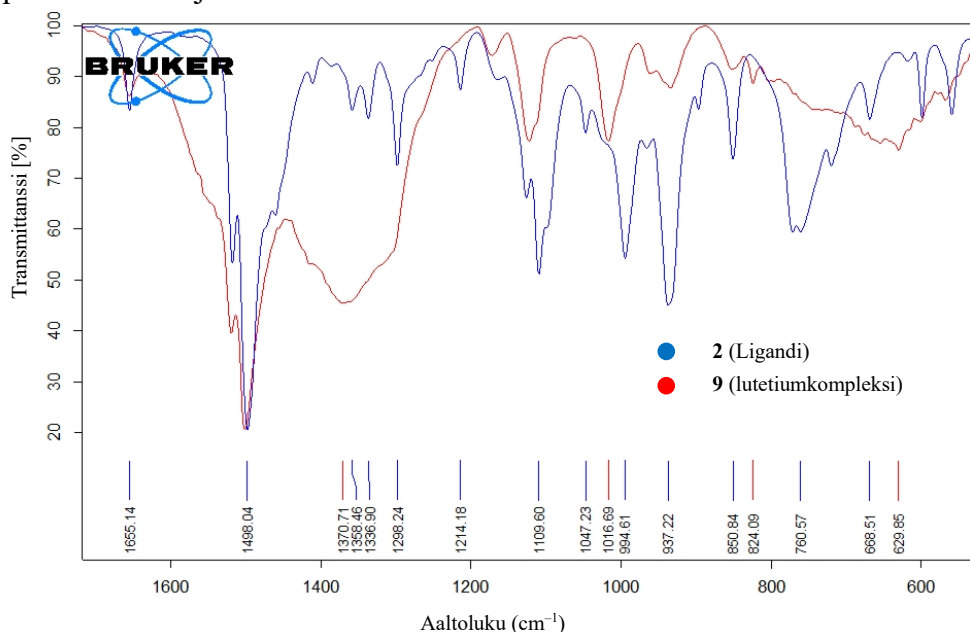
Kuva 36. Yhdisteen **8** spektri (punainen) verrattuna yhdisteen **2** spektriin (sininen).

Alla olevassa kuvassa 37 on vertailtu yhdisteen **7** spektriä (punainen) yhdisteen **2** spektriin (sininen). Tässä kuvaajassa sekundäärinen amiinin värähdys on saattanut jäädä bentseenirenkaista syntyvän värähdyn alle. Alle 700  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla nähtävä leveä siirtymä saattaa johtua vetysitoutuneista hydroksyyli-ryhmistä tai deprotonaatiosta.



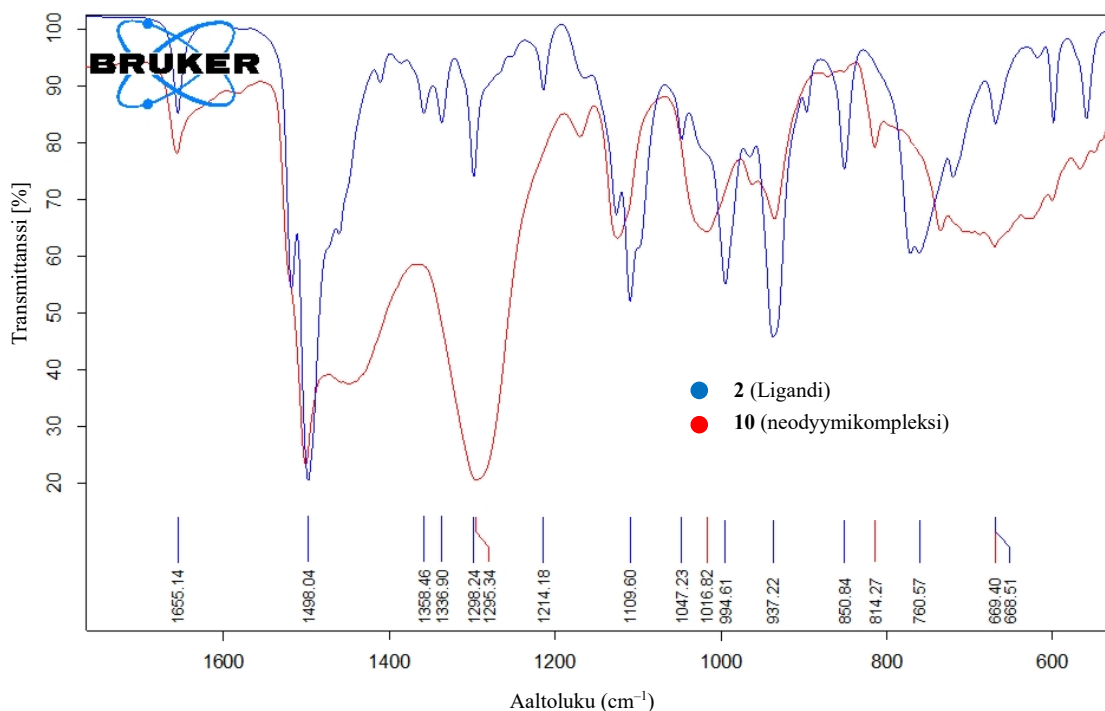
Kuva 37. Yhdisteen 7 spektri (punainen) verrattuna yhdisteen 2 spektriin (sininen).

Alla olevassa kuvassa 38 on vertailtu yhdisteen 9 spektriä (punainen) yhdisteen 2 spektriin (sininen). Suuri osa 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla olevista värähtelyistä on peittynyt nitraatista tulevan signaalin alle. Tässä spektrissä nitraattiryhmän signaali on kuitenkin pienempi, ja voidaan havaita, että sekundäärinen amiinin signaali (1214  $\text{cm}^{-1}$ ) on joko kadonnut spektristä tai siirtynyt voimakkaasti. Tästä voidaan päätellä, että amiinin typpi-atomiin on todennäköisesti sitoutunut esimerkiksi raskas metalli-ioni. N-H-protonin symmetrinen taivutus pystysuunnassa 760  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla on myös kadonnut, mikä voi viitata deprotonoitumiseen. 630  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluilla näkyvä signaali metallikompleksissa voisi johtua nitraatista tai metanolista.



Kuva 38. Yhdisteen 9 spektri (punainen) verrattuna yhdisteen 2 spektriin (sininen).

Alla olevassa kuvassa 39 on vertailtu yhdisteen **10** spektriä (punainen) yhdisteen **2** spektriin (sininen). Suuri osa 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluviilla on peittynyt nitraatista tulevan signaalin alle. 814  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluviilla näkyvä pieni signaali johtuu myös nitraatti-ioneista. Alle 700  $\text{cm}^{-1}$  aaltoluviilla nähtävä leveä signaali saattaa johtua vetysitoutuneista hydroksyyliiryhmistä tai deprotonaatiosta.



Kuva 39. Yhdisteen **10** spektri (punainen) verrattuna yhdisteen **2** spektriin (sininen).

Jokaisessa metallikompleksista mitatussa spektrissä on nähtävillä leveä signaali noin 600  $\text{cm}^{-1}$  alueella. Tällaista signaalia ei ole näkyvissä puhtaan ligandin spektrissä. Tämä signaali saattaa tulla esimerkiksi käytetystä emäksestä, sillä esimerkiksi  $\text{OH}^-$ -ionin symmetrinen taivutus pystysuunnassa esiintyy tällä alueella. Metallikompleksien spektreissä on myös näkyvissä erittäin leveitä signaaleja noin 3500–2800  $\text{cm}^{-1}$  alueella, ja tällaiset signaalit voisivat hyvin kuulua joko vedessä tai hydroksyyliiryhmässä oleville O-H sidoksen venytysvärähdyksille.

Emäksen vahvuuden vaikutusta reaktiossa on vaikea arvioida. Ainakaan IR-mittauksen perusteella trietyyliamiinin ja kaliumhydroksidin avulla tehtyjä deprotonointeja ei voi helposti erottaa toisistaan ja syntyvät kompleksit ovat aivan samanlaisia keskenään. Tämä voidaan huomata vertailemalla esimerkiksi gadoliniumkompleksin (liite 16) ja lutetiumkompleksin (liite 21) spektrejä keskenään. Emäksen poisjättäminen kuitenkin vaikuttaa, sillä ilman emästä tehdyt neodyymi- (liite 22) ja yttriumkompleksit (liite 19) poikkeavat niistä, jotka on tehty emäksissä olosuhteissa. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että emästä on jäänyt reaktiotuotteeseen. Se voi myös olla merkki ligandin

deprotonoitumisesta. Korkeassa pH:ssa lantanoidit voivat saostua myös hydroksideina, mutta spektreissä on silti nähtävissä ligandin signaaleja, joten näin ei todennäköisesti ole nyt käynyt.

Neodyyminitraatin (liite 22) ja yttriumnitraatin (liite 20) avulla valmistetut kompleksit antavat melko identtiset IR-spektrit, joissa havaitaan eroja oikeastaan vasta  $1000\text{ cm}^{-1}$ : n aaltoluvun alapuolella, kun yttriumkompleksin signaali aaltoluvulla  $940\text{ cm}^{-1}$  näkyy viisi aaltolukua alempana. Tämä siirtymä on kuitenkin looginen, sillä neodyymi on huomattavasti yttriumia raskaampi ja sen voisi olettaa värähtelevän yttriumia matalammalla taajuudella.

Kloridia sisältävien kompleksien spektrit (liitteet 17–19) ovat keskenään hyvin erilaisia, mistä voidaan suurella varmuudella päätellä, että ainakaan kaikki kloridia sisältävät synteesit eivät ole muodostaneet aiemmin raportoitua kloridikompleksia.

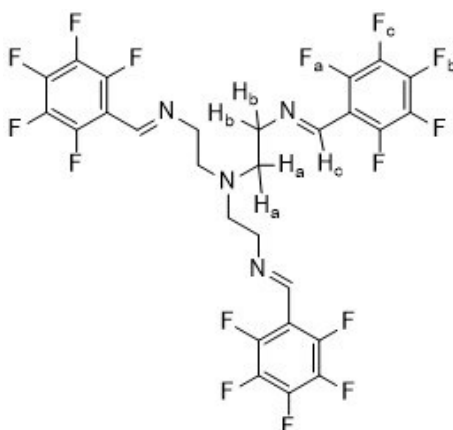
Reaktioajan merkitystä pohdittiin gadoliniumkompleksien kohdalla, ja havaittiin yön yli refluksoinnin tuottavan erilaisia tuloksia kuin ilman refluksointia (refluksoitaessa ruskea sakka, ilman refluksointia valkoinen), joten se todennäköisesti auttaa reaktion tapahtumisessa.

Myöskään saantoprosenttien avulla ei oikeastaan voida tehdä mitään varmoja johtopäätöksiä. Suurin saantoprosentti (71 %) saatiin lantaanin avulla lisäämättä emästä, mutta toisaalta taas myös huonoin saantoprosentti (Nd, 0,2 %) saatiin ilman emästä.

## 8 Synteesit

### 8.1 tris(2-(((E)-(pentafluorobentsylideeniamino)etyyli)amiinin (**1**) synteesi

Pipetoitiin tris(2-aminoetyyli)amiinia (TREN) 0,9 millilitraa (6,45 mmol) kymmeneen millilitraan metanolia. Sulatettiin kiinteä pentafluorobentsaldehydi ja pipetoitiin sitä 2,45 millilitraa (19,80 mmol.) kymmeneen millilitraan metanolia. Yhdistettiin liuokset pipetoimalla TREN-amiini pentafluorobentsaldehydin joukkoon sekoittaen samalla. Havaittiin värin muutos kirkkaasta tumman oranssiksi. Jätettiin sekoittumaan yön yli, jolloin havaittiin valkoisen sakan muodostuminen. Erotettiin sakka liuoksesta suodattamalla suodatinpaperin avulla. Liuoksesta poistettiin liuotin rotavaporin avulla. Jäljelle jäi ruskea viskoosi neste, joka todettiin NMR-mittauksen avulla yhdisteeksi **1**.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 1): 8,35 ppm [s, 3H, CH, H<sub>c</sub>], 3,81 ppm [t,  $J = 6,2$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>, H<sub>b</sub>], 3,04 ppm [t,  $J = 6,2$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>, H<sub>a</sub>].  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 2): -76,60 ppm [dd,  $J = 23,7$ ; 7,7 Hz, 6F, F<sub>a</sub>], -84,54 ppm [t,  $J = 21,9$  Hz, 3F, F<sub>b</sub>], -95,39 ppm [td,  $J = 21,2$ ; 7,8 Hz, 6F, F<sub>c</sub>].



Kuva 40. Yhdisteen **1** protonit ja fluorit assignoituina. Molekyyliin on merkitty vain yhden haaran protonit, sillä haarat ovat keskenään identtiset.

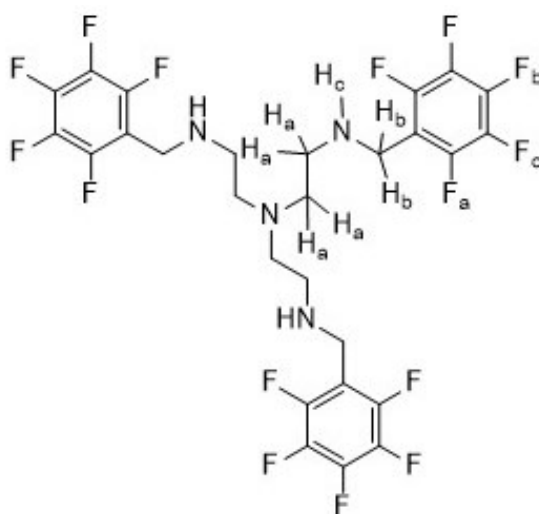
Kuvan 40 tulkinta ja mitattu spektri vastaavat toisiaan hyvin. Yhdisteen haarat ovat keskenään identtiset, joten analysoitiin vain yksi haara. Kaksi  $H_a$ -protonia ovat kytkeytyneet kahteen  $H_b$ -protoniin ja näin näistä molemmista tulee tripletti.  $H_c$ -protonilla ei sen sijaan ole protoneja ympäristössään, ja siitä muodostuu singletti.  $F_b$ -signaalin tunnistaa sen integraalista,  $F_c$ :n taas siitä, että se on jakautunut useampaan osaan kuin muut.

Toistettiin synteesi kolme kertaa. Ensimmäisessä toistossa tren-amiinia käytettiin 0,9 millilitraa (6,45 mmol), kun taas pentafluorobentsaldehydiä 2,3 millilitraa (18,64 mmol.). Lähtöaineet lisättiin käänteisessä järjestyksessä. Toisessa toistossa Tren-amiinia käytettiin 0,9 millilitraa (6,45 mmol), kun taas pentafluorobentsaldehydiä käytettiin 2,45 millilitraa (19,80 mmol.). Liuottimena käytettiin eetteriä. Kolmannessa toistossa TREN-amiinia mitattiin 0,225 millilitraa (1,5 mmol), kun taas pentafluorobentsaldehydiä punnittiin 0,903 (4,5 mmol.) grammaa. Tehdyillä muutoksilla ei ollut havaittavaa merkitystä reaktion kulkuun. Jokaisella toistolla saatiin sama tuote (**1**), sekä samat sivutuotteet (**3** ja **5**). Ei ole siis väliä sillä, mitä tekniikkaa synteessissä käyttää.

## 8.2 tris[[pentafluorobentsyyli]amino]etyyli]amiinin (**2**) synteesi

Yhdiste **1** liuotettiin etanoliin, ja siihen lisättiin noin 0,7 grammaa natriumboorihydridiä argonin alla sekoittaen ilman lämmitystä. Havaittiin runsasta vedyn muodostumista, ja liuoksen värin vaalenemista kohti keltaista. Annettiin reagoida yön yli. Lisättiin reaktioluokseen vettä 20 millilitraa ylimääräisen natriumboorihydridin poistamiseksi. Veden lisääminen aiheutti myös valkoisen sakan syntymistä reaktioastiaan.

Syntynyt tuote **2** eristettiin uuttamalla se ensin etanoli-vesiliuoksesta dietyylieetteriin pesemällä liuosta kolmesti 20 millilitralla dietyylieetteriä. Havaittiin dietyylieetterin värjäytyvän keltaiseksi. Tässä vaiheessa reaktioliuoksen valkoinen sakka muodosti vaahtoa, joka kerättiin erilleen kuivumaan. Dietyylieetteriliuosta uutettiin tämän jälkeen kahdesti 50 millilitralla 1 M suolahappoliuosta. Suolahappoliuos tehtiin tämän jälkeen emäksiseksi kaliumkarbonaatilla, jota lisättiin, kunnes liuoksen pH oli yli 10,00, eli noin 4 grammaa. Havaittiin paljon vaahtoa ja kaasun muodostumista, minkä lisäksi liuoksessa havaittiin öljyisiä palloja. Tämän jälkeen valmis tuote saatiin erilleen uuttamalla vesifaasi kolmesti 20 millilitralla dietyylieetteriä. Orgaaninen faasi kuivattiin vielä lopuksi kidevedettömällä natriumsulfaatilla. Sen jälkeen eetteriliuos dekantoitiin ja eetteri haihdutettiin rotavaporilla. Valmis tuote oli kuivuttuaan keltaista, vahamaista massaa.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 3): 3,88 ppm [d,  $J = 6,3$  Hz 6H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_b$ ], 2,56 ppm [m,  $J = 5,2$  Hz; 12,2 Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_a$ ], 1,71 ppm [br, 3H, NH,  $\text{H}_c$ ].  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 4): -77,92 ppm [qd,  $J = 65,1$  Hz;  $J = 24,1$  Hz,  $J = 8,8$  Hz 6F,  $\text{F}_a$ ], -89,10 ppm [t,  $J = 21,9$  Hz 3F,  $\text{F}_b$ ], -95,70 ppm [m,  $J = 23,2$  Hz;  $J = 8,7$  Hz, 6F,  $\text{F}_c$ ].  $[\text{M}+\text{H}^+]$  (liite 5):  $m/z$  687.1596,  $M=686,1527$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 6): 3325 (w); 2953 (w); 2896 (w); 2836 (w); 1655 (w); 1498 (s); 1298 (m); 1110 (m); 995 (m); 937 (m); 851 (m); 761 (m). Teor. saanto 4,424 grammaa (6,45 mmol). Todellinen saanto 0,34 grammaa. Saantoprosentti 7,7 %.



Kuva 41. Yhdisteen **2** protonit ja fluorit assignoituna. Yhdisteen haarat ovat keskenään identtiset, joten analysoitiin vain yksi haara.

$\text{H}_a$ -protonien signaalit ovat tällä kertaa muodostaneet kasan, josta niitä on vaikea erottaa.  $\text{H}_b$ -protonit ovat jakautuneet  $\text{H}_c$ -protonin kanssa dupletiksi, ja  $\text{H}_c$ -protoni taas on singletti, sillä sen vaihtuvuus liuottimen kanssa on nopeaa.  $\text{F}_b$ -signaalin tunnistaa sen integraalista,  $\text{F}_c$ :n taas siitä, että se on jakautunut useampaan osaan kuin muut.

Synteesi toistettiin kahdesti. Ensimmäisessä toistossa natriumboorihydridiä punnittiin noin 0,712 grammaa. Toisessa toistossa natriumboorihydridiä punnittiin noin 0,680 grammaa. Molemmissa toistoissa saatiin tuotteeksi yhdiste **2**. Toistojen välillä ei havaittu eroja.

### 8.3 Metallikompleksien valmistus

#### 8.3.1 Gadoliniumkompleksin (**4**) valmistus

Metallikompleksien valmistus aloitettiin liuottamalla 104 milligrammaa (0,15 mmol) yhdistettä **2** metanoliin ja lisäämällä trietyyliamiinia 63 mikrolitraa sekoittaen. Tämän jälkeen lisättiin reaktioastiaan kidevedellistä gadoliniumnitraattia 68 milligrammaa (0,15 mmol). Havaittiin ruskean sakan muodostumista, ja tämä sakka eristettiin suodattamalla suodatinpaperilla. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 16): 3505 (w); 2838 (w); 1657 (w); 1501 (s); 1298 (s); 1120 (m); 1016 (m); 936 (m); 618 (m). Teor. saanto 0,13 grammaa (0,15 mmol). Todellinen saanto 0,006 grammaa (0,0071 mmol). Saantoprosentti 4,8 %.

#### 8.3.2 Gadoliniumkompleksin (**4**) valmistus pidemmällä reaktioajalla

Toistettiin synteesi refluksioimalla yön yli, ja vaihtamalla liuotin asetonitriiliin ja refluksioimalla liuosta yön yli. Tämän ei havaittu muuttavan tilannetta. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 16): 3505 (w); 2838 (w); 1657 (w); 1501 (s); 1298 (s); 1120 (m); 1016 (m); 936 (m); 618 (m).

#### 8.3.3 Lantaanikloridikompleksin (**5**) valmistus

Kokeiltiin valmistaa metallikompleksia lantaanikloridin avulla. Reaktiossa käytettiin 103 milligrammaa ligandia (0,15 mmol) ja 70 milligrammaa (0,15 mmol) kidevedellistä lantaanikloridia. Emäksenä käytettiin trietyyliamiinia, jota laitettiin ligandin joukkoon. Liuottimena käytettiin metanolia. Muodostui valkoinen sakka, joka suodatettiin suodatinpaperilla. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 17): 3569 (w); 3260 (w); 2920 (w); 1653 (w); 1500 (s); 1122 (m); 1015 (w); 936 (w); 533 (m). Teor. saanto 0,12 grammaa (0,15 mmol). Todellinen saanto 0,0137 grammaa (0,017 mmol). Saantoprosentti 11,1 %.

#### 8.3.4 Lantaanikloridikompleksin (**6**) valmistus ilman emästä

Metallikompleksia yritettiin muodostaa lantaanikloridin ja ligandin välisellä reaktiolla ilman emästä. 295 milligrammaa (0,43 mmol) ligandia liuotettiin metanoliin, ja liuoksen joukkoon lisättiin 185 milligrammaa (0,43 mmol) metanoliin liuotettua kidevedellistä lantaanikloridia. Tällöin sakkaa

muodostui erittäin vähän, ja suodattaessa se jäi suodatinpaperin sisään eikä sitä lopulta saatu eristettyä. Jäljelle jäänyt liuos kuivattiin metanolista ja pohjalle jäänyt kiinteä aines liuotettiin myöhemmin uudelleen metanoliin. Hitaan haihdutuksen jälkeen havaittiin värittömiä kiteitä. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 18): 3371 (w); 2414 (w); 1659 (w); 1509 (s); 1455 (m); 1296 (w); 1130 (m); 964 (m). Teor. saanto 0,35 grammaa (0,43 mmol). Todellinen saanto 0,25 grammaa (0,31 mmol). Saantoprosentti 71,6 %.

### 8.3.5 Yttrium(kloridi)kompleksin (7) valmistus

Vaihdettiin emäs trietyyliamiinista kaliumhydroksidiin, jotta ligandin deprotonoituminen tapahtuisi varmemmin. Punnittiin ligandia 419 milligrammaa (0,62 mmol) ja liuotettiin se metanoliin. Tämän jälkeen ligandin joukkoon lisättiin 119 milligrammaa (0,61 mmol) kidevedetöntä yttriumkloridia. Emäs lisättiin pisaroittain tiputussuppilon kautta, ja havaittiin sakan välitöntä muodostumista. Refluksoitiin yön yli. Sakka erotettiin suodattamalla ja huuhdeltiin dietyylieetterillä. Tuloksena saatiin ensin lohenvärisen sakka, joka kuivuessaan muuttui oranssiksi. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 19): 3331 (m); 2946 (w); 1655 (w); 1500 (s); 1122 (w); 1017 (w); 597 (m). Teor. saanto 0,47 grammaa (0,61 mmol). Todellinen saanto 0,10 grammaa (0,13 mmol). Saantoprosentti 21,3 %.

### 8.3.6 Yttrium(nitraatti)kompleksin (8) valmistus

Valmistettiin metallikompleksi yttriumnitraatin avulla. Ligandia laitettiin tähän yritykseen 0,188 (0,27 mmol) grammaa ja yttriumnitraattia käytettiin 0,101 grammaa (0,27 mmol.). Tässä yrityksessä emästä ei ollut mukana. Reaktiossa syntyi kellertävää sakkaa, joka suodatettiin ja huuhdottiin eetterillä. Sakan kuivuttua siitä mitattiin Ir-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 20): 3450 (w); 2838 (w); 1659 (w); 1505 (s); 1300 (s); 1131 (m); 941 (w); 745 (w). Teor. saanto 0,21 grammaa (0,27 mmol). Todellinen saanto 0,098 grammaa (0,13 mmol). Saantoprosentti 20,8 %.

### 8.3.7 Lutetiumkompleksin (9) valmistus

Liuotettiin metanoliin 340 milligrammaa (0,5 mmol) ligandia, ja 183 milligrammaa (0,39 mmol.) kidevedellistä lutetiumnitraattia. Metanoliin liuotettu kaliumhydroksidi lisättiin jälleen pisaroittain. Liuos lämmitettiin 65 °C:n lämpötilaan ja sitä refluksotiin yön yli. Muodostunut, väriltään valkoinen sakka erotettiin suodattamalla ja sitä huuhdottiin dietyylieetterillä. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 21): 3349 (w); 2943 (w); 1656 (w); 1502 (s); 1371 (m); 1123 (w); 1017 (w);



630 (w). Teor. saanto 0,33 grammaa (0,39 mmol). Todellinen saanto 0,18 grammaa (0,20 mmol). Saantoprosentti 52,3 %.

### 8.3.8 Neodyymikompleksin (10) valmistus

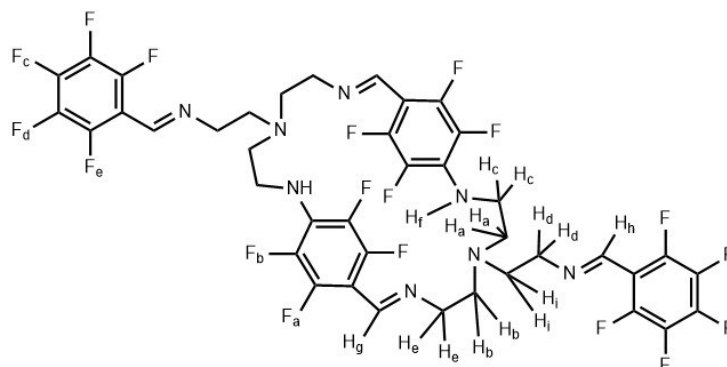
Liuotettiin metanoliin 718 mg (1,0 mmol) ligandia, ja neodyyminitraattia taas 462 milligrammaa (1,1 mmol.). Havaittiin hyvin runsasta valkoisen sakan muodostumista heti metallin lisäyksen jälkeen. Jätettiin emäs lisäämättä ja annettiin reaktion refluksoida hetken aikaa, jonka jälkeen jäähdytettiin liuos hitaasti huoneen lämpötilaan. Sakka erotettiin suodattamalla ja huuhdeltiin eetterillä. Sakka muuttui kuivuessaan valkoisesta kullan väriseksi. Sakan kuivuttua siitä mitattiin IR-spektri. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 22): 3456 (w); 1656 (w); 1501 (s); 1295 (s); 1125 (m); 1017 (m); 935 (m); 669 (m). Teor. saanto 0,83 grammaa (1,0 mmol). Todellinen saanto 0,0016 grammaa (0,0019 mmol). Saantoprosentti 0,2 %.

## 8.4 Sivutuotteet

### 8.4.1 Makrosyklinen (3) yhdiste

Yhdistettä **1** valmistettaessa reaktioastiaan muodostui valkoinen sakka. Se sekoitettiin kloroformiin, jolloin siitä osa liukeni. Liuotin dekantointiin, ja dekantoidun osan annettiin haihtua hitaasti kuiviin, jolloin astiaan jäi jäljelle osittain harmaa, osittain valkoinen sakka. NMR-putkessa haihduttamalla liuoksesta muodostui myös värittömiä yksittäiskiteitä, jotka pystyttiin mittaamaan röntgendiffraktiolla.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 8): 8,46 ppm [s, 2H, CH,  $\text{H}_h$ ], 8,17 ppm [s, 2H, CH,  $\text{H}_g$ ], 4,75 ppm [s, 2H, NH,  $\text{H}_f$ ], 3,79 ppm [s, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_e$ ], 3,61 ppm [s, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_d$ ], 3,40 ppm [s, 4H  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_c$ ], 2,97 ppm [dt, 8H,  $J = 17,79$  Hz;  $J = 5,50$  Hz  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_b/\text{H}_i$ ], 2,74 ppm [s, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_a$ ].  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 9): -76,38 ppm [d,  $J = 16,65$  Hz 4F,  $\text{F}_e$ ], -80,88 ppm [d,  $J = 14,64$  Hz 4F,  $\text{F}_a$ ], -84,47 ppm [t,  $J = 21,9$  Hz 2F,  $\text{F}_c$ ], -95,41 ppm [td,  $J = 21,24$  Hz,  $J = 7,64$  Hz, 4F,  $\text{F}_d$ ], -97,13 ppm [d,

$J = 15,36 \text{ Hz } 4F, F_b]$ .  $[M+H^+]$  (liite 10):  $m/z$  965,2369,  $M=964,2305$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 11): 3350 (w); 2850 (w); 1653 (m); 1492 (s); 1270 (m); 1006 (s); 953 (s); 746 (m).



Kuva 42. Yhdisteen **3** protonit ja fluorit assignoituna. Yhdiste on symmetrinen keskipisteensä suhteen, joten analysoitiin vain toinen puoli.

H<sub>g</sub>- ja H<sub>h</sub>-protonit muodostavat singlettejä, sillä niillä ei ole ympäristössä muita protoneja. H<sub>f</sub>-protoni taas on melko labiili, joten se muodostaa myös singletin. H<sub>e</sub>-protonin kuuluisi muodostaa tripletti, mutta jostain syystä se on nyt muodostanut singletin. Saattaa olla, että 300 MHz NMR spektrometri ei anna riittävää erotuskykyä tämän yhdisteen mittaamiseen. Samoin on käynyt H<sub>d</sub>- ja H<sub>c</sub>-protoneille. H<sub>b</sub>- ja H<sub>i</sub>-protonit sen sijaan ovat päätyneet melko lailla päällekkäin, vaikka niiden pitäisi olla erillään. Ne ovat kylläkin kemiallisesti hyvin samankaltaisia, joten ei ole yllättävää, että niiden erottaminen on hankalaa. H<sub>a</sub>-protoni ei ole jakatunut, vaikka sen kuuluisi. Integraalien ja signaalien sijaintien perusteella voidaan kuitenkin sanoa, että spektri vastaa rakennetta. F<sub>c</sub>-fluori on helppo tunnistaa, sillä se muodostaa tripletin kuten voisi olettaa. F<sub>d</sub>-fluori taas on spektrissä tripletin dublettina, koska sillä on eniten ympäröiviä NMR-aktiivisia ytimiä ympäristössään. F<sub>a</sub> ja F<sub>b</sub> ovat kytkentäviivojen mukaan kytköksissä toisiinsa. Tällöin F<sub>e</sub>-fluorin on oltava kytköksissä F<sub>d</sub>-fluoriin. F<sub>b</sub>-fluorin signaalin taas voi assignoida sen sijainnin perusteella, sillä F<sub>b</sub>:n pitäisi olla kaikista kauimpana referenssisignaalista.

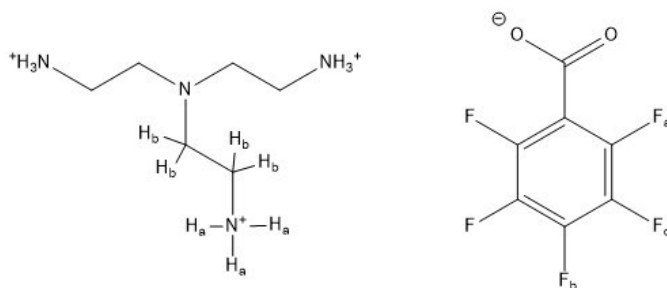
#### 8.4.2 Yhdisteen **3** hajoamisreaktio (12)

Yhdistettä **3** liuotettiin kloroformiin, noin 200 mg (0,207 mmol), ja siihen lisättiin metanoliin liuotettua gadoliniumnitraattia 93 mg (0,20 mmol.), jonka jälkeen liuosta sekoitettiin kaksi tuntia. Liuottimen haihduttua havaittiin keltainen sakka, jonka seasta löydettiin myös röntgendiffraktiomittauksiin sopiva yksittäiskide. Saadun yhdisteen **12** kiderakenne on esitettyä kuvassa 29, ja kiteestä tehtyjen mittausten tulokset taas ovat nähtävillä liitteenä 16. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 12): 3485 (w); 3165 (w); 1651 (w); 1494 (s); 1294 (s); 1135 (m); 1006 (m); 740 (m), 674 (m).

### 8.4.3 Pentafluorobentsoehapon fluoridisuola (**13**)

Yhdisteen **3** seasta löydettiin myös kloroformiin liukenematon sakka. Tämä sakka saatiin liuotettua metanoliin. Liuottimen hitaalla haihduttamisella saatiin jälleen aikaiseksi värittömiä kiteitä. Rakenteita tälle tuotteelle löydettiin useita. Yhdisteestä mitattiin myös NMR-spektrit ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), jotka ovat liitteenä 13 ja 14, sekä IR-spektri, joka on liitteenä 15.  $^1\text{H}$  NMR (MeOD) (liite 13): 2,94 ppm [t,  $J = 5,51$  Hz 12H,  $\text{CH}_2$ ], 2,68 ppm [t,  $J = 5,52$  Hz 9H,  $\text{NH}_3$ ].  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (liite 14): -78,75 ppm [td,  $J = 24,42$  Hz,  $J = 9,12$  Hz, 2F,  $\text{F}_a$ ], -94,21 ppm [t,  $J = 20,90$  Hz, 1F,  $\text{F}_b$ ], -98,64 ppm [td,  $J = 21,19$  Hz,  $J = 9,17$  Hz 2F,  $\text{F}_c$ ].

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (liite 15): 2920 (w); 2492 (w); 2147 (w); 1613 (s); 1516 (s); 1482 (s); 1363 (s); 1287 (m); 1095 (m); 988 (s); 744 (s).



Kuva 43. Yhdisteen **13** protonit ja fluorit assignoituina. Yhdisteen symmetrisyyden vuoksi vain yksi haara on assignoitu

$\text{H}_a$ - ja  $\text{H}_b$ -protonit voidaan tulkita helposti integraalien avulla.  $\text{F}_b$ -signaalin tunnistaa sen integraalista,  $\text{F}_c$ :n taas siitä, että se on jakautunut useampaan osaan kuin muut.

## 9 Johtopäätökset

Harvinaisten maametallien talteenotto selektiivisesti sakkauttamalla on vielä tällä hetkellä erittäin vaikeaa. Mikään reagenssi ei ole täysin selektiivinen mitään tiettyä metallia kohtaan, vaan toiset harvinaiset maametallit tai muut epäpuhtaudet voivat aina häiritä talteenottoa, ja heikentää lopullisen tuotteen puhtautta. Hyviäkin tuloksia on kuitenkin onnistuttu saamaan erityisesti  $\text{Ce}^{4+}$  ja  $\text{Eu}^{2+}$  - ionien kohdalla, sillä niiden kemiallinen käyttäytyminen poikkeaa muista lantanoideista suuresti.

Boraatit ovat sakkautusreagensseina hyviä erityisesti niiden selektiivisyyden puolesta, mutta niiden käyttö tulisi isossa mittakaavassa viemään paljon energiaa, kun reaktioon tarvitaan sulatettua boorihappoa, ja useiden päivien pituisia lämmitysjaksoja. Reaktion pituus myös käy muihin vaihtoehtoihin verrattuna pitkäksi, joten ainakaan tällaisenaan tätä ratkaisua ei voi käyttää. Reaktio-

olosuhteiden muokkaaminen teolliseen mittakaavaan on toki mahdollista, joten lisätutkimuksilla booriyhdisteistä voi löytää suurta potentiaalia.

Ehkä todennäköisempi tulevaisuuden sakkautusmenetelmä tulisi perustumaan jollain tavalla joko supramolekyyleihin tai metalli-orgaanisiin verkkorakenteisiin. Niiden muokkaamisessa on miltei rajattomat mahdollisuudet, joten jossain vaiheessa on varmasti mahdollista löytää sellainen ligandi tai supramolekyyli, jolla pystytään tuottamaan puhtaita tuotteita. Näillä molemmilla vaihtoehdoilla on myös mahdollisuus reagenssien kierrättämiseen, mikä vähentäisi niistä syntyviä kustannuksia ja ympäristövaikutuksia merkittävästi. Erilaisia molekyylien, metallien ja liuottimien yhdistelmiä on kuitenkin luonnollisesti lukematon määrä, joten toimivien ratkaisujen kehittäminen tulee varmasti viemään vielä useita vuosia.

Biopohjaisiin materiaaleihin perustuvat talteenottomenetelmät vaikuttavat myös erittäin mielenkiintoisilta. Ne tuottaisivat saostuskemikaaleja itsenäisesti ajan kuluessa, joten reaktioastiaan voitaisiin vain syöttää metallipitoista liuosta, jonka jälkeen sakkautuminen tapahtuisi itsestään ja lopputuotteet voitaisiin kerätä talteen sopivin väliajoin. Menetelmän heikkoutena on kuitenkin sen epäselektiivisyys, ja se että reaktion olosuhteiden on oltava muihin verrattuna melko miedot, sillä sienien tai bakteerien olisi selvittävä reaktioasiassa hengissä. Erilaisia mikro-organismeja on kuitenkin ehditty jo tutkimaan myös avaruuden olosuhteissa, missä biopohjaiset menetelmät voisivat olla erittäin käytännöllisiä.<sup>88</sup> Tällöin avaruuteen ei välttämättä olisi pakollista viedä suuria määriä kemikaaleja.

Ratkaisua metallien kierrätykseen liittyviin ongelmiin saadaan siis varmasti vielä odottaa, mutta harvinaisten maametallien talteenotto ja metallipitoisten jätteiden kierrätys on kasvava ongelma, jonka selvittämiseen on syytä suunnata riittävästi resursseja.

Kokeellisessa osassa valmistetun tripodaaalisen amiinin synteesi ja puhdistus onnistuivat. Synteesireitti perustui tris(2-aminoetyyli)amiinin ja pentafluorobentsaldehydin väliseen kondensaatioreaktioon. Valmistettu ligandi ei vielä ainakaan tämän tutkimuksen perusteella osoittautunut metallien talteenoton kannalta merkittäväksi. Ligandin synteesireitti vaatisi suurta muokkaamista, sillä ainakin tässä tutkimuksessa reaktio tuotti useita sivutuotteita, kuten makrosyklisen yhdisteen ja pentafluorobentsoehapon.

Metallikomplekseista oli tarkoitus valmistaa kiteitä ja mitata niitä yksikideröntgenin avulla. Tämä ei kuitenkaan onnistunut, sillä metallikompleksien liuottaminen oli huomattava haaste. Liukoisuuden vuoksi myöskään NMR-mittaukset eivät onnistuneet. IR- ja yksikidemittausten perusteella

onnistuttiin kuitenkin varmistamaan, että kloridisuoloilla valmistetut kompleksit tuottivat ligandin ja kloridianionin muodostaman kompleksin.

Mikäli metallikomplekseja olisi syntynyt ja niiden rakenne olisi onnistuttu selvittämään, niille voisi suorittaa jatkotutkimuksia esimerkiksi massaspektrometrialla MALDI-TOF-tekniikalla (matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight), kiinteän tilan NMR-mittauksilla, röntgenfluoresenssilla tai pulveriröntgendiffraktiolla. Näin voitaisiin varmistaa metallien läsnäolo komplekseissa. Tämän jälkeen niistä voisi mitata emissiospektrit ja selvittää, toimivatko ne oikeasti funktionaalisina materiaaleina vai eivät.

## 10 Lähteet

- (1) Massari, S.; Ruberti, M. Rare Earth Elements as Critical Raw Materials: Focus on International Markets and Future Strategies. *Resour. Policy* **2013**, *38* (1), 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001>.
- (2) Ganguli, R.; Cook, D. R. Rare Earths: A Review of the Landscape. *MRS Energy Sustain.* **2018**, *5*, E9. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>.
- (3) Valtioneuvoston+selonteko+kansallisesta+energia-+ja+ilmastostrategiasta+vuoteen+2030.Pdf. <https://valtioneuvosto.fi/documents/1410877/3506436/Valtioneuvoston+selonteko+kansallises+ta+energia-+ja+ilmastostrategiasta+vuoteen+2030.pdf> (accessed 2023-01-05).
- (4) V. Eliseeva, S.; G. Bünzli, J.-C. Rare Earths: Jewels for Functional Materials of the Future. *New J. Chem.* **2011**, *35* (6), 1165–1176. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>.
- (5) *Periodic Table – Royal Society of Chemistry*. <https://www-rsc-org.ezproxy.jyu.fi/periodic-table/> (accessed 2023-11-07).
- (6) Alonso, E.; Sherman, A. M.; Wallington, T. J.; Everson, M. P.; Field, F. R.; Roth, R.; Kirchain, R. E. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (6), 3406–3414. <https://doi.org/10.1021/es203518d>.
- (7) Li, X.-Y.; Ge, J.-P.; Chen, W.-Q.; Wang, P. Scenarios of Rare Earth Elements Demand Driven by Automotive Electrification in China: 2018–2030. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, *145*, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.003>.
- (8) Fernandez, V. Rare-Earth Elements Market: A Historical and Financial Perspective. *Resour. Policy* **2017**, *53*, 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>.
- (9) *Soklin merkitys kasvussa Venäjän pakotteiden ja Ukrainan sodan seurauksena – Kriittisetmateriaalit.fi*. <https://www.kriittisetmateriaalit.fi/soklin-merkitys-kasvussa-venajan-pakotteiden-ja-ukrainan-sodan-seurauksena/> (accessed 2023-01-18).
- (10) STT. *Ruotsalainen kaivosjätti LKAB teki Euroopan suurimman harvinaisten maametallien löydön Kiirunassa*. Suomenmaa.fi. <https://www.suomenmaa.fi/uutiset/ruotsalainen-kaivosjattikab-teki-euroopan-suurimman-harvinaisten-maametallien-loydon-kiirunassa/> (accessed 2023-01-13).
- (11) *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02*. <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/> (accessed 2024-03-18).
- (12) Cornell, D. H. Rare Earths from Supernova to Superconductor. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65* (12), 2453–2464. <https://doi.org/10.1351/pac199365122453>.
- (13) Balaram, V. Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geosci. Front.* **2019**, *10* (4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- (14) Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, K. N. The Lanthanide Contraction Revisited. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11153–11160. <https://doi.org/10.1021/ja072750f>.
- (15) [http://lib.yzu.am/disciplines\\_bk/931545868d143aa17a18c4ad33a7ea3e.pdf](http://lib.yzu.am/disciplines_bk/931545868d143aa17a18c4ad33a7ea3e.pdf). [http://lib.yzu.am/disciplines\\_bk/931545868d143aa17a18c4ad33a7ea3e.pdf](http://lib.yzu.am/disciplines_bk/931545868d143aa17a18c4ad33a7ea3e.pdf) (accessed 2024-05-19).
- (16) Zhou, J.; Wang, X.; Nie, L.; McKinley, J. M.; Liu, H.; Zhang, B.; Han, Z. Geochemical Background and Dispersion Pattern of the World’s Largest REE Deposit of Bayan Obo, China. *J. Geochem. Explor.* **2020**, *215*, 106545. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106545>.
- (17) Fan, H.-R.; Yang, K.-F.; Hu, F.-F.; Liu, S.; Wang, K.-Y. The Giant Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, China: Controversy and Ore Genesis. *Geosci. Front.* **2016**, *7* (3), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.005>.

- (18) Chen, Z. Global Rare Earth Resources and Scenarios of Future Rare Earth Industry. *J. Rare Earths* **2011**, *29* (1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60401-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60401-2).
- (19) *Kaivokset | Suomessa on Ruotsin jättimäiseen maametallilöytöön verrattuna ”megaluokan hanke”*. Helsingin Sanomat. <https://www.hs.fi/talous/art-2000009328138.html> (accessed 2023-01-18).
- (20) Paddison, R., Laura. *Norway discovers huge trove of metals, minerals and rare earths on its seabed* | *CNN Business*. CNN. <https://www.cnn.com/2023/01/30/business/norway-minerals-seabed-deep-sea-mining-climate-intl/index.html> (accessed 2023-01-30).
- (21) Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- (22) Lu, H.; Guo, X.; Wang, Y.; Diefenbach, K.; Chen, L.; Wang, J.-Q.; Lin, J.; Wang, S. Size-Dependent Selective Crystallization Using an Inorganic Mixed-Oxoanion System for Lanthanide Separation. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (34), 12808–12811. <https://doi.org/10.1039/C9DT02387A>.
- (23) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (24) Yang, P.; Zhuang, Q.; Li, Y.; Gu, J. Green Separation of Rare Earth Elements by Valence-Selective Crystallization of MOFs. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (99), 14902–14905. <https://doi.org/10.1039/C9CC07849E>.
- (25) Higgins, R. F.; Cheisson, T.; Cole, B. E.; Manor, B. C.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. Magnetic Field Directed Rare-Earth Separations. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (5), 1867–1872. <https://doi.org/10.1002/ange.201911606>.
- (26) Song, G.; Yuan, W.; Zhu, X.; Wang, X.; Zhang, C.; Li, J.; Bai, J.; Wang, J. Improvement in Rare Earth Element Recovery from Waste Trichromatic Phosphors by Mechanical Activation. *J. Clean. Prod.* **2017**, *151*, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.086>.
- (27) Van Loy, S.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. Recycling of Rare Earths from Lamp Phosphor Waste: Enhanced Dissolution of LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> by Mechanical Activation. *J. Clean. Prod.* **2017**, *156*, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.160>.
- (28) Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z. The Evolution of Mineral Processing in Extraction of Rare Earth Elements Using Liquid-Liquid Extraction: A Review. *Miner. Eng.* **2018**, *121*, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>.
- (29) Haan, A. B. de; Eral, H. B.; Schuur, B. Chapter 5. Liquid–Liquid Extraction. In *Chapter 5. Liquid–Liquid Extraction*; De Gruyter, 2020; pp 117–154. <https://doi.org/10.1515/9783110654806-005>.
- (30) Yin, X.; Wang, Y.; Bai, X.; Wang, Y.; Chen, L.; Xiao, C.; Diwu, J.; Du, S.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. Rare Earth Separations by Selective Borate Crystallization. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14438. <https://doi.org/10.1038/ncomms14438>.
- (31) Belova, V. V.; Tsareva, Y. V.; Zakhodyaeva, Y. A.; Ivanov, V. K.; Voshkin, A. A. Solvent Extraction of Lanthanides(III) in the Presence of the Acetate Ion Acting as a Complexing Agent Using Mixtures of Cyanex 272 and Caprylic Acid in Hexane. *Processes* **2021**, *9* (12), 2222. <https://doi.org/10.3390/pr9122222>.
- (32) Lata, S.; Singh, P. K.; Samadder, S. R. Regeneration of Adsorbents and Recovery of Heavy Metals: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12* (4), 1461–1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>.
- (33) Sen Gupta, S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *162* (1), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>.

- (34) Raji, Z.; Karim, A.; Karam, A.; Khalloufi, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste* **2023**, *1* (3), 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>.
- (35) Han, Z.; Guo, Z.; Zhang, Y.; Xiao, X.; Xu, Z.; Sun, Y. Adsorption-Pyrolysis Technology for Recovering Heavy Metals in Solution Using Contaminated Biomass Phytoremediation. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *129*, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.003>.
- (36) Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Ren, L. Influence of Pyrolysis Temperature on Characteristics and Heavy Metal Adsorptive Performance of Biochar Derived from Municipal Sewage Sludge. *Bioresour. Technol.* **2014**, *164*, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.048>.
- (37) Lee, Y.-R.; Yu, K.; Ravi, S.; Ahn, W.-S. Selective Adsorption of Rare Earth Elements over Functionalized Cr-MIL-101. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (28), 23918–23927. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07130>.
- (38) Virtanen, E. J.; Perämäki, S.; Helttunen, K.; Väisänen, A.; Moilanen, J. O. Alkyl-Substituted Aminobis(Phosphonates)—Efficient Precipitating Agents for Rare Earth Elements, Thorium, and Uranium in Aqueous Solutions. *ACS Omega* **2021**, *6* (37), 23977–23987. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02982>.
- (39) Zumdahl, S. S. *Chemical Principles*; Boston : Houghton Mifflin, 2005.
- (40) Silva, R. G.; Morais, C. A.; Teixeira, L. V.; Oliveira, É. D. Selective Precipitation of High-Quality Rare Earth Oxalates or Carbonates from a Purified Sulfuric Liquor Containing Soluble Impurities. *Min. Metall. Explor.* **2019**, *36* (5), 967–977. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-0090-6>.
- (41) Masuya-Suzuki, A.; Hosobori, K.; Sawamura, R.; Abe, Y.; Karashimada, R.; Iki, N. Selective Crystallization of Dysprosium Complex from Neodymium/Dysprosium Mixture Enabled by Cooperation of Coordination and Crystallization. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (14), 2283–2286. <https://doi.org/10.1039/D1CC06174G>.
- (42) Nelson, J. J. M.; Cheisson, T.; Rugh, H. J.; Gau, M. R.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. High-Throughput Screening for Discovery of Benchtop Separations Systems for Selected Rare Earth Elements. *Commun. Chem.* **2020**, *3* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0253-x>.
- (43) Bogart, J. A.; Lippincott, C. A.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. An Operationally Simple Method for Separating the Rare-Earth Elements Neodymium and Dysprosium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (28), 8222–8225. <https://doi.org/10.1002/anie.201501659>.
- (44) *Tetrahydrofuran* | *Sigma-Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/search/tetrahydrofuran?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=tetrahydrofuran&type=product> (accessed 2024-06-16).
- (45) Prodius, D.; Klocke, M.; Smetana, V.; Alammar, T.; Garcia, M. P.; L. Windus, T.; C. Nlebedim, I.; Mudring, A.-V. Rationally Designed Rare Earth Separation by Selective Oxalate Solubilization. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (77), 11386–11389. <https://doi.org/10.1039/D0CC02270E>.
- (46) Klemettinen, A.; Adamski, Z.; Chojnacka, I.; Leśniewicz, A.; Rycerz, L. Recovery of Rare Earth Elements from the Leaching Solutions of Spent NdFeB Permanent Magnets by Selective Precipitation of Rare Earth Oxalates. *Minerals* **2023**, *13* (7), 846. <https://doi.org/10.3390/min13070846>.
- (47) Charles, R. G. Rare-Earth Carbonates Prepared by Homogeneous Precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27* (7), 1489–1493. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80008-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80008-2).
- (48) Anawati, J.; Azimi, G. Separation of Rare Earth Elements from a South American Ionic Clay Lixivium by Sequential Precipitation. *Hydrometallurgy* **2022**, *213*, 105946. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105946>.



- (49) Chen, F.; Liu, F.; Wang, L.; Wang, J. Comparison of the Preparation Process of Rare Earth Oxides from the Water Leaching Solution of Waste Nd-Fe-B Magnets' Sulfate Roasting Products. *Processes* **2022**, *10* (11), 2310. <https://doi.org/10.3390/pr10112310>.
- (50) Vaziri Hassas, B.; Rezaee, M.; Pisupati, S. V. Precipitation of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage by CO<sub>2</sub> Mineralization Process. *Chem. Eng. J.* **2020**, *399*, 125716. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125716>.
- (51) Wang, J.; Huang, X.; Cui, D.; Wang, L.; Feng, Z.; Hu, B.; Long, Z.; Zhao, N. Recovery of Rare Earths and Aluminum from FCC Waste Slag by Acid Leaching and Selective Precipitation. *J. Rare Earths* **2017**, *35* (11), 1141–1148. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.05.011>.
- (52) Bogaert, B. V. den; Havaux, D.; Binnemans, K.; Gerven, T. V. Photochemical Recycling of Europium from Eu/Y Mixtures in Red Lamp Phosphor Waste Streams. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2180–2187. <https://doi.org/10.1039/C4GC02140A>.
- (53) Porvali, A.; Agarwal, V.; Lundström, M. REE(III) Recovery from Spent NiMH Batteries as REE Double Sulfates and Their Simultaneous Hydrolysis and Wet-Oxidation. *Waste Manag.* **2020**, *107*, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.042>.
- (54) Pasechnik, L. A.; Skachkov, V. M.; Chufarov, A. Yu.; Suntsov, A. Yu.; Yatsenko, S. P. High Purity Scandium Extraction from Red Mud by Novel Simple Technology. *Hydrometallurgy* **2021**, *202*, 105597. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105597>.
- (55) Pyagai, I. N.; Pasechnik, L. A.; Yatsenko, A. S.; Skachkov, V. M.; Yatsenko, S. P. Recovery of Sludge from Alumina Production. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85* (11), 1649–1653. <https://doi.org/10.1134/S107042721211002X>.
- (56) Kang, X.; Csetenyi, L.; Gadd, G. M. Fungal Biorecovery of Cerium as Oxalate and Carbonate Biominerals. *Fungal Biol.* **2023**, *127* (7), 1187–1197. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2022.07.006>.
- (57) Brisson, V. L.; Zhuang, W.-Q.; Alvarez-Cohen, L. Bioleaching of Rare Earth Elements from Monazite Sand. *Biotechnol. Bioeng.* **2016**, *113* (2), 339–348. <https://doi.org/10.1002/bit.25823>.
- (58) Castro, L.; Gómez-Álvarez, H.; González, F.; Muñoz, J. A. Biorecovery of Rare Earth Elements from Fluorescent Lamp Powder Using the Fungus *Aspergillus Niger* in Batch and Semicontinuous Systems. *Miner. Eng.* **2023**, *201*, 108215. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108215>.
- (59) Schneider, H.-J. Binding Mechanisms in Supramolecular Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (22), 3924–3977. <https://doi.org/10.1002/anie.200802947>.
- (60) O'Connell-Danes, J. G.; Ngwenya, B. T.; Morrison, C. A.; Love, J. B. Selective Separation of Light Rare-Earth Elements by Supramolecular Encapsulation and Precipitation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 4497. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32178-3>.
- (61) James, S. L. Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32* (5), 276–288. <https://doi.org/10.1039/B200393G>.
- (62) Salonen, K. 4,4'-(4-amino-4H-1,2,4-triazoli-3,5-diyli)dibentsoehappopohjaiset metalliorgaaniset verkkorakenteet ja hiilidioksidin suora talteenotto ilmasta.
- (63) Nieminen, L. Metalliorgaaniset huokosmateriaalit ja hiilidioksidin talteenotto.
- (64) Saeed, T.; Naeem, A.; Ud Din, I.; Alotaibi, M. A.; Alharthi, A. I.; Wali Khan, I.; Huma Khan, N.; Malik, T. Structure, Nomenclature and Viable Synthesis of Micro/Nanoscale Metal Organic Frameworks and Their Remarkable Applications in Adsorption of Organic Pollutants. *Microchem. J.* **2020**, *159*, 105579. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>.
- (65) K. Elsaidi, S.; A. Sinnwell, M.; Devaraj, A.; C. Droubay, T.; Nie, Z.; Murugesan, V.; Peter McGrail, B.; K. Thallapally, P. Extraction of Rare Earth Elements Using magnetite@MOF Composites. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (38), 18438–18443. <https://doi.org/10.1039/C8TA04750B>.
- (66) Yang, H.; Peng, F.; Schier, D. E.; Markotic, S. A.; Zhao, X.; Hong, A. N.; Wang, Y.; Feng, P.; Bu, X. Selective Crystallization of Rare-Earth Ions into Cationic Metal-Organic Frameworks

- for Rare-Earth Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (20), 11148–11152. <https://doi.org/10.1002/anie.202017042>.
- (67) Zhao, X.; Wong, M.; Mao, C.; Trieu, T. X.; Zhang, J.; Feng, P.; Bu, X. Size-Selective Crystallization of Homochiral Camphorate Metal–Organic Frameworks for Lanthanide Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (36), 12572–12575. <https://doi.org/10.1021/ja5067306>.
- (68) Gao, H. Y.; Peng, W. L.; Meng, P. P.; Feng, X. F.; Li, J. Q.; Wu, H. Q.; Yan, C. S.; Xiong, Y. Y.; Luo, F. Lanthanide Separation Using Size-Selective Crystallization of Ln-MOFs. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (42), 5737–5739. <https://doi.org/10.1039/C7CC01898C>.
- (69) Bai, Z.; Scheibe, B.; Sperling, J. M.; Albrecht-Schönzart, T. E. Selective Crystallization for Green Separations of Lanthanides Using 5-(Pyrimidyl)Tetrazolate. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22* (9), 5504–5510. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00594>.
- (70) Bai, Z.; Scheibe, B.; Sperling, J. M.; Albrecht-Schönzart, T. E. Syntheses and Characterization of Tetrazolate-Based Lanthanide Compounds and Selective Crystallization Separation of Neodymium and Dysprosium. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (48), 19193–19202. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02840>.
- (71) Peters, E. M.; Kaya, Ş.; Dittrich, C.; Forsberg, K. Recovery of Scandium by Crystallization Techniques. *J. Sustain. Metall.* **2019**, *5* (1), 48–56. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00210-4>.
- (72) Kaya, Ş.; Peters, E. M.; Forsberg, K.; Dittrich, C.; Stopic, S.; Friedrich, B. Scandium Recovery from an Ammonium Fluoride Strip Liquor by Anti-Solvent Crystallization. *Metals* **2018**, *8* (10), 767. <https://doi.org/10.3390/met8100767>.
- (73) Zhuo, C.; Levendis, Y. A. Upcycling Waste Plastics into Carbon Nanomaterials: A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (4). <https://doi.org/10.1002/app.39931>.
- (74) *UPcycling | Sanakirja.fi*. <https://www.sanakirja.fi/english-finnish/uPcycling> (accessed 2024-06-16).
- (75) *Kiertotalouden käsitteet | Kiertooneu*. <https://www.kiertooneu.fi/miksi-kiertotalouden-kiertotalouden-kasitteet> (accessed 2024-06-16).
- (76) Lv, T.-T.; Ma, W.; Zhang, D.; Zhang, T.; Tang, J.-H.; Zeng, X.; Feng, M.-L.; Huang, X.-Y. Rapid and Highly Selective Sr<sup>2+</sup> Uptake by 3D Microporous Rare Earth Oxalates with the Facile Synthesis, High Water Stability and Radiation Resistance. *Chem. Eng. J.* **2022**, *435*, 134906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134906>.
- (77) Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantín, A.; Jordá, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F. Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. *Science* **2010**, *330* (6008), 1219–1222. <https://doi.org/10.1126/science.1196240>.
- (78) Keerthana, M.; Malini, T. P.; Kamaraj, P.; Vivekanand, P. A.; Arulnangai, R.; Kumar, S. J. S.; Harikumar, S.; Arumugam, N.; Almansour, A. I.; Perumal, K. Efficient Photocatalytic Degradation of Water Pollutant Brufen Using Lutetium Doped Cerium Oxide Nanoparticles Synthesized by Chemical Precipitation Method. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2023**, 105118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105118>.
- (79) Rahimi-Nasrabadi, M.; Pourmortazavi, S. M.; Ganjali, M. R.; Norouzi, P. Optimized Synthesis and Characterization of Lutetium Carbonate and Oxide Nanoparticles and Their Use as Degradation Photocatalyst. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (22), 17078–17088. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7634-7>.
- (80) *Wayback Machine*. <https://web.archive.org/web/20140512223610/https://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926081> (accessed 2023-09-28).
- (81) S. Kovacs, M.; Monga, V.; O. Patrick, B.; Orvig, C. Lanthanide(III) and Group 13 Metal Ion Complexes of Tripodal Amino Phosphinate Ligands. *Dalton Trans.* **2006**, *0* (1), 31–38. <https://doi.org/10.1039/B507905E>.

- (82) Naiini, A. A.; Menge, W. M. P. B.; Verkade, J. G. Titanatranes and Azatitanatranes: Nucleophilic Substitution Reactions on the Axial Position. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (26), 5009–5012. <https://doi.org/10.1021/ic00026a028>.
- (83) Lakshminarayanan, P. S.; Ravikumar, I.; Suresh, E.; Ghosh, P. Encapsulation of Halides within the Cavity of a Pentafluorophenyl-Substituted Tripodal Amine Receptor. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (12), 4769–4771. <https://doi.org/10.1021/ic062380g>.
- (84) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72* (2), 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- (85) Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- (86) Weiblen, D. G. The Infrared Spectra of Fluorocarbons and Related Compounds. In *Fluorine Chemistry*; Elsevier, 1954; pp 449–503. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395575-3.50012-9>.
- (87) Larkin, P. Introduction. In *Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier, 2011; pp 1–5. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1>.
- (88) Cockell, C. S.; Santomartino, R.; Finster, K.; Waajen, A. C.; Eades, L. J.; Moeller, R.; Rettberg, P.; Fuchs, F. M.; Van Houdt, R.; Leys, N.; Coninx, I.; Hatton, J.; Parmitano, L.; Krause, J.; Koehler, A.; Caplin, N.; Zuijderduijn, L.; Mariani, A.; Pellari, S. S.; Carubia, F.; Luciani, G.; Balsamo, M.; Zolesi, V.; Nicholson, N.; Loudon, C.-M.; Doswald-Winkler, J.; Herová, M.; Rattenbacher, B.; Wadsworth, J.; Craig Everroad, R.; Demets, R. Space Station Biomineral Experiment Demonstrates Rare Earth Element Extraction in Microgravity and Mars Gravity. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 5523. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19276-w>.

## 11 Liitteet

Liite 1: Yhdisteen **1** <sup>1</sup>H-NMR-spektri

Liite 2: Yhdisteen **1** <sup>19</sup>F-NMR-spektri

Liite 3: Yhdisteen **2** <sup>1</sup>H-NMR-spektri

Liite 4: Yhdisteen **2** <sup>19</sup>F-NMR-spektri

Liite 5: Yhdisteen **2** massaspektrometrinen mittauksen tulos

Liite 6: Yhdisteen **2** IR-spektri

Liite 7: Kiderakenteiden ominaisuuksia

Liite 8: Yhdisteen **3** <sup>1</sup>H-NMR-spektri

Liite 9: Yhdisteen **3** <sup>19</sup>F-NMR-spektri

Liite 10: Yhdisteen **3** massaspektrometrinen mittauksen tulos

Liite 11: Yhdisteen **3** IR-spektri

Liite 12: Yhdisteen **12** IR- spektri

Liite 13: Pentafluorobentsoehapon fluoridisuolan  $^1\text{H}$ -NMR-spektri

Liite 14: Pentafluorobentsoehapon fluoridisuolan  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektri

Liite 15: Pentafluorobentsoehapon fluoridisuolan IR-spektri

Liite 16: Yhdisteen **4** IR-spektri

Liite 17: Yhdisteen **5** IR-spektri

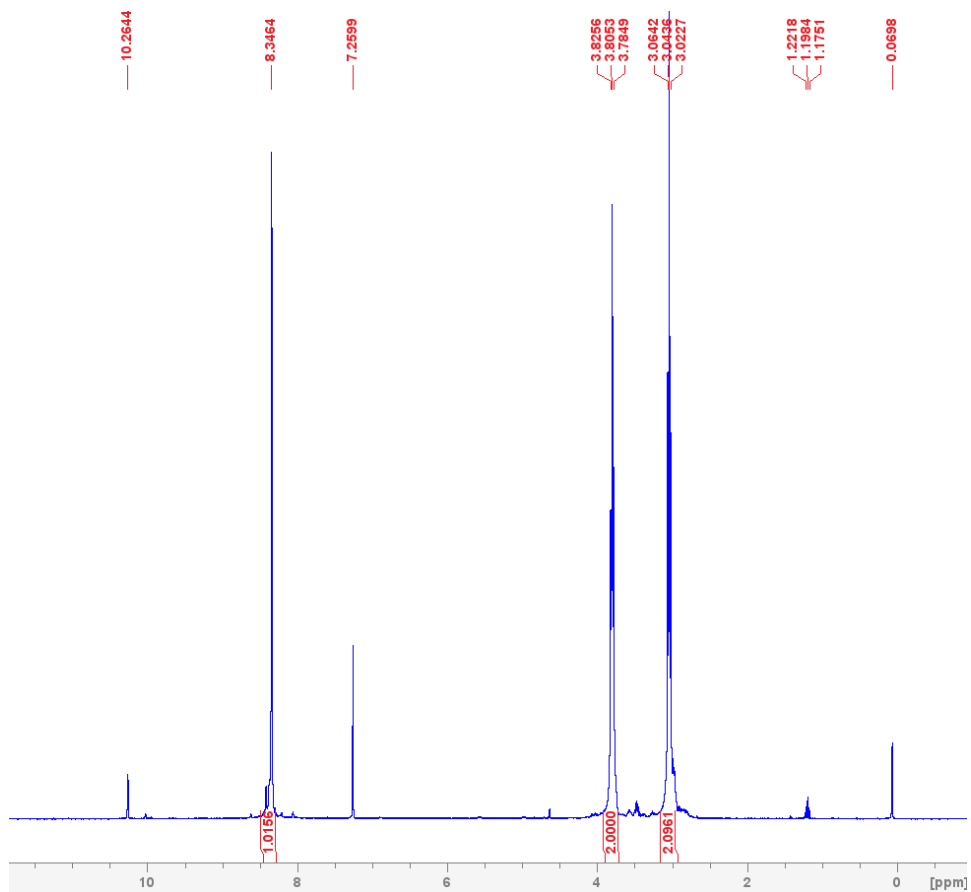
Liite 18: Yhdisteen **6** IR-spektri

Liite 19: Yhdisteen **7** IR-spektri

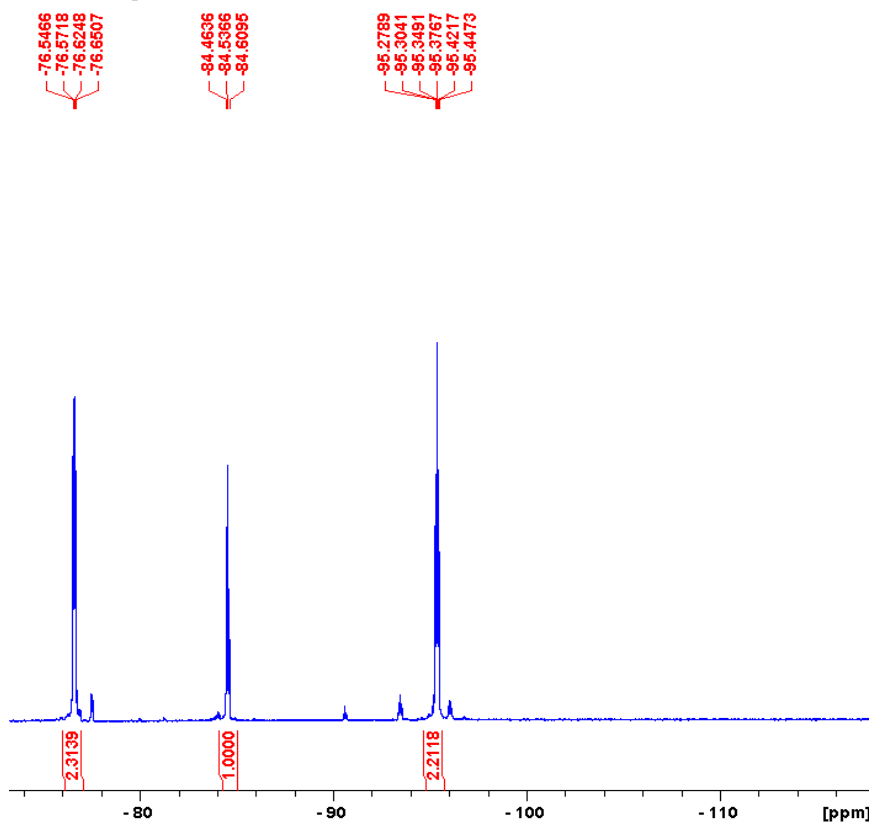
Liite 20: Yhdisteen **8** IR-spektri

Liite 21: Yhdisteen **9** IR-spektri

Liite 22: Yhdisteen **10** IR-spektri

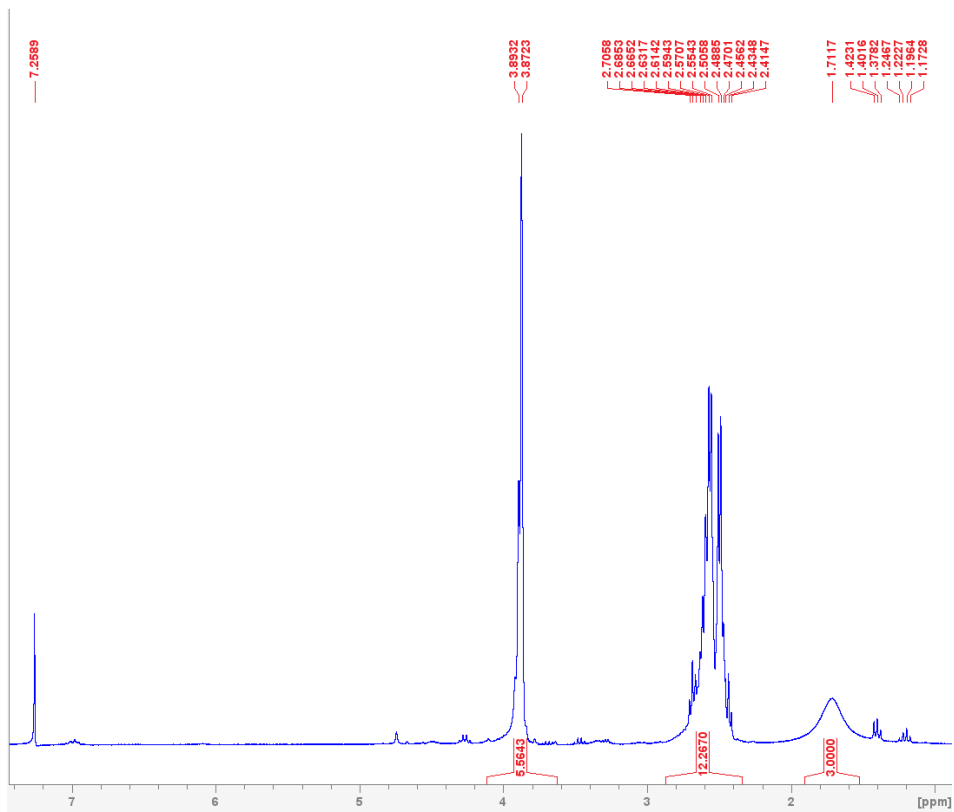
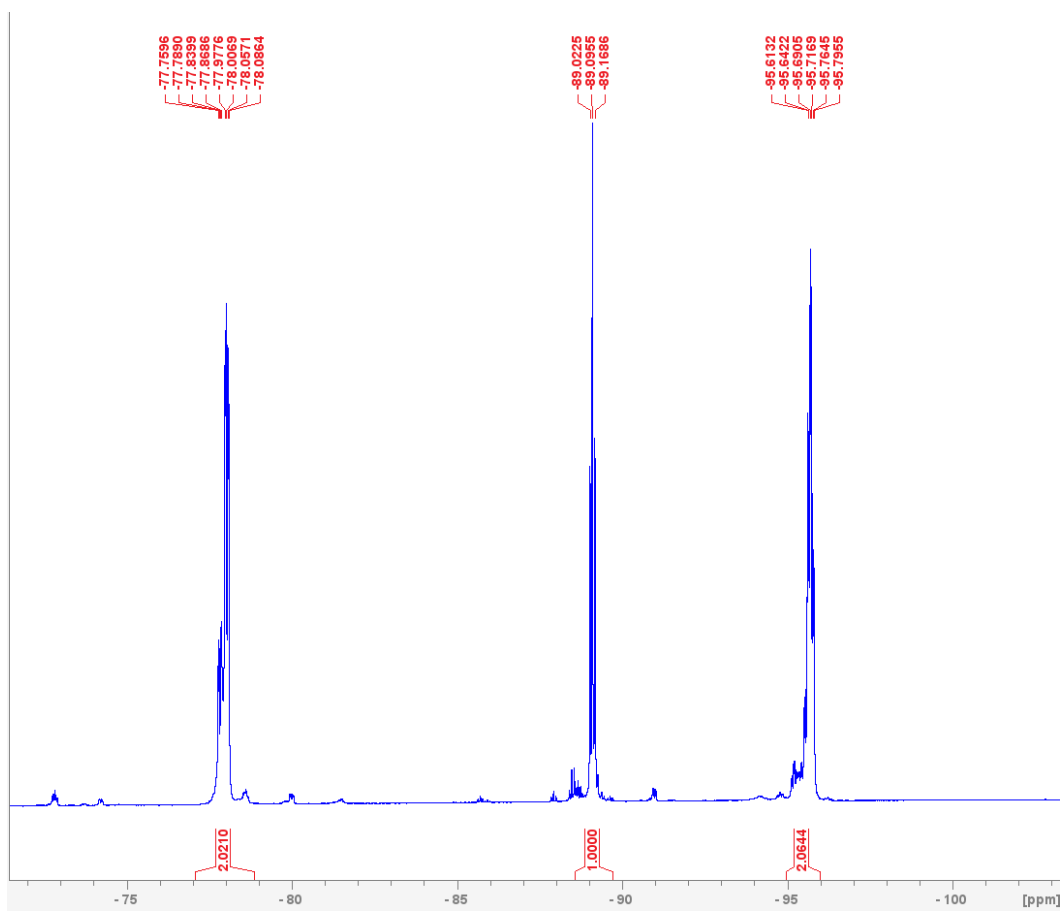


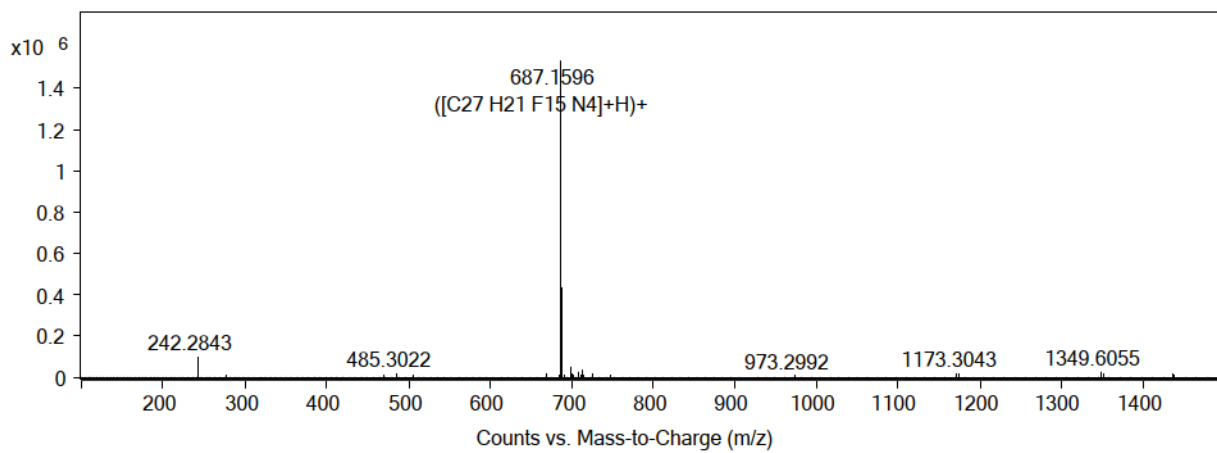
Liite 1.

Yhdisteen 1  $^1\text{H}$ -NMR-spektri

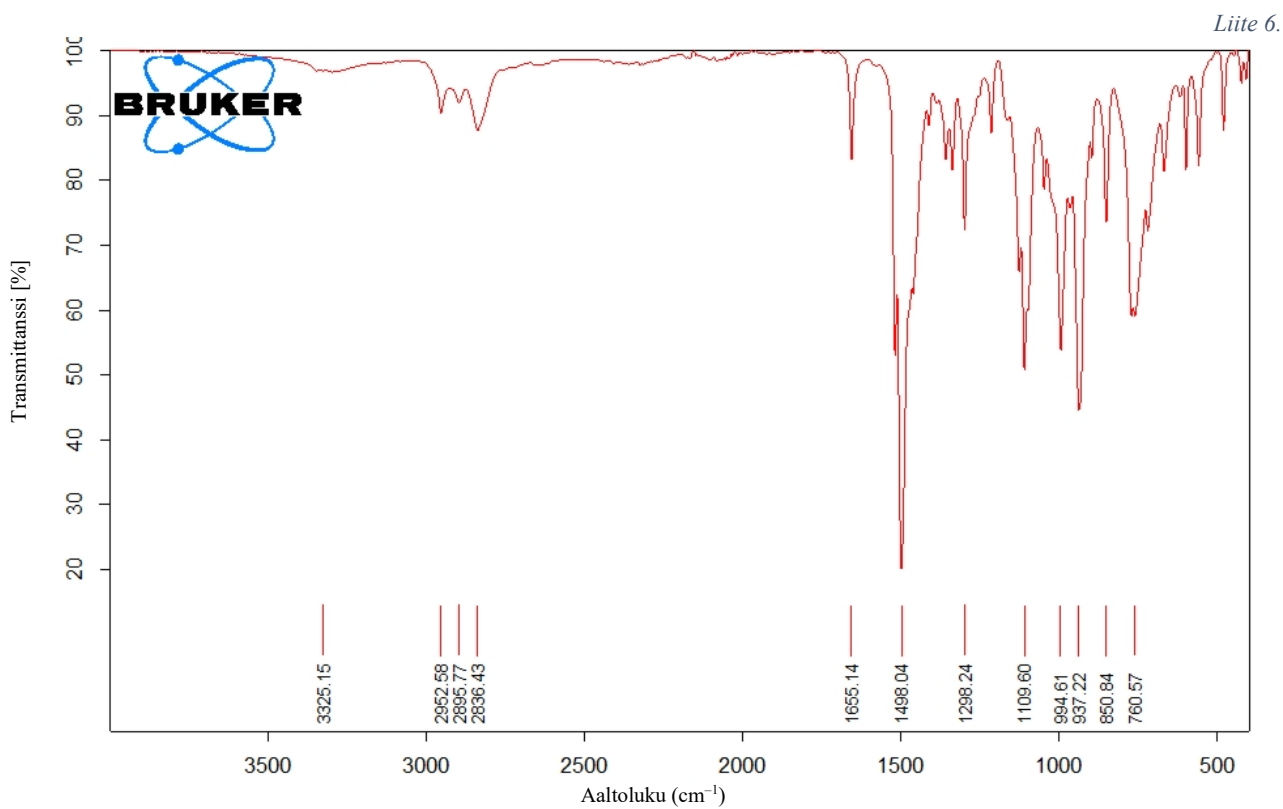
Liite 2.

Yhdisteen 1  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektri

Yhdisteen 2  $^1\text{H}$ -NMR-spektriYhdisteen 2  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektri



Yhdisteen 2 massaspektrometrinen mittaus tulos



Yhdisteen 2 IR-spektri

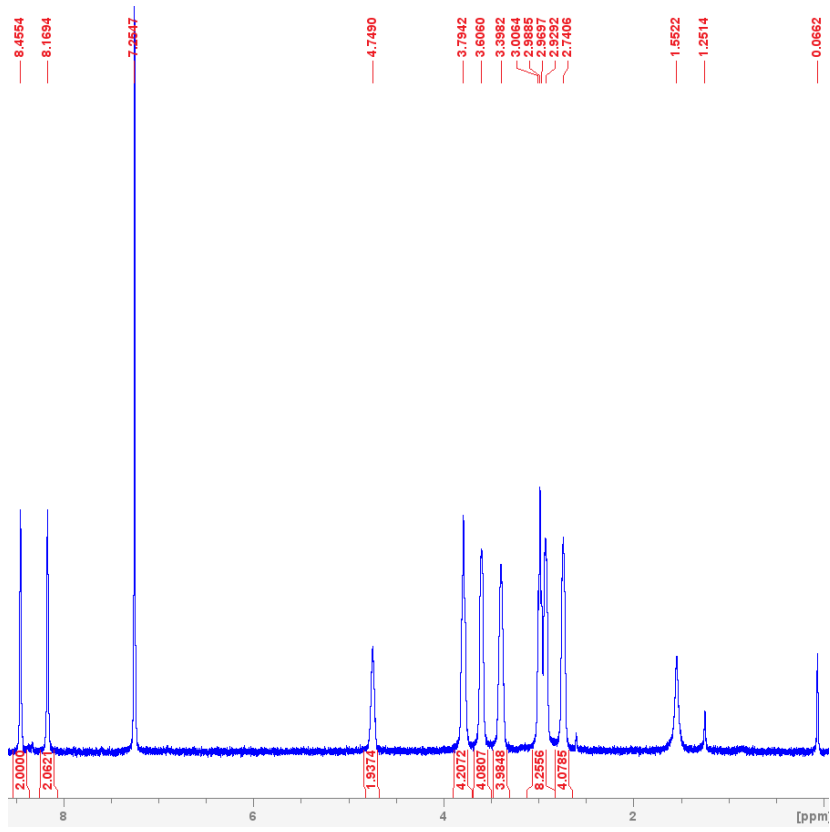
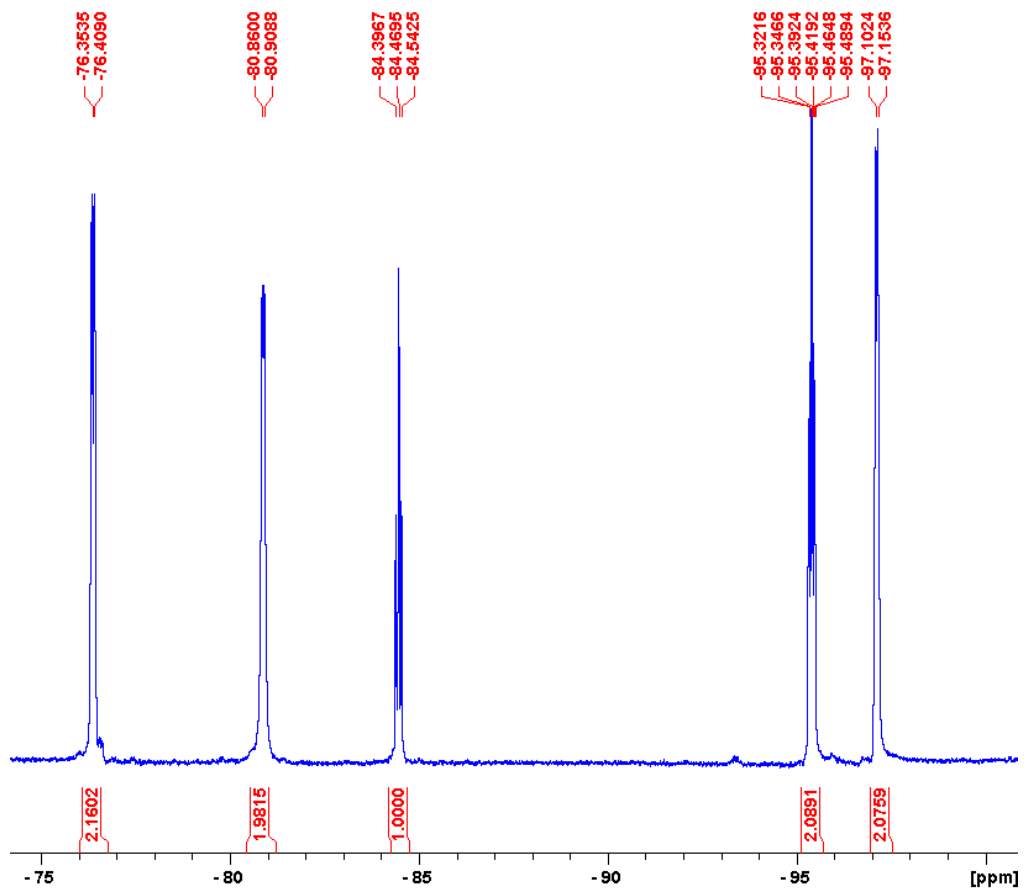
	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>CSD:LIHNEW</b>
Empiirinen kaava	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> F <sub>18</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> F <sub>16</sub> N <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>15</sub> N <sub>4</sub>
Moolimassa g•mol <sup>-1</sup>	956,23	1473,29	795,85
Kidejärjestelmä	Ortorombinen	Monokliininen	Monokliininen
Avaruusryhmä	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	P 21/n
a, Å	19,4538(3)	9,46880(10)	12,4379(17)
b, Å	7,50580(10)	8,54080(10)	14,1005(19)
c, Å	27,0428(3)	19,1062(2)	18,570(2)
α, °	90	90	90
β, °	90	92,3910(10)	95,824(4)
γ, °	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	3948,69(9)	1543,79(3)	3240,01
Z	4	1	4
2θ väli, °	3,268–76,658	4,633–76,524	1,82–22,50
Kerättyjä heijastuksia	38031	15143	12871
Erilaisia heijastuksia	6881	2919	2141
Täydellisyys	1,000	0,998	0,952
GOF on F <sup>2</sup>	1,295	1,075	0,986
R1 (I>2σ(I))	0,1143	0,0364	0,0693
wR2 (I>2σ(I))	0,2680	0,1055	0,1349
R1 (koko data)	0,1175	0,0385	0,1574
wR2 (koko data)	0,2742	0,1076	0,1710

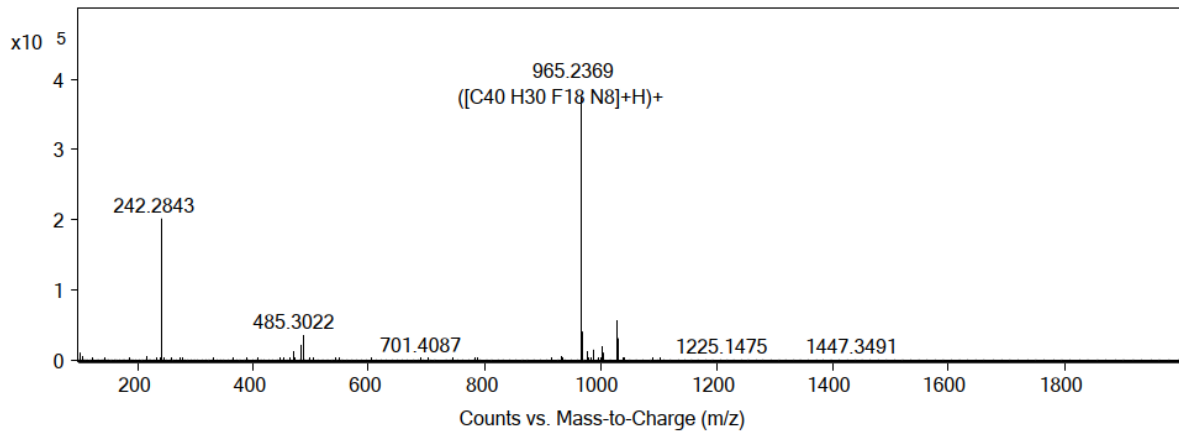
Kiderakenteiden ominaisuuksia



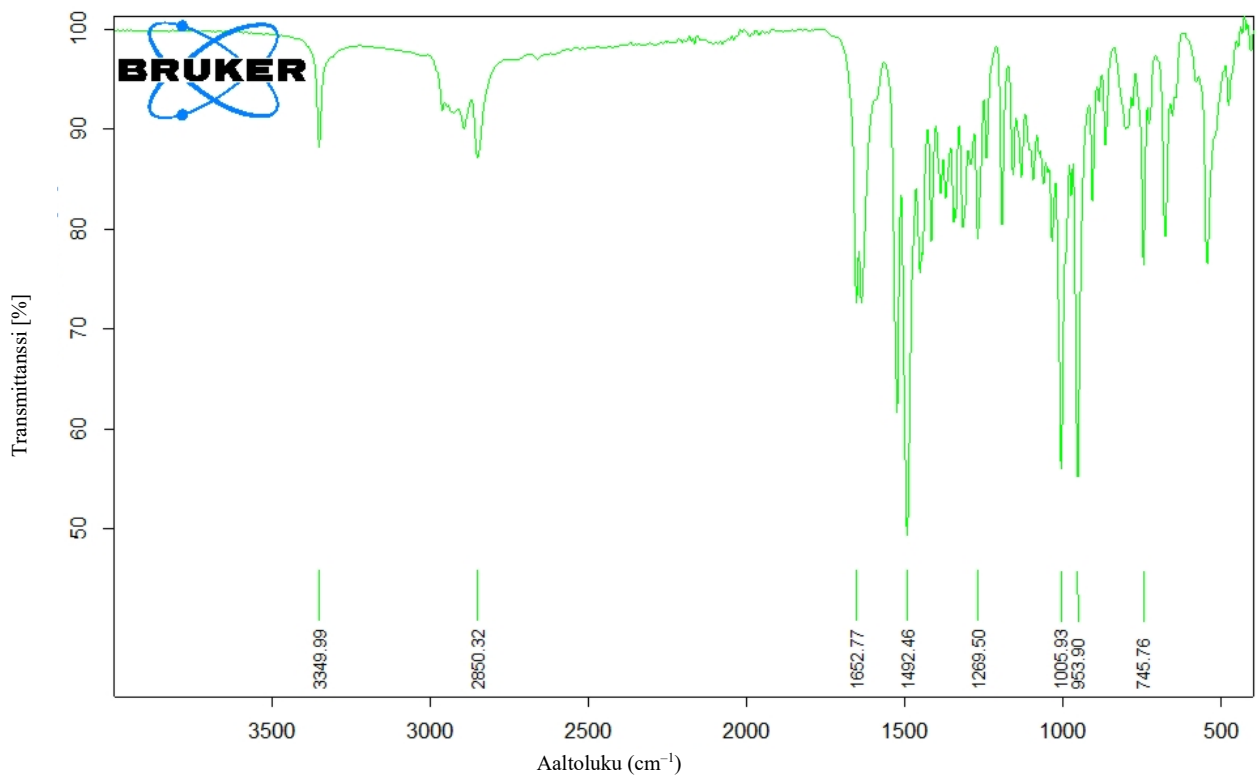
	<b>13a</b>	<b>13c</b>	<b>13b</b>
Empiirinen kaava	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> F <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> F <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> F <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Moolimassa g•mol <sup>-1</sup>	590,41	622,45	416,35
Kidejärjestelmä	Trikliininen	Monokliininen	Trikliininen
Avaruusryhmä	P-1	P <sub>2</sub> /c	P-1
a, Å	8,0566(3)	15,6761(2)	7,7817(2)
b, Å	12,4794(4)	11,78730(10)	8,0957(2)
c, Å	12,4976(7)	16,0678(3)	15,3070(3)
α, °	91,138(3)	90	75,534(2)
β, °	92,041(4)	118,206(2)	75,982(2)
γ, °	105,773(3)	90	79,948(2)
V, Å <sup>3</sup>	1207,88(9)	2616,43(8)	899,24(4)
Z	2	4	2
2θ väli, °	3,540–76,382	3,199–76,423	3,048–76,461
Kerättyjä heijastuksia	18293	27134	18344
Erilaisia heijastuksia	3333	4507	3554
Täydellisyys	0,977	0,999	0,999
GOF on F <sup>2</sup>	1,199	1,054	1,061
R1 (I>2σ(I))	0,0554	0,0431	0,0301
wR2 (I>2σ(I))_	0,1844	0,1118	0,0801
R1 (koko data)	0,0947	0,0523	0,0314
wR2 (koko data)	0,2395	0,1172	0,0812

*Kiderakenteiden ominaisuuksia*

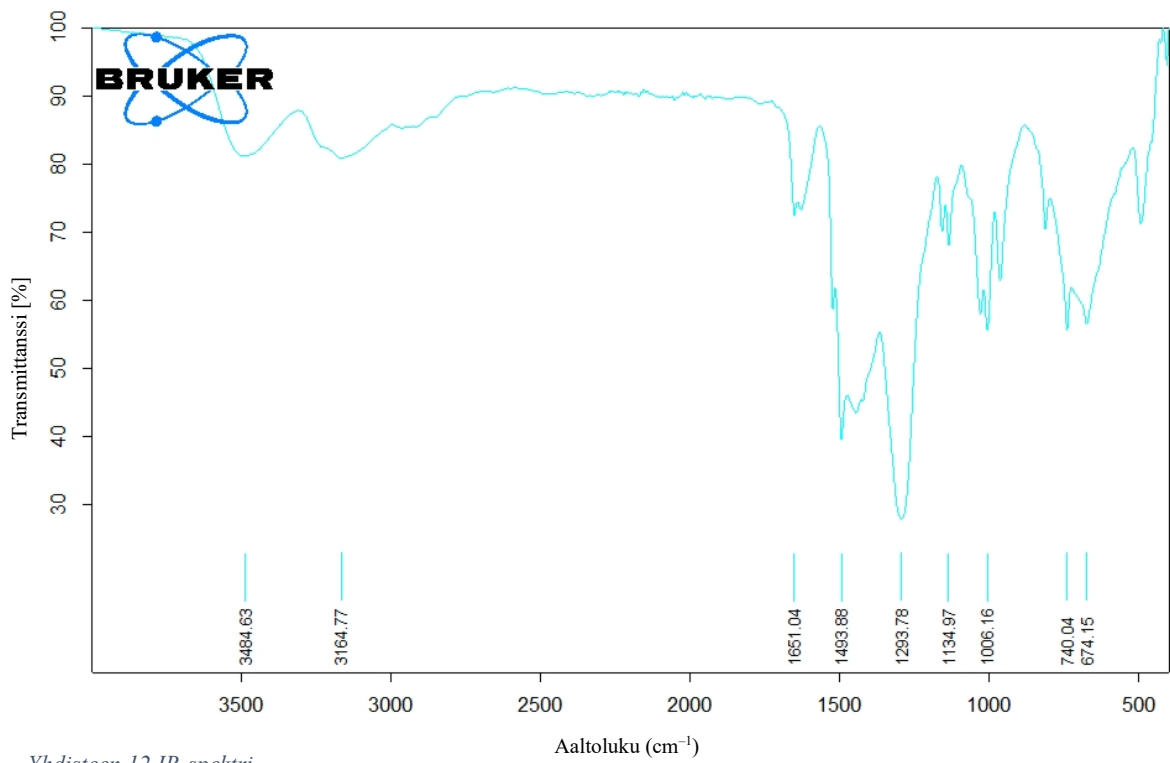
Yhdisteen 3  $^1\text{H}$ -NMR-spektriYhdisteen 3  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektri



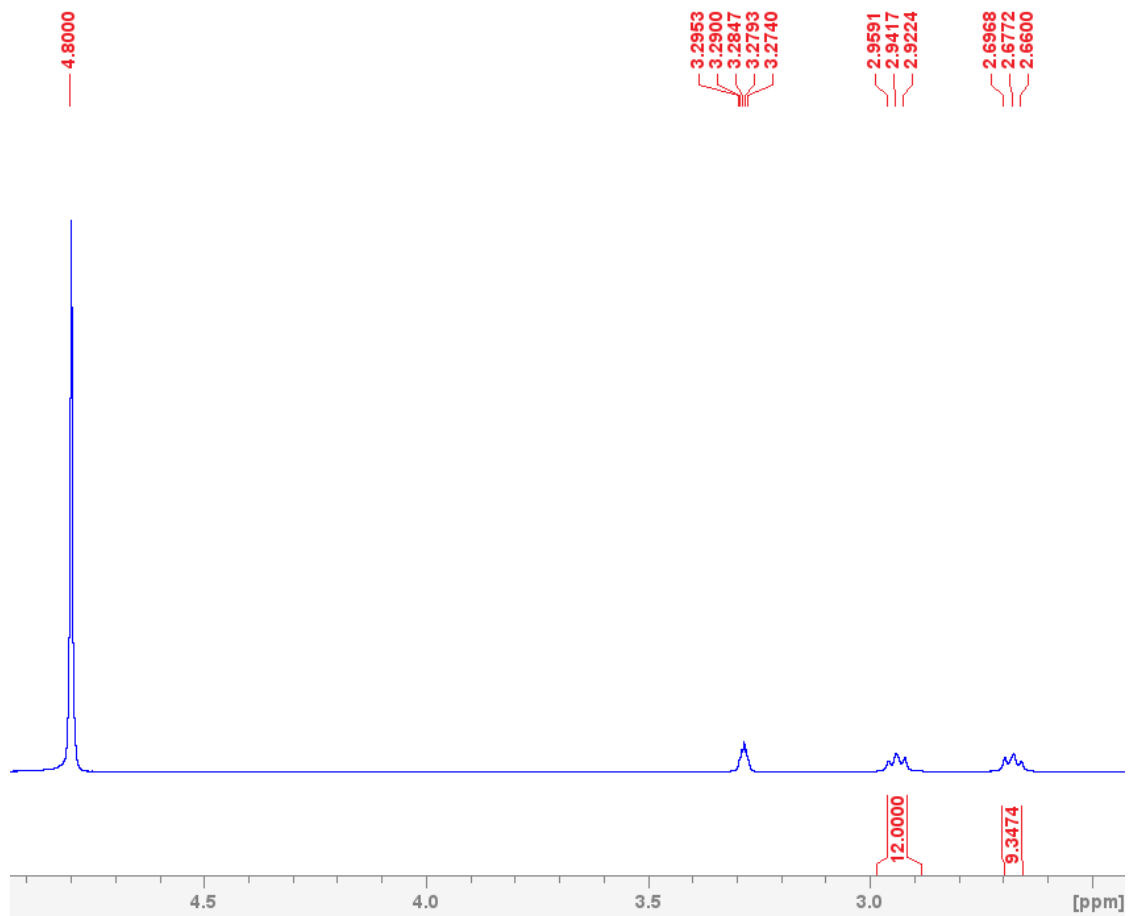
Yhdisteen 3 massaspektrometrinen mittaus tulos

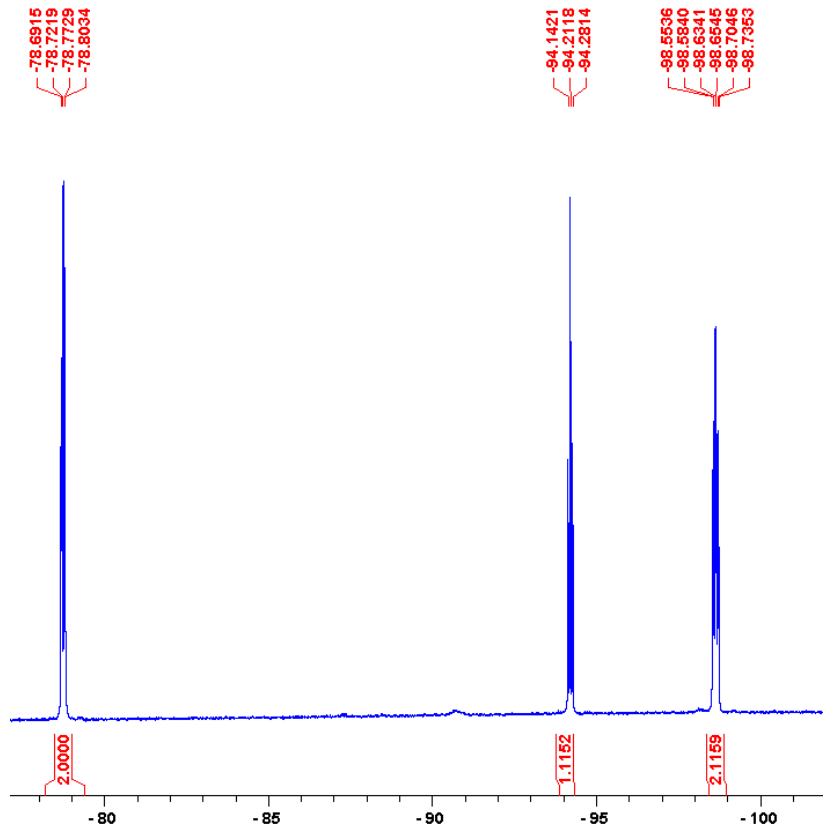
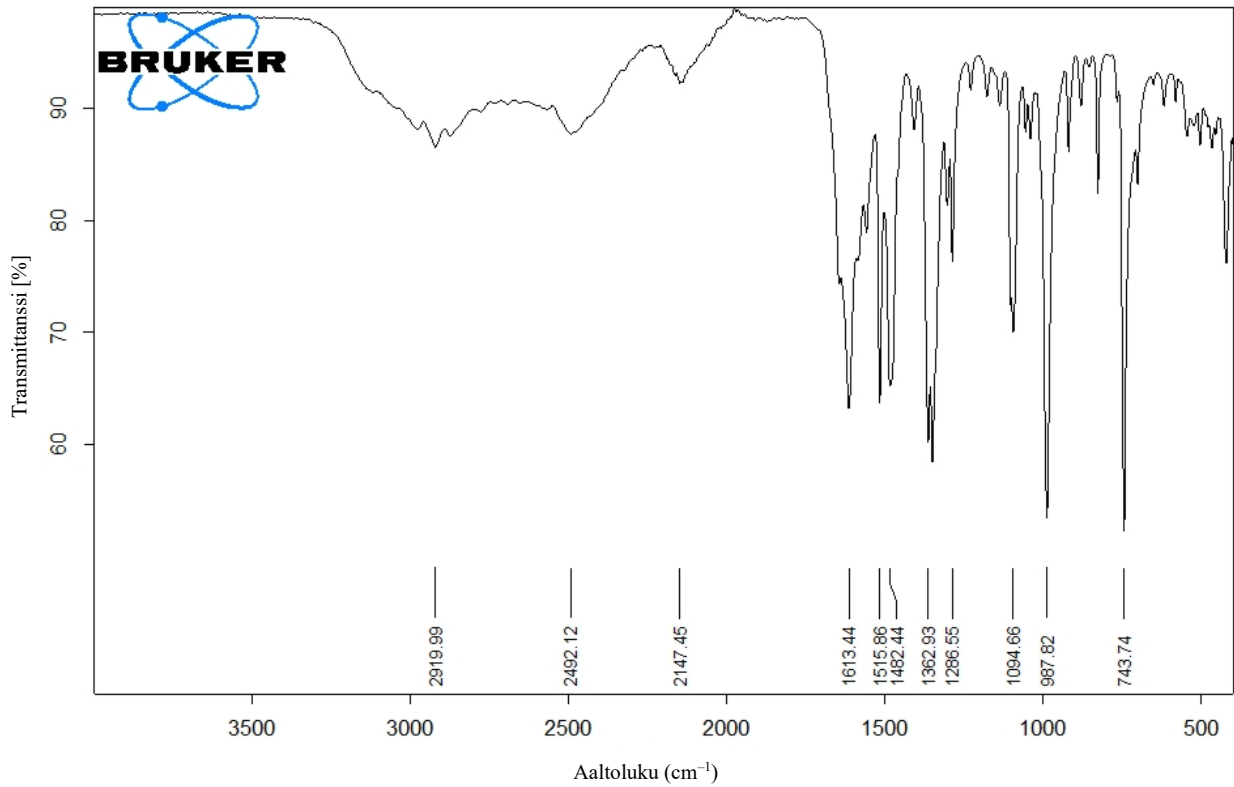


Yhdisteen 3 IR-spektri

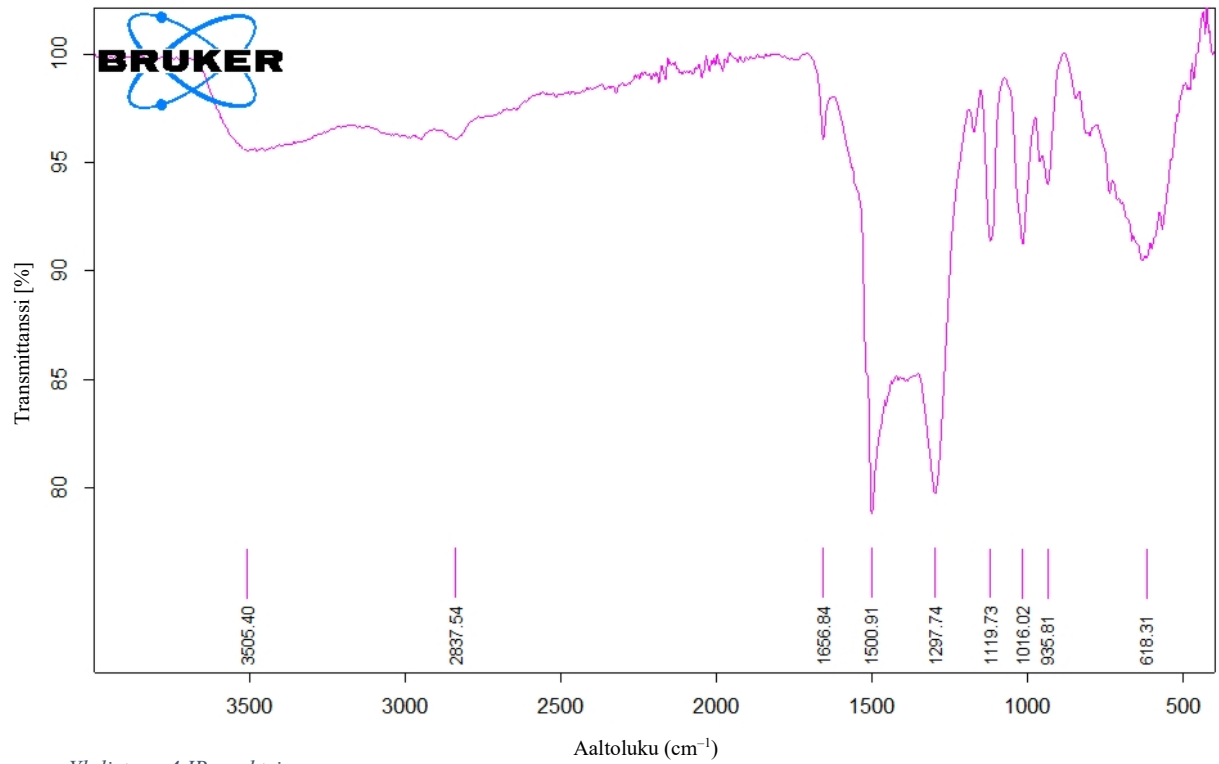


Yhdisteen 12 IR-spektri

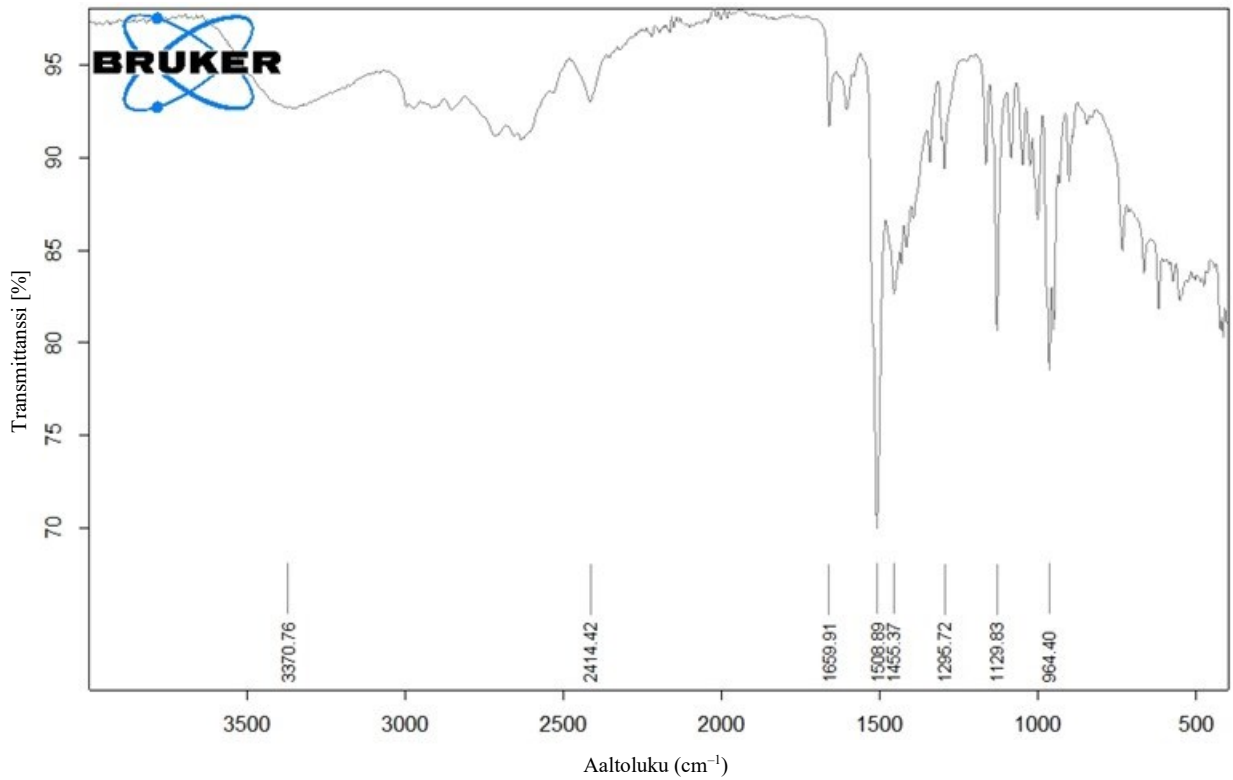
Yhdisteen 13 <sup>1</sup>H-NMR-spektri

Yhdisteen 13  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektri

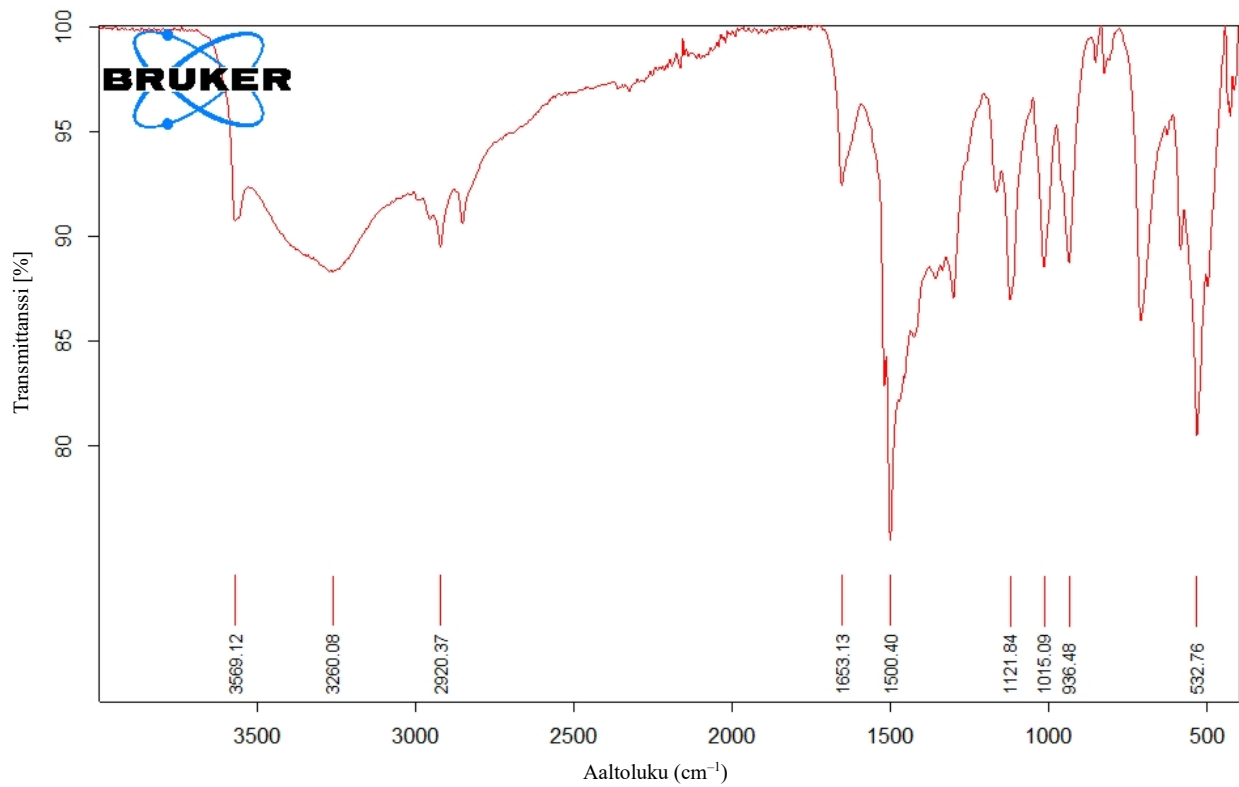
Yhdisteen 13 IR-spektri



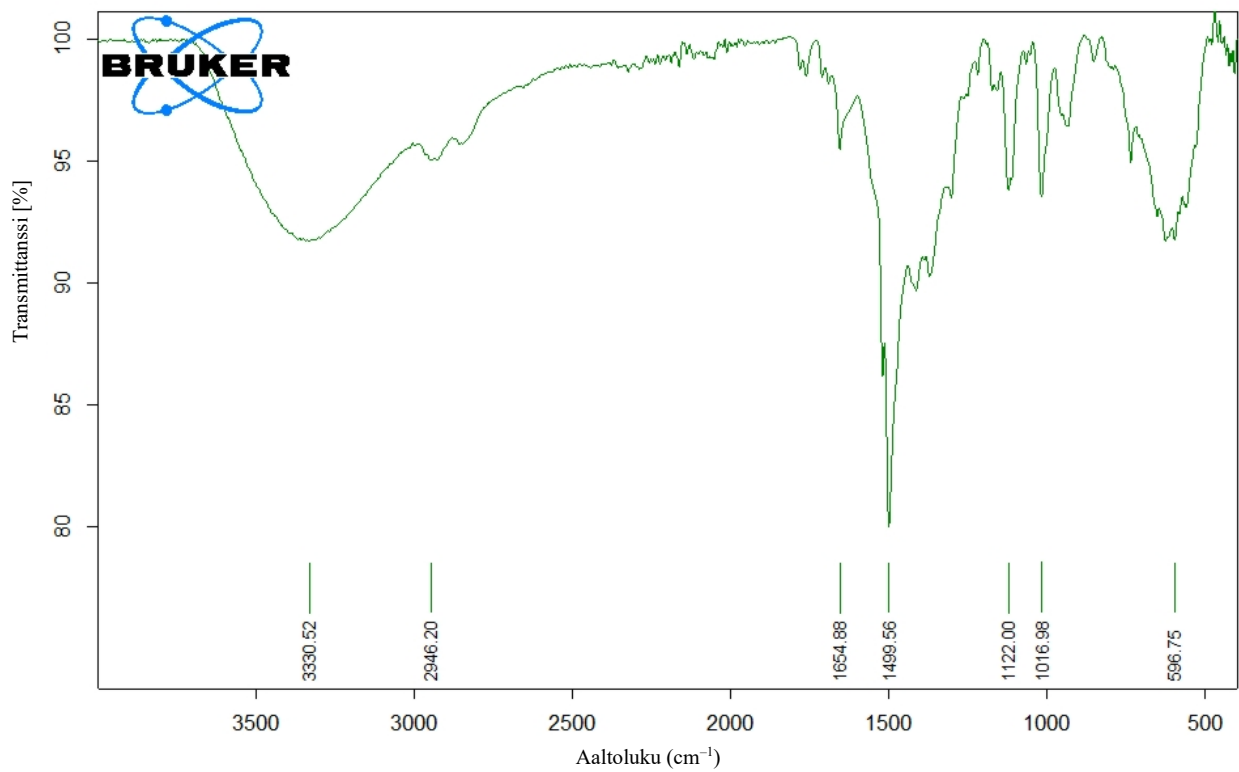
Yhdisteen 4 IR-spektri



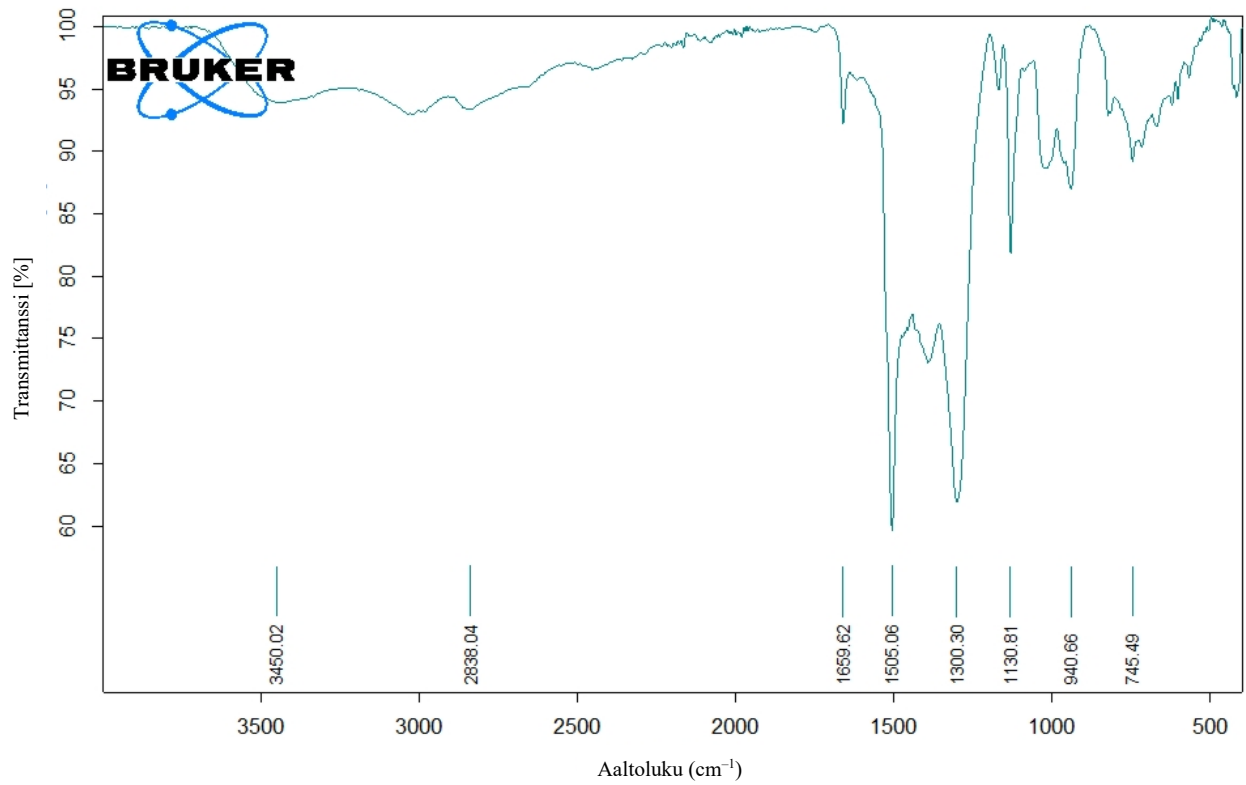
Yhdisteen 5 IR-spektri



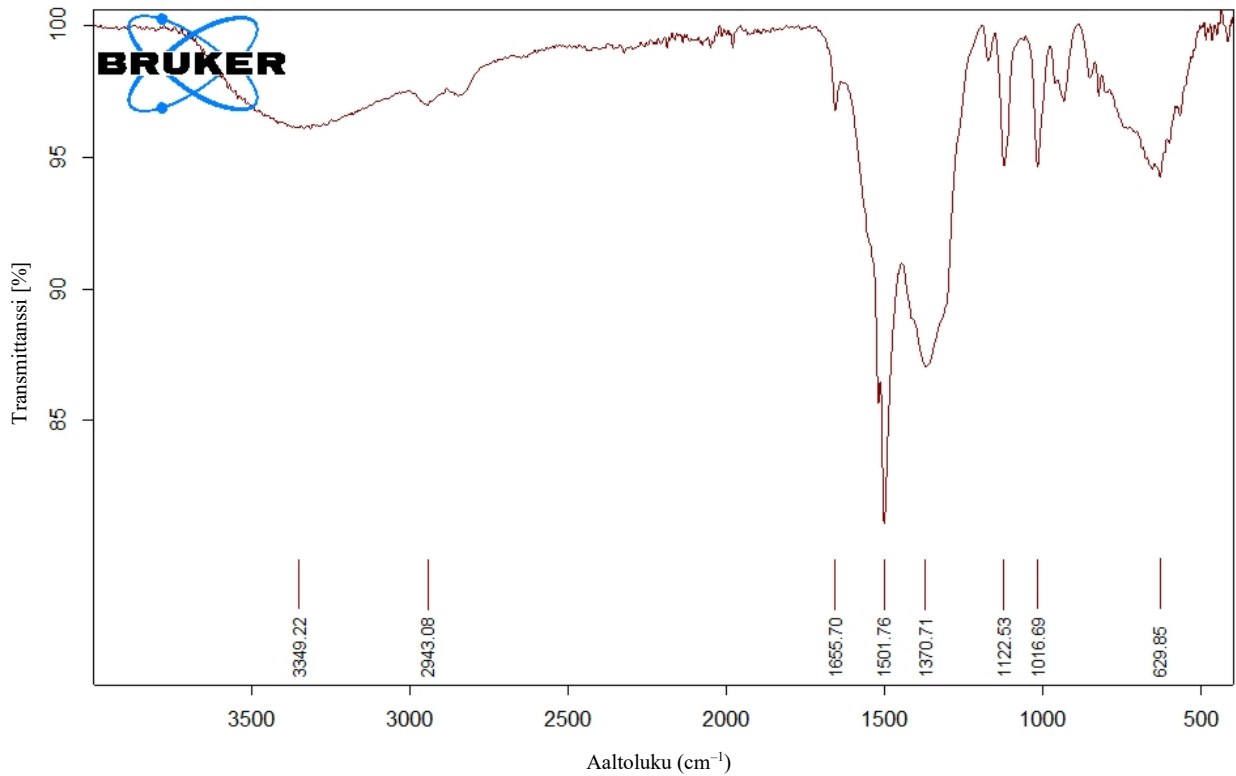
Yhdisteen 6 IR-spektri



Yhdisteen 7 IR-spektri

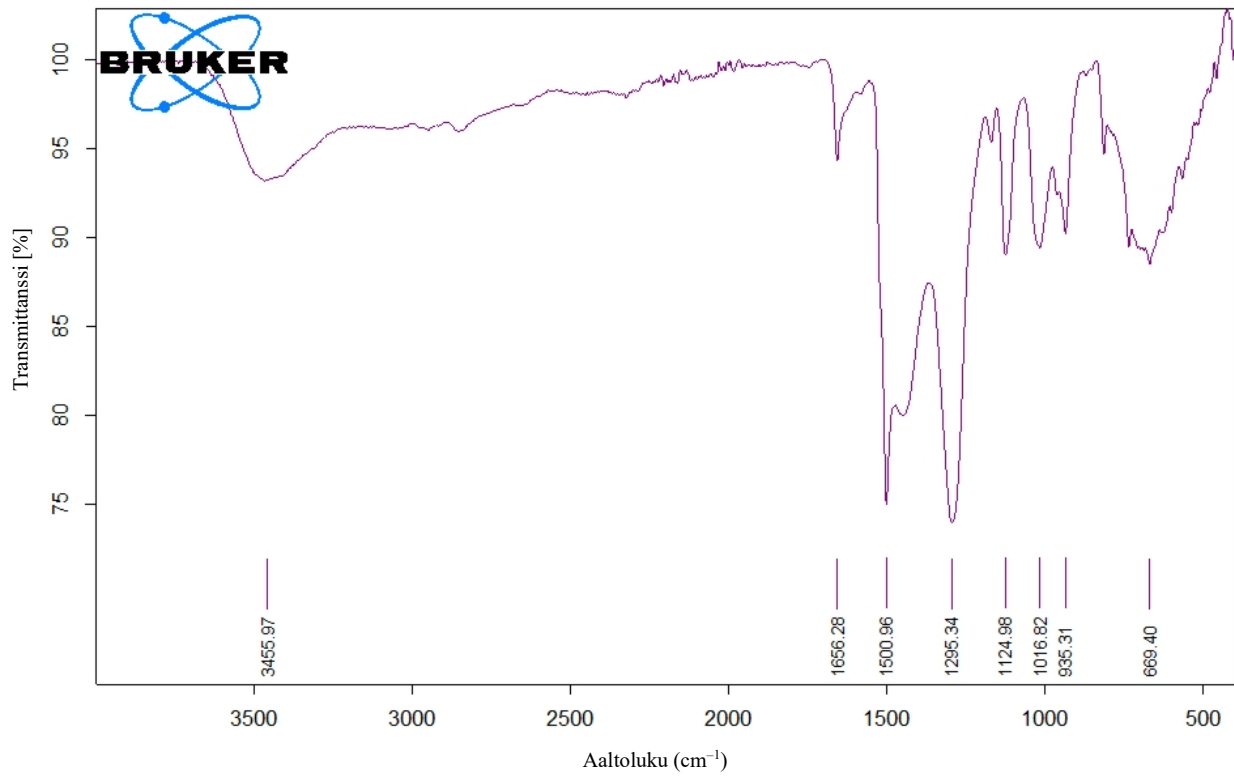


Yhdisteen 8 IR-spektri



Yhdisteen 9 IR-spektri





Yhdisteen 10 IR-spektri