

## 1,3-ジアミノカリックス[4]アレーン塩酸塩の結晶による Pt(IV)イオンの選択的捕集

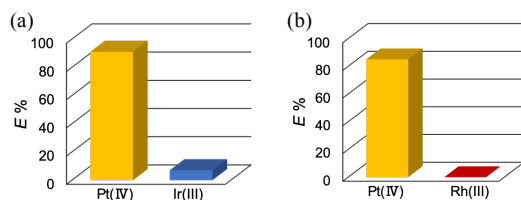
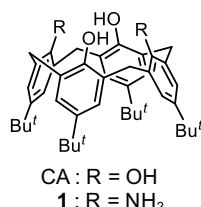
(東北大院工) ○石渡 圭悟・藤巻 佑太・久留主 優・諸橋 直弥・服部 徹太郎

Selective collection of Pt(IV) from water with the crystals of 1,3-diaminocalix[4]arene hydrochloride (Graduate School of Engineering, Tohoku University) ○Keigo Ishiwata, Yuta Fujimaki, Yu Kurusu, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

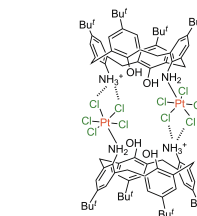
Solid-phase extraction is an ideal method for the industrial recovery of platinum group metals (PGMs) from precious metal wastes because it can separate PGMs directly and selectively from water using a solid-phase extractant. In this study, we have investigated the extraction of Pt(IV) from aqueous solutions containing PGMs with crystals of a hydrochloride salt of **1**. To an acidic aqueous solution containing metal ions (1 molar equiv each to **2**) were added crystals of compound **2** and the suspension was stirred at 30 °C. Extraction % (*E* %) was calculated as the decreasing of the metal concentration in the aqueous phase. In the competitive experiment, the crystals of **2** selectively captured Pt(IV) over Ir(III) and Rh(III) from an aqueous solution containing H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with high concentration (Fig. 1). At Pt(IV) extraction, the formation of a stable sandwich type complex with two protonated host and two PtCl<sub>5</sub><sup>-</sup> was confirmed, which was considered to be the reason for the Pt(IV) selectivity (Fig. 2).

**Keywords :** calixarene, Platinum Group Metal(PGM), solid extraction

貴金属廃棄物中からの白金族元素 (PGM) の回収法として、一般的に溶媒抽出法が広く用いられている。しかし、環境負荷を軽減するためには、固相抽出剤を用いて水中から金属イオンを直接かつ高選択的に分離できることが望ましい。本研究では、1,3-ジアミノカリックス[4]アレーン<sup>1)</sup>を塩酸塩<sup>2</sup>とした結晶を用いて、水中からのPt(IV)の選択的抽出に挑戦した。<sup>2</sup>に対して1当量の金属イオンを含む酸性溶液に<sup>2</sup>の結晶を添加し、30 °Cで攪拌させた。結晶を濾過により除去した後、水相の残存金属イオン減少率として抽出率*E* %を算出した。複数種のPGMsが混在する高濃度リン酸中で抽出実験を行なったところ、Ir(III),Rh(III)に対してPt(IV)を選択的に抽出することに成功した(Fig. 1)。この優れたPt(IV)選択性は、PtCl<sub>5</sub><sup>-</sup>とプロトン化した<sup>1</sup>によって電荷の釣り合いが取れた安定なサンドイッチ型錯体が形成されることに起因する(Fig. 2)。



**Fig. 1** *E* % of Pt(IV) and Ir(III) (a) and Pt(IV) and Rh(III) (b) in competitive extraction. Aq. phase: 2 mL of aq. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10 M) containing metal ions (6.0 μmol each). Solid phase: **2** (6.0 μmol).



**Fig. 2** The structure of Pt(IV) complex of **1**.

- 1) Nakamura, Y.; Tanaka, S.; Serizawa, R.; Morohashi, N.; Hattori, T. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2168.