

## トリメチロール型三脚状分子によるホウ素の抽出挙動

大渡啓介・武富昭人・川喜田英孝・森貞真太郎・井上勝利

### Extraction Behavior of Boron with Trimethylol Type Tripodal Molecule

By

Keisuke OHTO\*, Akihito TAKEDOMI\*, Hidetaka KAWAKITA\*\*, Shintaro MORISADA\*,  
and Katsutoshi INOUE\*

**Abstract:** Solubility of alkenyltrimethylol, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-9-decene into organic solvents was investigated. The solubility of alkenyltrimethylol was significantly higher than that of alkyltrimethylol due to unsaturated group. Extraction behavior of boric acid with 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-9-decene was investigated. Extraction rate was sufficiently fast, the extraction was dependent on pH value followed by  $pK_a$  value of boric acid. It was found that the stoichiometry of boric acid and 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-9-decene was 1 : 1 and the extraction equilibrium constant was estimated. The extracted boron was effectively stripped with alkali solutions.

**Key words:** Boron, Alkenyl trimethylol, Extraction mechanism, Selectivity, Solubility

#### 1. はじめに

ホウ素は古来より釉薬として、今日では主にホウ酸塩としてガラス原料として用いられる。目薬などの医薬品、めっき浴剤、殺虫剤、除草剤、また高温用の熱電対としてロケットエンジンノズル、高温半導体用の添加剤などにも用いられる他、熱中性子吸収断面積が大きい原子炉材としての利用も注目されてきた。ホウ素は動植物にとって必須元素である一方、過剰な摂取は人体にとって悪影響を及ぼすため環境中から回収・除去する必要がある。<sup>(1,2)</sup>100ppm を越えるホウ素含有廃水の処理には硫酸アルミニウムと消石灰から生成されるアルミン酸カルシウムと反応させ除去する方法が主流であるが、10ppm 程度までしか軽減できない欠点があり、改善が求められている。<sup>(3)</sup>

有価金属の回収や有害元素の除去の湿式法として溶媒抽出法が知られる。溶媒抽出法は溶質を含む水相から抽出試薬を含む有機相に目的物質を移相する方法であり、大量処理が可能な処理法である。<sup>(4)</sup>溶媒抽出法の回収・除去効率は主として用いる抽出試薬に依存する。<sup>(5)</sup>ホウ素はホウ酸として安定に存在し、ポリオール、特に1,3-ジオール化合物と可逆的にエステルを形成することが知られている。<sup>(3,6)</sup>

本研究では3つのヒドロキシメチル基を有する三脚状分子に着目する。トリメチロール型三脚状分子は狭小な配位空間を提供するために分離性能が期待できること、1分子内に3つの官能基を有するため高い結合能力を有すること、 $C_3$ 対称性を有することなどが特長として挙げられる。<sup>(7)</sup>当研究室でその誘導体が抽出試薬<sup>(8-11)</sup>、イオン交換樹脂<sup>(11)</sup>やイオンセンサー<sup>(12)</sup>として用いられてきた。トリメチロール型三脚状分子は互いのヒドロキシメチル基が1,3-ジオールの関係であるため、ホウ酸に対して高い選択性と抽出能力が期待できる。本論文では、ホウ素に対する三脚状分子の抽出有用性について検証するため、有機溶媒への溶解度、ホウ素抽出の反応機構解析、逆抽出挙動などについて検討したので報告する。

#### 2. 実験

##### 2-1 試薬

本研究で用いた三脚状分子は3つの親水基に対して1つの疎水基しか有さないため、脂溶性が低く、溶媒抽出試薬として用いるのに不適である。脂溶性の改善のため、疎水基に不飽和結合を有する三脚状分子に着目した。不飽和型三脚状分子である1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-9-decene と飽和型三脚状分子、1,1,1-Trimethylol nonane は常法<sup>(7,13)</sup>により、10-ウンデセナールとオクタナールからそれぞれ合成した。2つの抽出試薬の構造と省略記号を図1に示す。

平成 29 年 5 月 1 日受理

\*工学系研究科循環物質化学専攻 \*\*先端融合工学専攻

©佐賀大学大学院工学系研究科

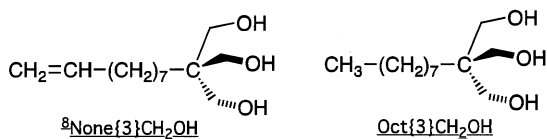


Fig. 1 Structures of trimethylol compounds

### 2-2 抽出試薬の有機溶媒への溶解度

トリメチロール型三脚状分子の希釈剤としての有機溶媒への乏しい溶解度が懸念されたため、各種有機溶媒へのおおまかな溶解度を検討した。各溶媒を5 cm<sup>3</sup>ずつマイクロチューブに取り、定量された適量の<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHを加え、30°Cで5分程度超音波を照射し、目視による溶解を確認した。溶解した際には、さらに適量のトリメチロール化合物を加えて、同様に確認した。比較のため、飽和型三脚状分子であるOct{3}CH<sub>2</sub>OHについても同様に実験を行った。

### 2-3 ホウ素の抽出挙動

有機相は<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHの濃度が100 mM (M = mol dm<sup>-3</sup>) となるようにオクタノールに溶解して調製した。水相はホウ素が5.00 ppmとなるようにホウ酸を蒸留水に溶解して調製した。pHはホウ酸水溶液に0.100 Mの塩酸、または0.100 Mの水酸化リチウム水溶液を加えて調整した。両相を等量(5.00 cm<sup>3</sup>)混合し、30.0°Cで所定時間振盪して、分相した。水溶液中のpHをpHメーター(Orion, φ720A)により、ホウ素濃度をICP原子発光分光光度計(ICP-AES, Shimadzu, ICPS-8100)により定量した。また、抽出試薬濃度依存性の実験では、pHは3.00で一定になるように設定し、<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHの濃度を变化させて同様に検討した。

逆抽出実験では、上述のように正抽出を行った後の有機相を3.00 cm<sup>3</sup>分取し、0.100 mM~1.00 Mに溶解した水酸化ナトリウム水溶液3.00 cm<sup>3</sup>と混合して、24.0時間30.0°Cで振盪し、水溶液中のホウ素濃度をICP-AESにより定量した。

共存アニオンの影響については、ホウ素が10.0 ppmとなるように、共存リチウム塩が0.0100、0.100、および1.00 Mとなるように水溶液に加えて同様に検討した。

## 3. 結果と考察

### 3-1 抽出試薬の有機溶媒への溶解度

抽出試薬である<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHと比較のために用いたOct{3}CH<sub>2</sub>OHとの各種有機溶媒に対する溶解度の結果を表1に示す。極性の低いトルエンでは溶解度は低かったが、Oct{3}CH<sub>2</sub>OHと比較して、<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHは炭素数としては1つ多いこともあるが、極めて高い溶解性を示すことが分かった。不飽和結合が脂溶性の向上に大きく寄与したと考えら

れる。抽出試薬とホウ酸の相互作用が低いことが懸念されたため、抽出試薬は比較的高濃度である100 mM、また希釈剤としてオクタノールを選択した。

Table 1 Solubility of Trimethylol Compounds into Organic Phase

Extraction reagent	<sup>9</sup> None{3}CH <sub>2</sub> OH	Oct{3}CH <sub>2</sub> OH
Solvent		
Chloroform	> 200 g dm <sup>-3</sup>	< 20 g dm <sup>-3</sup>
Ethyl acetate	< 200 g dm <sup>-3</sup>	< 20 g dm <sup>-3</sup>
Toluene	< 20 g dm <sup>-3</sup>	≈ 0 g dm <sup>-3</sup>
Acetone	> 200 g dm <sup>-3</sup>	> 200 g dm <sup>-3</sup>
Octanol	> 200 g dm <sup>-3</sup>	> 200 g dm <sup>-3</sup>

### 3-2 ホウ酸の抽出挙動

ホウ酸吸着の確認とホウ酸の抽出速度について検討するため、振盪時間を変えて実験を行った。図2にホウ酸の抽出率に及ぼす振盪時間の影響を示す。抽出率は式1で表される。

$$\% \text{Extraction} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $C_i$ と $C_e$ はそれぞれ水相中のホウ酸の初濃度と平衡濃度を表す。<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OHはホウ酸を抽出することが分かった。また、130 rpmの穏やかな振盪であったが、2時間で平衡に到達することが分かった。以後の抽出実験の振盪時間を2時間以上とした。

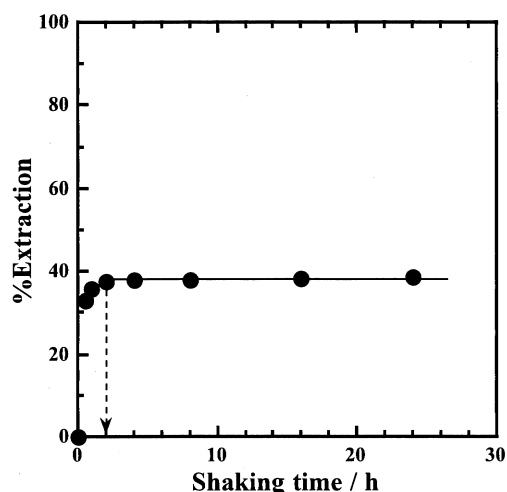


Fig. 2 Effect of Shaking Time on Percentage Extraction of Boric Acid. [<sup>9</sup>None{3}CH<sub>2</sub>OH] = 100 mM, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]<sub>T</sub> = 4.62 mM, Initial pH=3.00, 30.0°C.

次に、ホウ素抽出の pH 依存性について検討した。図 3 にホウ酸の抽出率に及ぼす pH の影響を示す。本抽出条件では pH8 程度までは抽出率が 34.5% で一定であり、それ以上の pH では抽出率が低下することが分かった。ホウ酸の  $pK_a$  は 9.24 であり、 $pK_a$  以下では化学種は  $H_3BO_3$  が主であり、 $pK_a$  以上では  $B(OH)_4^-$  であるため、抽出される化学種は  $H_3BO_3$  であり、イオン種である  $B(OH)_4^-$  は抽出されないと考えられる。図中の曲線は理論線であり、これについては後述する。

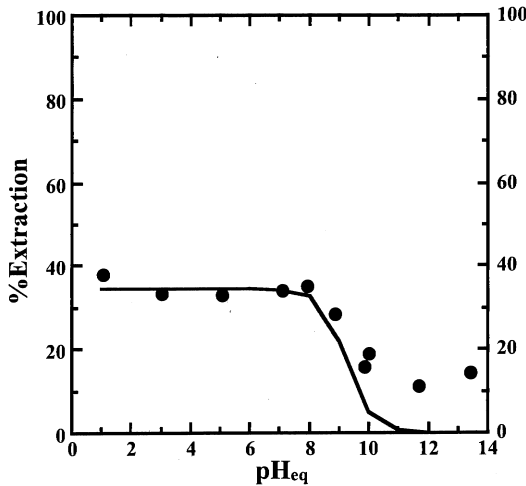


Fig. 3 Effect of pH on Percentage Extraction of Boric Acid.  $[^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = 4.62 \text{ mM}$ ,  $30.0^\circ\text{C}$ .

さらに、ホウ素抽出の抽出試薬濃度依存性についても検討した。図 4 にホウ酸の抽出率に及ぼす  $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  濃度の影響を示す。pH3 程度では、希釈剤であるオクタノールのみでも 20% 程度の抽出（分配）が確認された。オクタノールは 1 価アルコールであるため、希釈剤として高濃度に用いられたことによりホウ酸は抽出されたと考えられる。また、 $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  濃度が高くなるにつれて抽出率は高くなり、抽出試薬である  $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  もホウ酸抽出に十分有効であることが明らかとなった。

オクタノールのみでも分配が確認されたため、先ほどのデータから分配相当の抽出率を差し引いた後、縦軸として抽出率の代わりに分配比の対数を取り、また横軸も抽出試薬濃度の対数を取ったものを図 5 に示す。分配比は式 2 で表される。

$$D = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (2)$$

ここで、 $D$  はホウ酸の水相と有機相への分配比を表す。

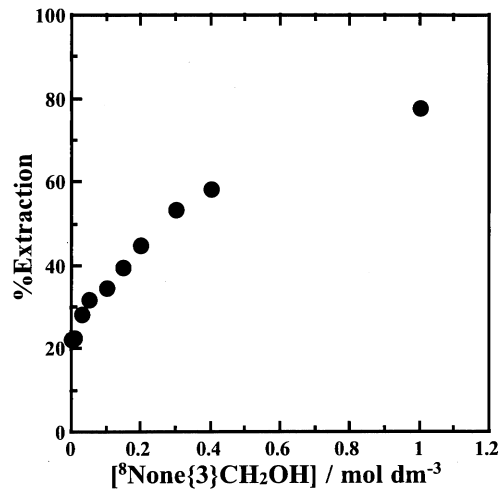


Fig. 4 Effect of Extraction Reagent Concentration on Percentage Extraction of Boric Acid.  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = 4.62 \text{ mM}$ , Initial pH = 3.00,  $30.0^\circ\text{C}$ .

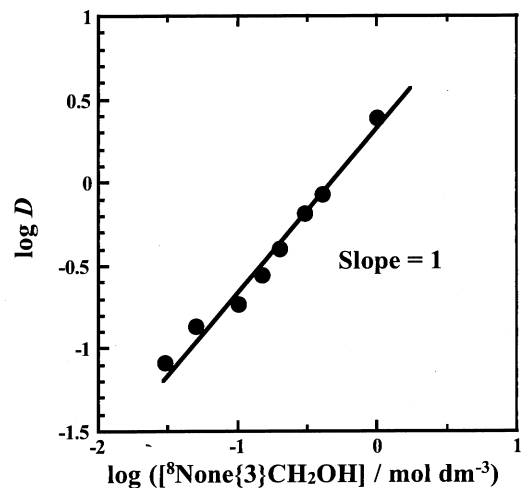
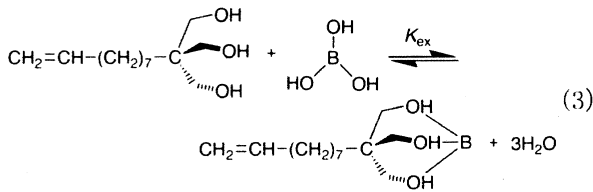


Fig. 5 Effect of Extraction Reagent Concentration on Distribution Ratio of Boric Acid.  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = 4.62 \text{ mM}$ , Initial pH = 3.00,  $30.0^\circ\text{C}$ .

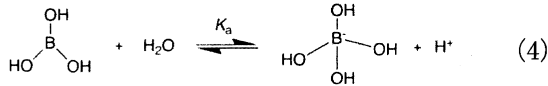
プロットは傾き 1 の直線関係となることが分かった。この結果は、 $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  とホウ酸が 1 : 1 の反応で抽出していることを示している。

### 3-3 ホウ酸の抽出反応と抽出平衡定数

これまで得られた実験結果から、抽出されるホウ素の化学種は  $H_3BO_3$  であり、抽出の化学量論は 1 : 1 であるので、 $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  によるホウ酸の抽出反応は式 3 で示される。



また、前述のようにホウ酸の酸解離反応は式4で表される。



したがって、酸解離は式5で表される。

$$K_a = \frac{[\text{B}(\text{OH})_3][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{B}(\text{OH})_3][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 5.75 \times 10^{-10} \quad (5)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_3] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{H}_3\text{BO}_3] \quad (6)$$

また、ホウ酸の総濃度  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_T$  は式7で表される。

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{B}(\text{OH})_3] = 4.63 \times 10^{-4} \quad (7)$$

式7に式6を代入すると

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = [\text{H}_3\text{BO}_3] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right) \quad (8)$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{H}_3\text{BO}_3]_T \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (9)$$

得られたホウ酸濃度について  ${}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  による抽出を考える。式3より、

$$\begin{aligned}
 K_{\text{ex}} &= \left( \frac{[{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}{[{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3]} \right) \\
 &= \left( \frac{[{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}]}{[{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3]} \right) \quad (10)
 \end{aligned}$$

ここで、 $[\text{H}_3\text{BO}_3]'$  は抽出平衡において水相に残存したホウ酸濃度であり、式9で導かれた  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  とは異なる。すなわち、

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{H}_3\text{BO}_3]' + [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}] \quad (11)$$

である。したがって、有機相に抽出される化学種の濃度は式10、11および9より、

$$\begin{aligned}
 [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}] &= [\text{B}]_{\text{org}} = \\
 &= K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3]'
 \end{aligned}$$

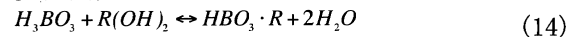
$$\begin{aligned}
 &= K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3] - [\text{B}]_{\text{org}} \\
 &= \frac{K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3]}{1 + K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}]} \\
 &= \frac{K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{BO}_3]_T \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \right)}{1 + K_{\text{ex}} [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}]} \quad (12)
 \end{aligned}$$

分配比  $D$  は式2で定義したが、平衡時の水相のホウ酸濃度  $C_e$  は  $[\text{H}_3\text{BO}_3]'$  に相当するので式13となる。

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{[{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3] - [{}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{B}]} \\
 &= \frac{[\text{B}]_{\text{org}}}{[\text{H}_3\text{BO}_3] - [\text{B}]_{\text{org}}} \quad (13)
 \end{aligned}$$

所定 pH において、抽出平衡定数  $K_{\text{ex}}$  の値を仮定して最適化し、式13から得られた分配比の対数を計算し、図3の曲線として表した。オクタノールのみでも分配が起こるため、高 pH 領域では理論曲線は実験プロットに一致していないが、低 pH 領域では良好に一致した。抽出平衡定数  $K_{\text{ex}}$  は 0.00160 と算出された。

${}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  は互いの 1,3-ジオールの関係にある3組のヒドロキシメチル基を有しているため、一般的な 1,3-ジオールやカテコール類などよりも高い抽出性能を示すことが期待されたが、一方、3つの水酸基の立体配座のホウ酸取り込みへの適合については疑念が残されていた。研究結果から、ホウ酸抽出に対して  ${}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  は対して十分な能力を有することが示された。また、1,3-プロパンジオール系の抽出試薬を用いた研究として、2-エチルヘキサノールを溶媒とする 100 mM の 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールによるホウ酸の抽出では中性付近の pH 領域で分配比が 0.5 であることが報告されており<sup>(14)</sup>、この場合にはホウ酸の抽出は 33% 程度であるため、同程度の抽出能力を有することが分かった。抽出反応は式14で示されている。



${}^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  の抽出性能と同等であることを考えると、3つのヒドロキシメチル基による高い抽出性能は3つの水酸基の立体配座のホウ酸取り込みへの適合の弱さにより相殺されているのではないかと考えられる。なお、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールは水への分配による漏出が報告されている。2,2,6-トリメチル-1,3-ヘプタンジオールでも同様に水への分配による漏出が報告されている<sup>(15)</sup>が、本抽出試薬は分子内水素結合の影響が強いために、水相への抽出試薬の漏出は抑えられており、この点からもホウ酸抽出の実用的な意義は大きいことが明らかとなった。

3-3 ホウ酸抽出の選択性

ホウ酸の抽出化学種がアニオンであれば、共存するアニオンに抽出が阻害される可能性があるが、本反応では抽出種は中性の  $H_3BO_3$  であるため、抽出阻害は起きないことが予想される。そこで、塩化物イオン、硝酸イオン、および硫酸イオンの影響を検討するために、0.0100、0.100、1.00 M の各リチウム塩を用い、ホウ酸の抽出率を調べた。各濃度のリチウム塩を用いた場合のホウ酸の抽出率の結果を図6に示す。1.00 M のリチウム塩ではやや抽出率が低下した。高濃度の塩ではリチウムイオンの濃度も増加するため、僅かにではあるが、リチウムカチオンの影響も考えられる。しかしながら、1000 倍程度の高濃度のアニオンやリチウムカチオンが共存してもほんのわずかにしか抽出に影響しないことが分かった。このことから、予想されたように、ホウ酸の抽出化学種は中性の  $H_3BO_3$  であり、また抽出反応はイオン交換反応ではなくエステル交換反応であり、共存のアニオンの影響はほとんど受けず、 $H_3BO_3$  の抽出が極めて特異的である、と考えられる。

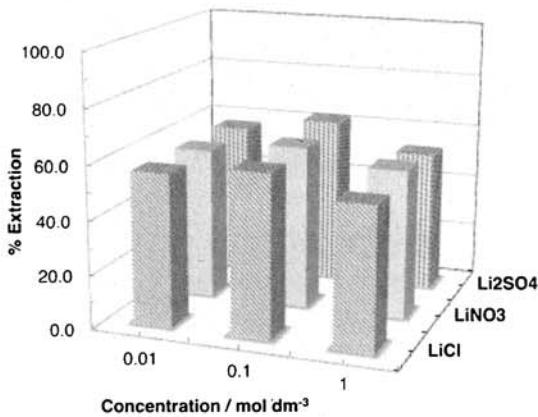


Fig. 6 Effect of Anionic Species and Concentrations on Percentage Extraction of Boric Acid.  $[^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{T}} = 9.25 \text{ mM}$ , [each Li salt] = 0.0100 – 1.00 M, Initial pH = 3.00, 30.0°C.

3-4 抽出されたホウ酸の逆抽出

最後に、 $^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}$  によって抽出されたホウ酸の逆抽出について検討した。図7に結果を示す。図3の結果から、高い pH 領域では逆抽出が良好に起こると予想されたが、必ずしもそうではなく、0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合に最も高い逆抽出率が得られることが分かった。このため、ホウ酸の除去だけでなく、回収としても有効であることが分かった。

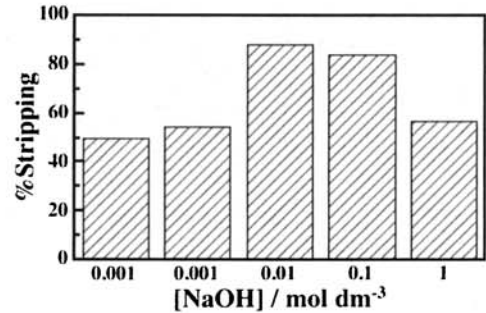


Fig. 7 Effect of Sodium Hydroxide Concentration on Percentage Stripping of Extracted Boric Acid. Forward Extraction :  $[^8\text{None}\{3\}\text{CH}_2\text{OH}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{T}} = 4.62 \text{ mM}$ , Initial pH=3.00, 30.0°C, 5 cm<sup>3</sup> : 5 cm<sup>3</sup>; Stripping : 30.0°C, 3 cm<sup>3</sup> : 3 cm<sup>3</sup>.

4. まとめ

トリメチロール型三脚状分子である 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-9-decene を抽出試薬に用いたホウ酸の抽出挙動について検討した。本抽出試薬は不飽和結合を有しているため、不飽和結合を含まないトリメチロール型三脚状分子よりも高い脂溶性を有していることが分かった。また、本抽出試薬はホウ酸に対して抽出能力を示した。抽出する化学種は未解離のホウ酸であり、本抽出試薬の3つの水酸基とエステルを形成して抽出されると考えられる。この抽出反応はホウ酸に対して特異的であるため、共存するアニオンの影響を受けないことも明らかとなった。また、0.0100 M 程度の希薄な水酸化ナトリウム水溶液で逆抽出できることから、実用面からも有用であることが分かった。

参考文献

- (1) Nalan Kabay, Enver Güler, Marek Bryjak, "Boron in Seawater and Methods for Its Separation – A review, Desalination, vol.261, no.3, pp.212-217 (2010).
- (2) N. Hilal, G. J. Kim, C. Somerfield, "Boron Removal from Saline Water: A Comprehensive Review, Desalination, vol.273, no.1, pp.23-35 (2011).
- (3) 吉田弘之監修: 多孔質吸着剤ハンドブック, フジ・テクノシステム, 652-653 頁 (2005).
- (4) Tatsuya Sekine, Yuko Hasegawa, "Chapter 1 Introduction", Solvent Extraction Chemistry – Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, Inc., pp.3-9 (1977).

- (5) 大渡啓介：「第6章 カリックスアレーン化合物を用いた抽出」, 液液抽出を考える、分離技術会, 111-140 頁 (2010).
- (6) Michiaki Matsumoto, Kikuko Shimizu, Yuji Harada and Kazuo Kondo, "Effect of Quaternary Ammonium Salts on the Extraction of 1,3-Propanediol with Phenylboronic Acid", *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, vol.23, no.2, pp.175-180 (2016).
- (7) Keisuke Ohto, Hirofumi Nakagawa, Hiroshi Furutsuka, Takaaki Shinohara, Takahide Nakamura, Tatsuya Oshima, Katsutoshi Inoue, "Solvent Extraction of Rare Earths with a Novel Phosphonate Extractant Providing a Narrow Coordination Site", *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, vol.11, 121-134 (2004).
- (8) Ryoma Yamaguma, Ayahiro Yamashita, Hidetaka Kawakita, Tohru Miyajima, Chiharu Takemura, Keisuke Ohto, Naoyuki Iwachido, "Selective Extraction of Precious Metal Ions with Novel Trident Molecules with Pyridyl Groups", *Sep. Sci. Technol.*, vol.47, no.9, pp.1303-1309 (2012).
- (9) Yuki Ueda, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, "High Extraction Ability and Selectivity of a Tripodal Pivalamide Derivative for Pt(IV) from Hydrochloric Acid Solutions", *Sep. Sci. Technol.*, vol.51, no. 15-16, pp.2700-2707 (2016).
- (10) Keisuke Ohto, Hiroaki Furugou, Takuyou Yoshinaga, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, "Precious Metal Extraction with Thiol and Dithioether Derivatives of Trident Molecule", *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, vol.24, no.2, pp.77-88 (2017).
- (11) Keisuke Ohto, Yuuki Hashimoto, Yuki Ueda, Ayahiro Yamashita, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, "Formaldehyde Removal by Using Solid Phase Extraction with an Imination Reaction on an Amine Type Trident Molecule-Impregnated Resin", *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, vol.23, no.2, pp.181-186 (2016).
- (12) Chihiro Yamamoto, Hirokazu Seto, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Hiroyuki Harada, "Effect of  $\pi$  Electrons on the Detection of Silver Ions by Ion-selective Electrodes Containing Tripodal Broom Molecules as an Ionophore", *Anal. Sci.*, vol. 27, no.4, pp.389-393 (2011).
- (13) H. B. J. Schurink, "Pentaerythritol", *Org. Synth.*, vol.4, pp.53-54 (1925).
- (14) Michiaki Matsumoto, Kazuo Kondo, Makoto Hirata, Shuzo Kokubu, Tadashi Hano, Tokio Takada, "Recovery of Boric Acid from Wastewater by Solvent Extraction", *Sep. Sci. Technol.*, vol.32, no. 5, pp.983-991 (1997).
- (15) Bilsen Tural, Servet Tural, Halil Hosgoeren, "Investigation of Some 1,3-Diols for the Requirements of Solvent Extraction of Boron: 2,2,6-Trimethyl-1,3-Heptanediol as a Potential Boron Extractant", *Turk. J. Chem.*, vol.31, pp.163 - 170 (2007).