報 文

金属キレートの利用に関する研究 (第 17 報)^{注 1}*N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシンキレートの合成とその界面活性能

前 田 滋・津 曲 兼 温・今 吉 盛 男・竹 下 寿 雄

鹿児島大学工学部応用化学科 (鹿児島市郡元 1-21-40)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. XVII.

Synthesis of *N*-Alkyl-*N*-Phosphonomethylglycine Chelates and
Evaluation of the Surface Active Properties.

Shigeru MAEDA, Kaneharu TSUMAGARI, Morio IMAYOSHI, and Toshio TAKESHITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University
(1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890)

Five chelating ligands, *N*-alkyl-*N*-phosphonomethylglycine (*n*-CP), were obtained from five alkylamines (decyl-, dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl-, and octadecylamine) which were treated with mono- α -chloroacetic acid and then with formaldehyde and phosphorous acid. The metal chelates and sodium salts of the ligands were prepared.

The chemical structure of the chelates and the surface active properties of their aqueous solutions were investigated and compared with those of *N*, *N*-bis(carboxymethyl) tetradecylamine (14-CC) and *N*, *N*-bis(phosphonomethyl) tetradecylamine (14-PP). It was concluded on the basis of the IR spectral data of the (2:1) copper-chelates of *n*-CP that the copper ion was coordinated by the carboxylate group of the ligand when the molar ratio of alkali added was 4, and by the phosphonate group when the molar ratio was 6. Disodium salts of *n*-CP were found to have good surface active properties. The disodium salt of the *N*-hexadecyl derivative of *n*-CP had the best properties. The copper chelates of *n*-CP were also found to be good emulsifying agents of kerosene in water.

1 緒 言

ニトリロトリ酢酸 (NTA) や エチレンジアミン 四酢酸 (EDTA) のようなポリアミノポリカルボン酸のカルボキシメチル基のいくつかをホスホノメチル基で置換した化合物についてはその金属キレートの安定度定数を調べた研究はあるが^{1)~9)}, これらの配位基を長鎖アルキル基に導入してその界面活性能を調べた研究例はない。

著者らは首記一連の研究において長鎖アルキル基にポリアミノポリカルボン酸を導入した化合物を合成してきたが, 今回は長鎖アルキルアミンにカルボキシメチル基とホスホノメチル基とを 1 個ずつ導入した新規化合物, *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシンを 5 種合成した。アルキル基の炭素数は 10, 12, 14, 16, 18 であり,

得られた化合物をそれぞれ 10-CP, 12-CP, 14-CP, 16-CP, 18-CP と略称し, これらをまとめて *n*-CP と総称する。

R = C₁₀H₂₁ (10-CP), C₁₂H₂₅ (12-CP), C₁₄H₂₉ (14-CP)
C₁₆H₃₃ (16-CP), C₁₈H₃₇ (18-CP)

これらの金属キレートの化学構造と界面活性能を調べ, 別に調製した *N*, *N*-ビス (カルボキシメチル) テ

注 1) 前報: 油化学, **32**, 704 (1983)

トラデシルアミン (14-CC と略称する) 及び *N*, *N*-ビス (ホスホノメチル) テトラデシルアミン (14-PP と略称する) の金属キレートの化学構造及び界面活性能と比較した。

2 実 験

2.1 *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシン (*n*-CP) の合成

次に示す反応式に従って合成した。すなわち、長鎖アルキルアミン (デシル-, ドデシル-, テトラデシル-, ヘキサデシル-, オクタデシルアミン) の *a* mol をエタノールに溶解し、かきまぜ機、滴下漏斗 2 個、温度計を取り付けた四つ口フラスコに入れ、50~55°C でモノクロ酢酸ナトリウム *a* mol の水溶液と 20% 水酸化ナトリウム水溶液を交互に滴下し、反応液の pH を 10~12 に

保ちながら反応させた。反応終了後、反応液を蒸発乾固し、乾固物を乳鉢で粉砕し、少量のエタノールを加えてかきまぜたのち汙過した。残分を水に溶解し、塩酸を加えて pH 4.0* に調整し、冷蔵庫中に放置し、生成した析出物を汙取し、これをエタノールから再結晶 (*用いたアミンがデシルアミンのときは、pH を 1.5 に調整して乾固し、ブタノールを加えて熱時汙過し、汙液を徐冷して生成する析出物を汙取) し、相当する 5 種の *N*-アルキルグリシンを得た。

得られた *N*-アルキルグリシンの *b* mol を (2*b*~3*b*) mol の塩化水素を含む濃塩酸に溶解し、これと 1.2*b* mol の亜リン酸の水溶液 (100~150 ml) との混合物を、かきまぜ機、滴下漏斗、還流器、温度計を取り付けた 500 ml 四つ口フラスコに入れ、1 h おだやかに還流したのち、3*b* mol のホルムアルデヒドを含むホルマリンを 1~2 h かけて滴下し、さらに 4 h 還流したのち徐冷した。生成した析出物を汙取し、水で洗浄したのちブタノールから再結晶した。

Table-1 Yield, mp and elementary analysis of *N*-alkyl-*N*-phosphonomethylglycine (*n*-CP).

<i>n</i> -CP Alkyl group (Symbol)	Yield (%)	mp (°C)	Elementary analysis (%)							
			C		H		N		P	
			Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
C ₁₀ H ₂₁ (10-CP)	24	125~129	51.10	50.49	9.18	9.06	4.51	4.53	9.82	10.03
C ₁₂ H ₂₅ (12-CP)	52	118~120	53.20	53.41	9.61	9.50	4.21	4.16	9.77	9.20
C ₁₄ H ₂₉ (14-CP)	54	121~124	55.82	55.89	10.06	9.86	3.95	3.84	8.19	8.49
C ₁₆ H ₃₃ (16-CP)	33	125~127	57.68	58.02	10.52	10.18	3.67	3.56	8.18	7.89
C ₁₈ H ₃₇ (18-CP)	37	113~117	59.11	59.86	10.56	10.45	3.46	3.33	7.40	7.36

2.2 *N*, *N*-ビス (カルボキシメチル) テトラデシルアミン (14-CC) の調製

Jones の方法¹⁰⁾に従い調製した。生成物は 95% エタノールから再結晶した。収率 34%, 窒素 4.02% (計算値 4.26%), 融点 131.5~134°C (文献値 134~136°C¹⁰⁾)。

2.3 *N*, *N*-ビス (ホスホノメチル) テトラデシルアミン (14-PP) の調製

Moedritzer の方法¹¹⁾に従い調製した。生成物は 90% エタノールから再結晶した。収率 21%, 窒素 3.21% (計算値 3.49%), リン 15.72% (計算値 15.46%), 融点 194~198°C (文献値 216°C¹¹⁾)。リンの定量は次の方法に従った。すなわち試料 5~6 mg, 濃塩酸 1.5 ml, 70% 過塩素酸 0.5 ml を試験管に入れ、弱火で加熱し、内容物の色が褐色→黄色→無色と変化したときに加熱を止めた。この分解液についてリンバナドモリブデン酸法によってリン濃度を定量した。

3 結果と考察

3.1 *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシン (*n*-CP) の合成

中間生成物の *N*-アルキルグリシンの確認は元素分析値と遊離形または塩酸塩の IR 解析によって行った。最終生成物の *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシンの収率 (*N*-アルキルグリシン基準), 融点, 元素分析値を Table-1 に示す。

Table-1 の *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシンの元素分析値のうち窒素及びリンの分析値が計算値とよく一致しており、目的化合物が純度よく得られたことを示している。

生成物の IR 解析の一例として、14-CP とそのナトリウム塩の IR スペクトル (KBr 法) を Fig.-1 に示す。比較のために 14-PP とそのナトリウム塩の IR スペクトル (KBr 法) を Fig.-2 に示す。

Fig.-1 の 14-CP において、2700~2200 cm⁻¹ の吸収帯は $\text{—P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \end{array}$ の νOH と帰属され^{11), 12)}, ナトリウ

ム塩 (2 Na, 3 Na) にすると消滅した。また Fig.-1 の 14-CP には 1730 cm⁻¹ に吸収帯があり遊離のカルボキシ

Fig. 1 IR spectra of *N*-tetradecyl-*N*-phosphonomethylglycine (14-CP), and the disodium-salt (2Na) and trisodium-salt (3Na).

Fig. 2 IR spectra of *N*,*N*-bis(phosphonomethyl) tetradecylamine (14-PP), and the disodium (2Na)-, trisodium (3Na)-, and tetrasodium (4Na)-salts.

ル基があることを示している。ホスホン酸はカルボン酸より強い酸であるから(酢酸は $pK_1=4.78$, メチルホスホン酸は $pK_1=2.35, pK_2=7.1$)¹⁴⁾, ホスホン酸の方が先に水素イオンを1個解離し窒素をプロトン化していると考えられる。ナトリウム塩(2Na, 3Na)にすると, 1730 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}(-\text{COOH})$ は消滅し, 1600 cm^{-1} $\nu_{\text{asC=O}}(-\text{COO}^-)$ が出現した。2Naの $\nu_{\text{asC=O}}$ に肩があるのはプロトン化した窒素との間で分子内キレート環を形成しているためである。**Fig. 1**の $1300\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は主にホスホン酸に関する吸収帯であり, おおのこの帰属については, 14-PPとその二, 三, 四ナトリウム塩のIRスペクトル(**Fig. 2**), 及び Bellamy の調べた数多くの有機リン化合物のIRスペクトル^{12), 13)}や Forest のエチレンビス(イミノベンジリデン)ジホスホン酸と α -メチルアミノベンジルホスホン酸のIRスペクトル¹⁵⁾等の比

較によって解析できる。14-CPと14-PPのホスホン酸に関するIR帰属の結果を**Table-2**に示す。**Table-2**からわかるように, $\nu_{\text{P=O}}$ の吸収帯はホスホン酸水素の解離の程度によって大きく異なる。遊離のホスホン酸($-\text{P}(\text{OH})_2$)の $\nu_{\text{P=O}}$ は $1340, 1285\text{ cm}^{-1}$ に, 水素が1個解離したホスホナート($-\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)$)の $\nu_{\text{asP=O}}$ は $1188\sim 1153\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sP=O}}$ は $1122\sim 1063\text{ cm}^{-1}$ に, 水素が2個解離したホスホナート($-\text{P}(\text{O}^-)_2$)の $\nu_{\text{asP=O}}$ は $1110\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sP=O}}$ は $987\sim 980\text{ cm}^{-1}$ に現れている。また P-OH の変角振動は Bellamy によると $1030\sim 900\text{ cm}^{-1}$ に現れることが示されている¹⁶⁾。**Fig. 1**の14-CPでは 950 cm^{-1} (肩吸収帯), **Fig. 2**の14-PPでは 940 cm^{-1} がこれに相当すると考えられるが明確ではない。12-CPのpH滴定曲線の測定結果によると, アルカリ当量が2のときのみ大きな変曲点があることから, *n*-CPの水素イオンの解離は次のように進行すると考えられる。

Table-2 IR assignment of phosphonic acid groups of *N*-tetradecyl-*N*-phosphonomethylglycine (14-CP) and *N*,*N*-bis(phosphonomethyl)-tetradecylamine (14-PP) and their salts.

14-CP and the salts		14-PP and the salts	
Band(cm^{-1})	Assignment	Band(cm^{-1})	Assignment
		1340 1285	$\nu_{\text{P=O}}$ $-\text{P}(\text{OH})_2$
1188 1153	$\nu_{\text{asP=O}}$ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)$	1180	$\nu_{\text{asP=O}}$ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)$
1063	$\nu_{\text{sP=O}}$ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)$	1122	$\nu_{\text{sP=O}}$ $-\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)$
1110 1080	$\nu_{\text{asP=O}}$ $-\text{P}(\text{O}^-)_2$	1080	$\nu_{\text{asP=O}}$ $-\text{P}(\text{O}^-)_2$
987	$\nu_{\text{sP=O}}$ $-\text{P}(\text{O}^-)_2$	980	$\nu_{\text{sP=O}}$ $-\text{P}(\text{O}^-)_2$
950	δ P-OH	940	δ P-OH

Integral strengths of peaks-①, ②, ③ and ④ are in the ratio 3 : 20 : 4.2 : 2.1.

Fig. 3 NMR spectrum of trisodium-salt of *N*-dodecyl-*N*-phosphonomethylglycine [12-CP (3Na)].

Fig.-3 に 12-CP の三ナトリウム塩の NMR スペクトル及びその帰属を示す。

ホスホノメチルアミン ($R_2N-CH_2-O-P(=O)(OH)_2$) のメチレン水素は $\delta 4.3\sim 4.1$ である¹⁰⁾が、これに相当する **Fig.-3** の ④ は $\delta 3.64$ と高磁場である。これは 12-CP が三ナトリウム塩であるため P=O の電子吸引性が減少したためと考えられる。

3.2 金属キレート合成

10-CP, 12-CP, 14-CP, 16-CP, 18-CP のそれぞれ銅キレート (1 対 1 及び 2 対 1), 鉄キレート (1 対 1), アルミニウムキレート (1 対 1) を調製した。得られたキレートはエタノールまたはトルエン-ブタノール (1 : 1) による再結晶法によって精製した。収率は 55~100% であった。金属キレートの形成は、生成物の金属含量, 反応液の色の変化 (アルミニウムキレートは色の変化なし) と生成物の溶解性から確認した。

14-CP の金属キレートの構造を推定するために, 14-CP と 14-PP の金属キレートを調製する際, アルカリ添加量を変えて調製した金属キレートの IR を比較検討した。**Fig.-4** に 14-CP の三ナトリウム塩と金属キレートの IR スペクトル ($1700\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) を示す。図中, 3Na は 14-CP の三ナトリウム塩を, $Cu(1:1)_{a=2}$ は 14-CP の銅 (1 対 1) キレートで $a=2$ はキレート調製時に Cu^{2+} に対してアルカリを 2 モル当量添加したことを表し, $Cu(2:1)_{a=3}$ は Cu^{2+} に対して 14-CP 2 モル当量, アルカリ 3 モル当量添加して調製したキレートであることを表す。**Fig.-4** からわかるように, 3Na の $\nu_{as}C=O$ (1600 cm^{-1}) は, $Cu(1:1)_{a=2}$,

Fig.-4 IR spectra ($1700\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) of trisodium-salt and metal-chelates of 14-CP.

Fig.-5 IR spectra ($1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$) of metal-chelates of 14-CP.

Fig.-6 IR spectra ($1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$) of metal-chelates of 14-PP.

$Cu(1:1)_{a=3}$, $Cu(2:1)_{a=3}$, $Cu(2:1)_{a=4}$, $Fe(1:1)_{a=3}$, $Al(1:1)_{a=3}$ ではないずれも高波数側にシフトしており, 14-CP のカルボキシラートが金属に配位していることを示す。

Fig.-5 と **Fig.-6** に $1200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ における $\nu P=O$ 吸収帯の変化を示す。**Fig.-1**, **Fig.-2** 及び **Table-3** から, 完全に解離したホスホノメチル基の $\nu_{as}P=O$ は 1080 cm^{-1} と帰属されるが, **Fig.-5** と **Fig.-6** では完全に解離するだけのアルカリが添加されているにもかかわらず 1080 cm^{-1} の吸収帯は存在せず, $1060\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ と $1150\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ にシフトしている。この 1080 cm^{-1} 吸収帯のシフトはホスホナート酸素の金属イオンへの配位による $P=O$ 二重結合性の増大に起因するものと考えられる。

銅の 1 対 1 キレートの場合は, **Fig.-4**, **Fig.-5** からわかるように, n -CP のカルボキシラート基もホスホナート基も銅イオンに配位しているが, 銅の 2 対 1 キレートの場合は, 配位原子が 6 個あるため銅が六配位構造をとらない限り, 未配位の配位基が現れるはずである。**Fig.-4** と **Fig.-5** の $Cu(2:1)_{a=4}$ と $Cu(2:1)_{a=6}$ を比較すると, $Cu(2:1)_{a=4}$ では $\nu_{as}C=O$ ($-COO^-$) が 1620 cm^{-1} で高波数シフト, $\nu_{as}P=O$ ($-PO_3^{2-}$) は 1080 cm^{-1} でシフトしていないことから, カルボキシラート基が主に銅イオンに配位してホスホナート基が遊離しているが, $Cu(2:1)_{a=6}$ では, $\nu_{as}C=O$ ($-COO^-$) が 1600 cm^{-1} でシフトせず, $\nu_{as}P=O$ ($-PO_3^{2-}$) が $1120, 1065\text{ cm}^{-1}$ とシフトしていることから, ホスホナート基が主に銅イオンに配位していると考えられる。

Fig. 7 Solubility of disodium-salt of *n*-CP in water.

Fig. 8 Solubility of (2:1) copper-chelates of *n*-CP in water.

3.3 溶解性

n-CP の二ナトリウム塩と銅キレートの水に対する溶解度の温度依存性を Fig. 7 と Fig. 8 に示す。16-CP と 18-CP の二ナトリウム塩の溶解性 (Fig. 7) から、前者は 40°C 付近、後者は 45°C 付近に Kraft 点があると思われる。なお 10-CP、12-CP、14-CP の二ナトリウム塩は 20°C においても 0.3 mol/1000 g の溶解度を有しており、アルキル基炭素数が 14 以下の二ナトリウム塩の Kraft 点は 20°C 以下と思われる。2 対 1 銅キレートでアルカリ添加量が 4 モル当量の場合は、ヘキサデシル以上の鎖長では水に難溶であるが、アルカリ添加量が 6 モル当量の場合は、オクタデシル誘導体のキレートまで溶解性を示した (Fig. 8 中、アルカリ 6 モル当量添加したものについては、溶解度の 1/4 の値がプロットされている)。

3.4 表面張力・界面張力

n-CP の二ナトリウム塩及び、1 対 1 と 2 対 1 の銅キレートの 50°C における表面張力と界面張力 (水-燈油系) の測定結果を Table 3 に示す。Table 3 からわか

Table 3 Surface tension and interfacial tension of disodium-salts and copper-chelates of *N*-alkyl-*N*-phosphonomethylglycine (50°C, dyn·cm⁻¹)

Ligand <i>n</i> -CP	Disodium-salt	Copper chelate		
		Cu(1:1) _{a=3}	Cu(2:1) _{a=4}	Cu(2:1) _{a=6}
Surface tension	10-CP	49.0	45.5	43.6
	12-CP	57.3	—	33.3
	14-CP	40.5	—	—
	16-CP	27.9	—	—
	18-CP	29.7	—	—
Interfacial tension*	10-CP	8.1	3.2	6.2
	12-CP	9.0	—	13.0
	14-CP	7.1	—	5.0
	16-CP	0	—	—
	18-CP	2.1	—	—

* Kerosene-water system.

るように、二ナトリウム塩の表面張力及び界面張力はいずれもアルキル基炭素数が 16 で最小値を示した。アルキル基炭素数 14 について、14-CC の一ナトリウム塩と 14-PP の三ナトリウム塩の表面張力・界面張力を比べてみると、14-CC のそれはそれぞれ 34.5, 5.0 dyn·cm⁻¹, 14-PP のそれはそれぞれ 42.3, 13.6 dyn·cm⁻¹ であり、表面張

力・界面張力とも

14-PP (3 Na) > 14-CP (2 Na) > 14-CC (Na) の順で低下していることがわかった。また一般にナトリウム塩よりも銅キレートの方が活性能が大きいことがわかった。

$4 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ M の範囲で濃度-表面張力曲線から求めた臨界ミセル濃度 (cmc) の値を Table 4 に示す。Table 4 からわかるように、*n*-CP のアルキル鎖長が長くなるとともに cmc は低下した。アルキル基炭素数 14 について、14-CC の一ナトリウム塩と 14-PP の三ナトリウム塩を比較すると 14-PP (3 Na) > 14-CP (2 Na) > 14-CC (Na) の順に cmc が低下した。この三者の水中でのイオン状態は、それぞれ主に

の形であるが、カルボキシナート基はホスホナート基よりも塩基性がかなり大きく、プロトン化された窒素との間でより強い分子内キレートを形成し、親水性の寄与を小さくしていると考えられる。14-CP (2 Na) と 14-CC (Na) の親水性の差はそれぞれ 1 個のホスホナート基 (マイナス 2) とカルボキシナート基の親水性の差となり、前者の著しい大きな親水性が両者の一けた異なる cmc を導いたと考えられる。14-CP (2 Na) と 14-PP (3 Na) の cmc の差はホスホナート基 1 個と 2 個の差に起因している。

3.5 乳化力

25 ml 試験管に 3.0×10^{-3} M の試料溶液 2 ml と、燈油 2 ml を入れて強く振とうしたのちの乳化層の高さの経時変化を調べた結果、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた場合は 50 h 後

Table-4 Critical micelle concentration (cmc)

Sample		cmc ($\times 10^{-4}$ M)	Surface tension at cmc ($\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Disodium-salts of <i>n</i> -CP*	12-CP (2 Na)	35	37
	14-CP (2 Na)	16	36
	16-CP (2 Na)	4.2	27
	18-CP (2 Na)	3.0	30
14-CC (Na)*		2.2	35
14-PP (3 Na)*		65	24
Copper-chelates of 10-CP**	Cu (1 : 1) _{a=3}	42	32
	Cu (2 : 1) _{a=4}	16	39

* determined at 45°C.

** determined at 30°C.

に油層が分離してきたのに比べて, 14-CP (2 Na), 16-CP (2 Na), 18-CP (2 Na), 10-CP·Cu (2 : 1)_{a=6}, 12-CP·Cu (2 : 1)_{a=6}, 14-CP·Cu (2 : 1)_{a=6} を用いた場合は, 100 h 以上乳化層が安定に維持された。14-PP (3 Na) は全く燈油を乳化せず, 14-CC (Na) は燈油の一部しか乳化できなかった。その他の試料については燈油を乳化できないか, もしくは乳化しても短時間で油層が分離した。

4 結 言

長鎖アルキルアミンに, ホスホノメチル基とカルボキシメチル基を1個ずつ導入した *N*-アルキル-*N*-ホスホノメチルグリシン (*n*-CP) のナトリウム塩及び金属キレートは, ホスホノメチル基を2個 (*n*-PP) あるいはカルボキシメチル基を2個 (*n*-CC) 導入した化合物のナトリウム塩及び金属キレートとは異なった界面活性性能を示すことがわかった。テトラデシル誘導体について比較すると, 14-CP ナトリウム塩の表面張力・界面張力・臨界ミセル濃度はすべて 14-PP と 14-CC の中間に位

置したが, 乳化力については 14-CP のナトリウム塩及び金属キレートは 14-PP と 14-CC のそれに比べて抜群の性能を示していた。

この研究費の一部は 旭硝子工業技術奨励会助成金によるものである。

(昭和53年5月2日受理)

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackerman, P. Ruchstuhl, *Helv. Chim. Acta.*, **32**, 1175 (1949)
- 2) N. Okerbloom, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2351 (1958)
- 3) S. Westerback, K.S. Rajan, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2567 (1965)
- 4) R.P. Carter, R.L. Carroll, R.R. Irani, *Inorg. Chem.*, **6**, 939 (1967)
- 5) R.P. Carter, M.M. Crutchfield, R.R. Irani, *Inorg. Chem.*, **6**, 943 (1967)
- 6) K.S. Rajan, I. Murase, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4408 (1969)
- 7) R.J. Motekaitis, I. Murase, A.E. Martell, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **33**, 3353 (1971)
- 8) D.T. MacMillan, I. Murase, A.E. Martell, *Inorg. Chem.*, **14**, 468 (1975)
- 9) 村瀬一郎, 化学の領域, **26**, 582 (1972)
- 10) M.M. Jones, T.H. Pratt, W.G. Mitchell, R.D. Harbison, J.S. McDonald, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **38**, 613 (1976)
- 11) K. Moedritzer, R.R. Irani, *J. Org. Chem.*, **31**, 1603 (1965)
- 12) L.J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 475 (1952)
- 13) L.J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 728 (1953)
- 14) 堀 太郎, 堀口雅昭編, “C-P 化合物の生化学”, 学会出版センター (1978) p. 11
- 15) D.G. Forest, G. Thomas, *Bull. Soc. Chim. France*, **1972**, 296 (1972)
- 16) L.J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of Complex Molecules”, John Wiley & Sons, New York (1964) p. 319