

## アルカリ金属-EDTA 錯体の配位数と配位座数における多様性

野口 大介\*

## Diversity in coordination number and denticity of alkali metal-EDTA complexes

by

Daisuke NOGUCHI\*

EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid), abbreviated as  $H_4Y$  with  $Y^{4-}$  herein, is a chelating ligand that complexes a wide range of metal ions. Alkali metal ions have rather low stability constants with EDTA; however, syntheses and crystal structures of a few alkali metal-EDTA complexes have been reported. Note that the structures have diversity, i.e., they are different from that of the EDTA complexes having typically known hexadentate  $Y^{4-}$  with the coordination numbers (CN) 6 for cations. For example, in a lithium-EDTA complex,  $[Li_4(EDTA-4H)]$ ,  $Li^+$  have CN 4 or 5 by tridentate  $\mu_{12}-Y^{4-}$ . Additionally, in some sodium-, potassium- and rubidium-EDTA complexes whose crystal structures are also revealed,  $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Rb^+$  have greater CN than 6 with multidentate  $Y^{4-}$ ,  $HY^{3-}$  and  $H_2Y^{2-}$ . Nevertheless, elucidating the structures of alkali metal-EDTA complexes in solution have still difficulties. Because in solutions the structures of the EDTA complexes do not necessarily consistent with that in crystalline states.

**Key words:** Aminopolycarboxylic acid, Chelate, Coordination chemistry, Salt, X-ray crystallography.

## 1. はじめに

図 1 に示すように、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は①六座配位子で、②配位数 6 の金属イオンと安定な③ 1 : 1 型の錯イオンを形成する代表的なキレート試薬として学ばれている (例えば、高木ら 2006) [1]. 一方、金属-EDTA 錯体の幾何学的な構造の分類に関し、これまでに多くの研究が行われ、総説されてきた (例えば、Lee 1972) [2]. それらのうちの一つによると、EDTA アニオンの

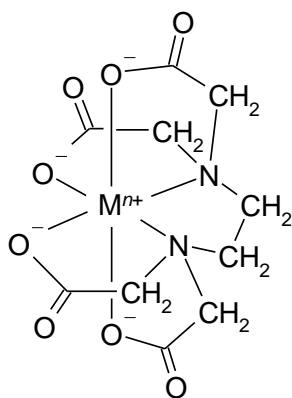


図 1 金属-EDTA 錯体の構造 (高木ら 2006) [1].

配位座数 (Denticity) について、金属イオンに対し六座配位子としてキレートする (①) 以外に、五座配位、四座配位のほか、二座配位や非配位性の金属-EDTA 錯体も報告されている。また、X 線結晶構造解析が行われた既知の金属-EDTA 錯体 23 種のうち、金属イオンの配位数が 6 であるもの (②) はわずか 9 種であり (Porai-Koshits et al. 1974) [3], 全体の約 39% でしかない。あるいは、1 : 1 型 (③) ではなく、カルボキシレート基架橋や、エチレンジアミン部位架橋の EDTA : 金属イオン = 1 : 2 型の二核錯体の存在も総説されている (例えば、Nuttall & Stalker 1977) [4].

このように、実際のところ金属-EDTA 錯体の幾何学的構造にはこうした多様性が存在するにも関わらず、分析化学や錯体化学の教科書において、それらの多くはほとんど学ばれることがなく、もっぱら配位数 6 で六配位座数の錯体が代表的なものとして扱われるのみ

である。加えて、こうした金属-EDTA 錯体の化学構造の多様性の存在に言及した総説は、現代から見ればやや古いものが多く（例えば、Garvan 1964）[5]，最近の金属-EDTA 錯体の論文からよく引用されているとは見受けられない。またアルカリ金属イオンをキレート配位した金属-EDTA 錯体は、キレート試薬や血液の抗凝固剤などとしてよく使用される化学種であるにもかかわらず、それらの構造がまとまって示されていない。

そこで本稿では、金属-EDTA 錯体のうち、アルカリ金属イオンであるリチウムイオン  $\text{Li}^+$ ，ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$ ，カリウムイオン  $\text{K}^+$ ，ルビジウムイオン  $\text{Rb}^+$ ，セシウムイオン  $\text{Cs}^+$  をキレート配位した化学種の構造に関する最近までの結晶学的研究や、溶存状態において行われた研究などを体系化し、将来にわたる化学教育と応用研究のための基礎的な資料としてまとめることを目的とした。

カルボキシレート基が金属イオンに配位するモードの例を図 2 に示す。本稿にて取り上げるアルカリ金属-EDTA 錯体では、こうした配位モードが含まれている。

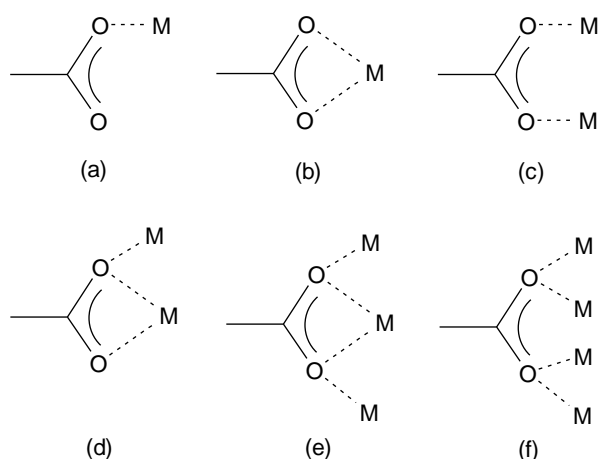


図 2 カルボキシレート基が金属イオン (M) に配位するモードの例；(a) 一座配位，(b) 二座配位，(c)  $\mu_2$ -二座配位，(d)  $\mu_2$ -三座配位，(e)  $\mu_3$ -三座配位，(f)  $\mu_4$ -四座配位。

## 2. EDTA のリチウム塩

配位高分子である  $[\text{Li}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の合成と単結晶 X 線構造解析が報告された (Cheng et al. 2013) [6]。エチレンジアミン基の中心に対して対称であり、結晶中には化学的環境の異なる 2 種類の  $\text{Li}^+$  が存在する。それらのうち、一方の  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li1}$ ) は 3 つの EDTA アニオンの 4 つの酸素原子と 1 つの窒素原子に配位した配位数 5 で、歪んだ四角錐配位構造 ( $\tau$  値は 0.288) を形成している。他方の  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li2}$ ) は配位数 4 で、3 つの EDTA アニオンからなる 3 つのカルボン酸酸素原子お

よび水分子が歪んだ四面体構造を形成している (図 3)。

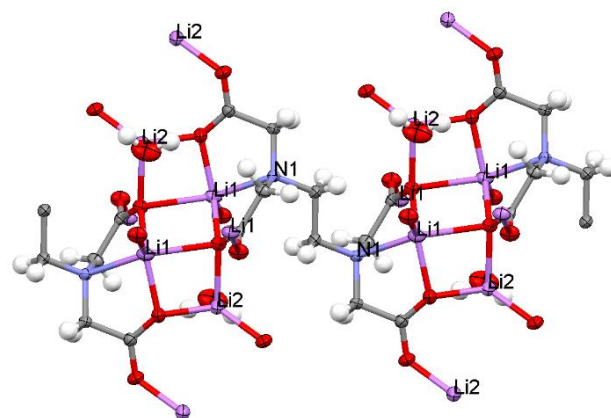


図 3  $[\text{Li}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (熱楕円体は 50% である) [6]。

EDTA アニオンは 12 個の  $\text{Li}^+$  に配位しており ( $\mu_{12}$  配位)，EDTA アニオンの配位座数は、少々複雑である。まず、カルボキシレート基の 2 つの酸素原子のうち、一方が 2 つの  $\text{Li}^+$  に二座配位し、もう一方が 1 つの  $\text{Li}^+$  に単座配位することで、一つのカルボキシレート基が三座配位となっているものが、2 つある (図 4 には、そのうちの一方を示した)。さらに、別のカルボキシレート基では、2 つの酸素原子のうち、一方の酸素原子が 3 つの  $\text{Li}^+$  に三座配位し、もう一方の酸素原子が 1 つの  $\text{Li}^+$  に単座配位していることから、四座配位となっている (このカルボキシレート基が 2 つある)。つまり 4 つのカルボキシレート基で十四座配位となっており、窒素原子 1 つによる単座配位が合わせて 2 つある。以上から、これらの配位座数を合計すると、この場合の EDTA アニオンは十六座配位子であるが、中心金属イオンに対しては三座配位子であると考えられる。

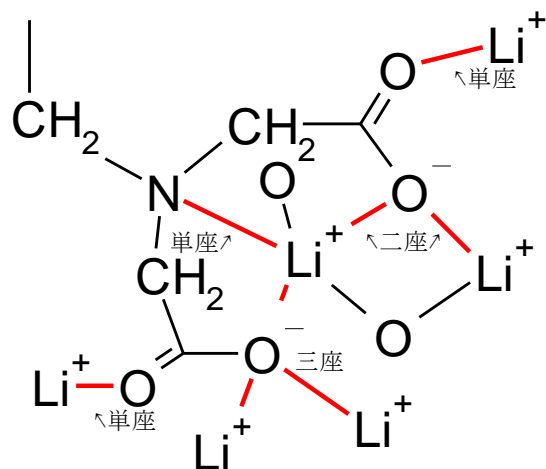


図 4  $[\text{Li}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造のうち  $\text{Li}^+$  および EDTA アニオン (全体の半分) を含む模式図 [6]。

### 3. EDTA のナトリウム塩

$[\text{Na}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $[\text{Na}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の単結晶 X 線構造解析が報告された (Font-Bardia et al. 1993) [7]. まず,  $[\text{Na}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の構造 (図 5) を確認していこう.

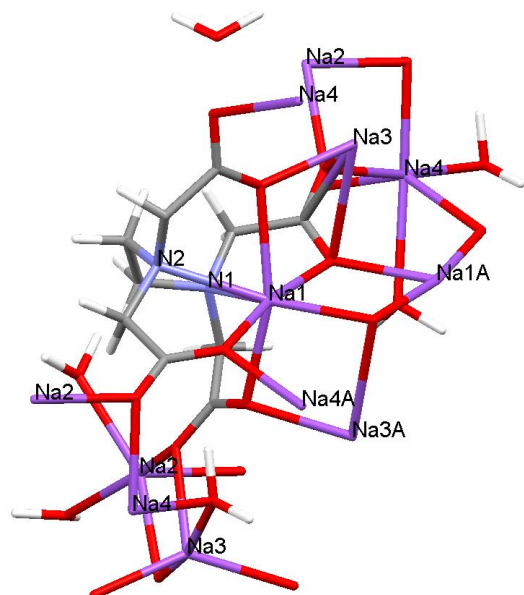


図 5  $[\text{Na}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造[7].

$[\text{Na}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶中の 4 つの  $\text{Na}^+$  はすべて化学的環境が異なる. 1 つ目の  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na1}$ ) は配位数 7 で, EDTA アニオンの 2 つのエチレンジアミン窒素原子および 4 つのカルボキシレート基の酸素原子, 加えて隣接する別の EDTA アニオンの 1 つのカルボキシレート基の酸素原子と結合し, 配位原子は双五角錐を形成している. 残りの  $\text{Na}^+$  は窒素原子とは配位せず, 異なる EDTA アニオンのカルボキシレート基間を架橋している. 2 つ目の  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na2}$ ) は配位数 5 で, 3 つのカルボキシレート基と 2 つの水分子の酸素原子と配位している. 配位原子は四角錐を形成している. 3 つ目の  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na3}$ ) は, 3 つの EDTA アニオンの 5 つのカルボキシレート基と水分子の酸素原子と結合して台形双錐体を形成し, 配位数 6 である. 4 つ目の  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na4}$ ) は異なる EDTA アニオンの 4 つのカルボキシレート基と 2 つの水分子の酸素原子と結合し, 配位数 6 の歪んだ八面体を形成している. Font-Bardia et al. (1993) は言及していないが EDTA アニオンは合計で十八配位座で, 中心金属イオンに対して六座配位子である (図 6).

一方,  $[\text{Na}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の EDTA アニオン ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ) は結晶中で左右対称な構造を有し, 窒素原子にはそれぞれ水素イオンが結合し,  $\text{Na}^+$  は異なる EDTA の 5 つのカルボキシレート基と水分子の酸素原子と結

合し, 配位数 6 の歪んだ八面体を形成している (図 7). この場合の EDTA アニオンは十座配位子である (中心金属イオンに対しては単座配位子).

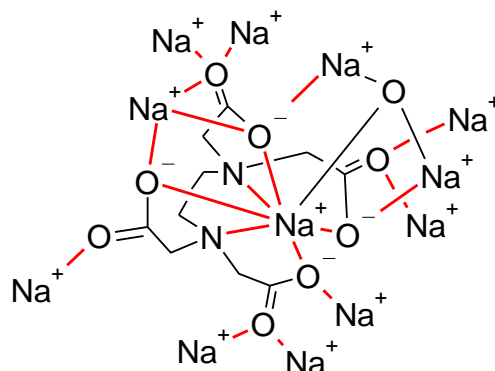


図 6 十八座配位子としての EDTA アニオンを含む  $[\text{Na}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造の模式図[7].

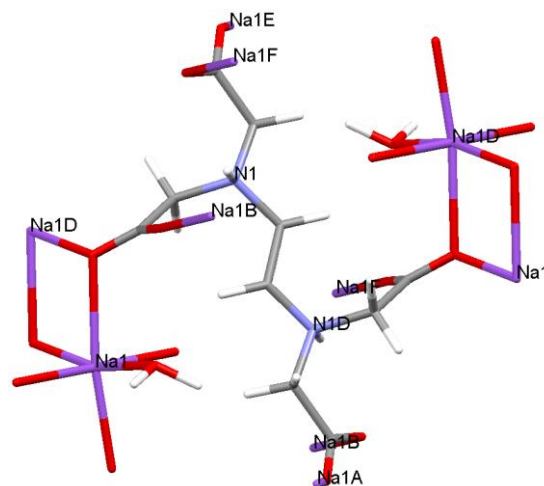


図 7  $[\text{Na}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造[7].

ところで Font-Bardia et al. (1993) は参照していないが, Schlemper (1977) がヘキサアンミンコバルト(III)エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 3.5 水和物

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Na}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

(図 8) を報告している[8]. この場合の  $\text{Na}^+$  は, 図 8 には明示されていないが, さらに 1 つの水分子が

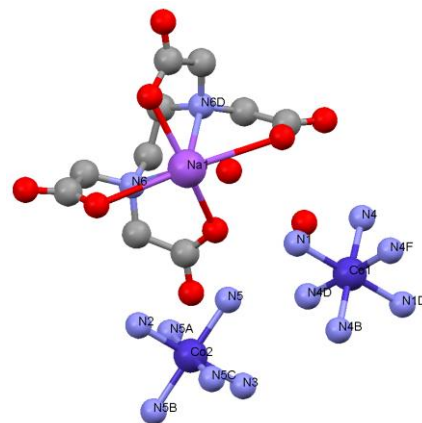


図 8  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Na}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (水素原子は省略) [8].

配位した配位数 7 で EDTA は六座配位子である[8].

なお, Font-Bardia et al. (1993) の報告ののち, エチレンジアミン四酢酸二水素ニナトリウム二水和物とテルル酸との共晶の結晶構造解析が Císařová et al. (1995) により報告された (図 9) [9]. EDTA アニオン ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ) の窒素原子にはそれぞれ水素イオンが結合し, 双性イオンとして存在している. また, 結晶中の 2 つの  $\text{Na}^+$  の配位数はともに 6 であり, EDTA アニオンの配位座数を見ると, 合計では八座配位子となっている (中心金属イオンに対しては二座配位子).

#### 4. EDTA のカリウム塩

$[\text{K}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{K}_3(\text{EDTA}-3\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $[\text{K}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.92\text{H}_2\text{O}$  の合成と単結晶 X 線構造解析が報告された (Krawczyk & Lis 2011) [10]. まずは  $[\text{K}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]$  の結晶構造 (図 10) を見ていこう. なお M. Cotrait (1969) は  $[\text{K}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造を報告している[11]が, cif ファイルは開けなかった.

$[\text{K}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.92\text{H}_2\text{O}$  の結晶の非対称単位は, 2 つの EDTA アニオンと 8 つの  $\text{K}^+$  および水分子からなっている. 1 つ目の  $\text{K}^+(\text{K1})$  は, EDTA アニオンの窒素原

子 2 つとカルボキシレート基, 隣接する EDTA アニオンのカルボキシレート基の 6 つの酸素原子と配位結合し, 配位数 8 である. 2 つ目の  $\text{K}^+(\text{K2})$  は EDTA アニオ

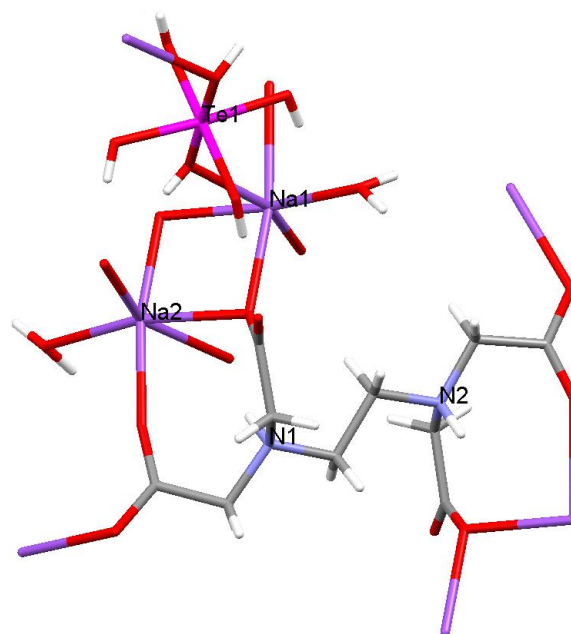


図 9  $[\text{Te}(\text{OH})_6][\text{Na}_2(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造[9].

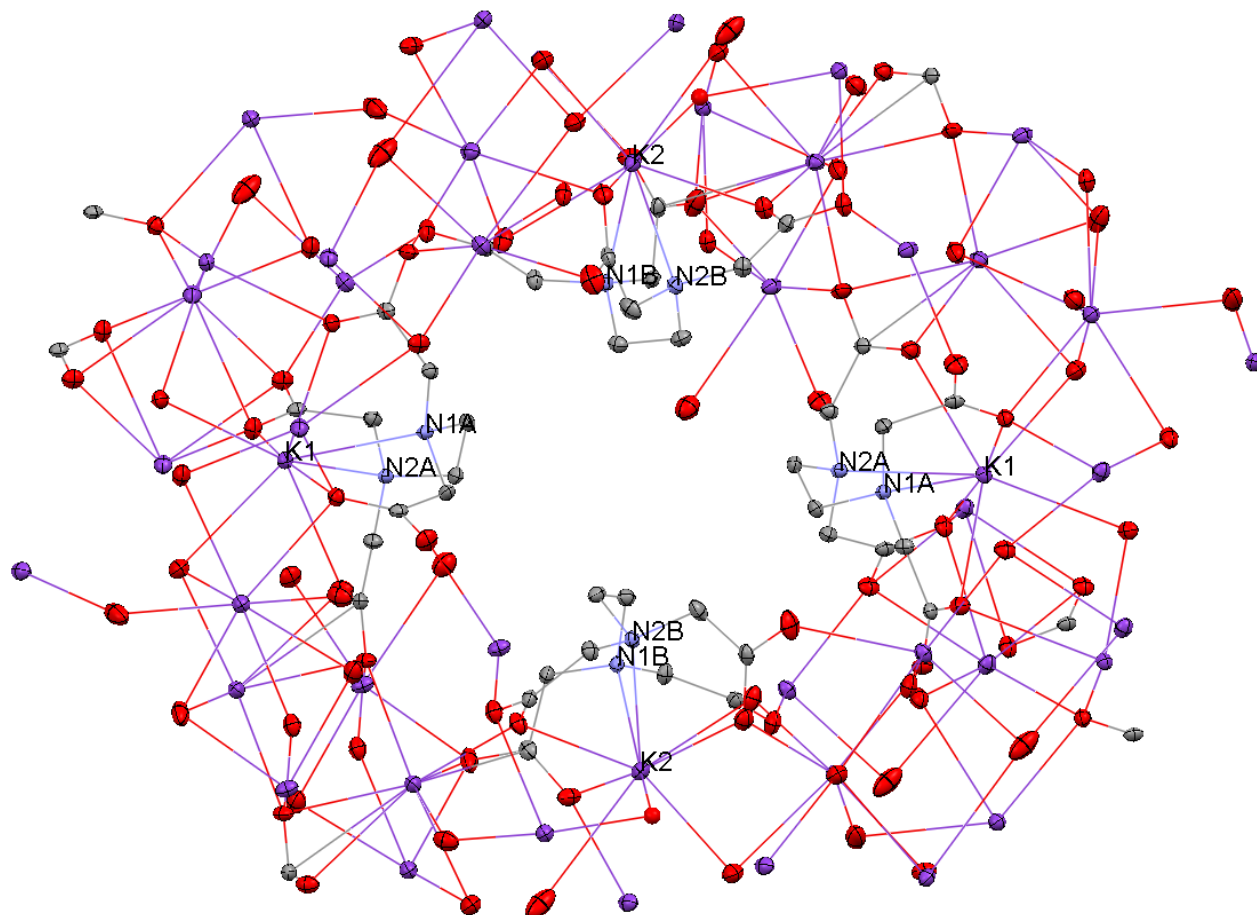


図 10  $[\text{K}_4(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.92\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (熱楕円体は 50% で, 水素原子, キャビティ内の水分子の酸素原子およびディスオーダーした原子は省略した) [10].

ンの窒素原子 2 つと 4 つのカルボキシレート基, および 2 つの水分子それぞれの 6 つの酸素原子と配位結合し,  $K1$  と同じく配位数 8 である。

図 11 の上部に,  $K1$  に結合した方の EDTA アニオンの配位座を, (合わせて表記すると見づらいため) エチレンジアミン部位の左右 ( $N1A$  側と  $N2A$  側) に分けて示す. このときの EDTA アニオンは, 二十一座配位子であることが確認された. さらに, 2 つ目の  $K^+(K2)$  に結合した方の EDTA アニオンについても確認すると,  $N1B$  側で九座配位,  $N2B$  側で八座配位の, 計十七座配位子である (図 11 の下部). なお, 中心金属イオンに対してはいずれも六座配位子である。

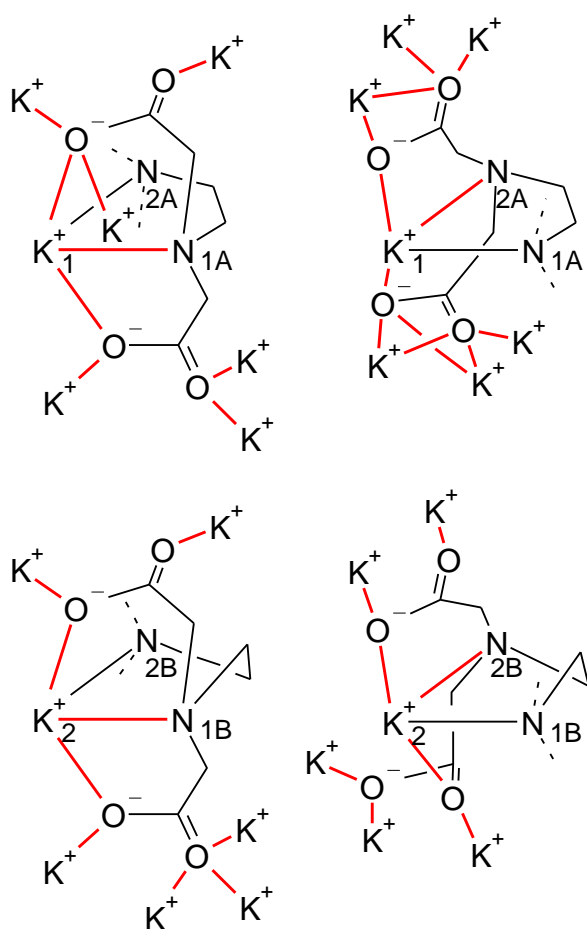


図 11  $K^+(K1)$  に対して合わせて二十一座配位子,  $K^+(K2)$  に対して合わせて十七座配位子としての EDTA アニオンを含む  $[K_4(EDTA-4H)] \cdot 3.92H_2O$  の結晶構造の模式図. 上では左に  $N1A$  側, 右に  $N2A$  側を, 下では左に  $N1B$  側, 右に  $N2B$  側を分けて表記した[10].

続いて,  $[K_3(EDTA-3H)] \cdot 2H_2O$  の結晶構造を示す (図 12). エチレンジアミン四酢酸一水素イオン  $HY^3$  中の水素イオンはカルボキシレート基の酸素原子ではなく, アミノ基の窒素原子に結合して分子内カルボン酸アン

モニウム塩を形成しており,  $N-H \cdots O$  および  $N-H \cdots N$  水素結合に関与している. これは, EDTA の結晶性金属塩のうち, EDTA アニオン中のカルボキシレート基ではなく, 窒素原子の片方のみがプロトン化された  $HY^3$  を含む特異例である. 1 つ目の  $K^+(K1)$  は配位数 7 で, 1 つの  $HY^3$  アニオンの 1 つの窒素原子, 3 つのカルボキシレート基の酸素原子, 隣接する別の  $HY^3$  アニオンの 3 つの酸素原子が結合している. 2 つ目の  $K^+(K2)$  では, 3 つの  $HY^3$  アニオンと 1 つの水分子の酸素原子 6 つが配位し, 配位数 6 である. 3 つ目の  $K^+(K3)$  では, 5 つの  $HY^3$  アニオンと 2 つの水分子の酸素原子 7 つが配位し配位数 7 である.  $HY^3$  アニオンは合計では十七座配位子で, 中心金属イオンに対しては三座配位子である (図 13).

カリウム-EDTA の最後に,  $[K_2(EDTA-2H)] \cdot 2H_2O$  の

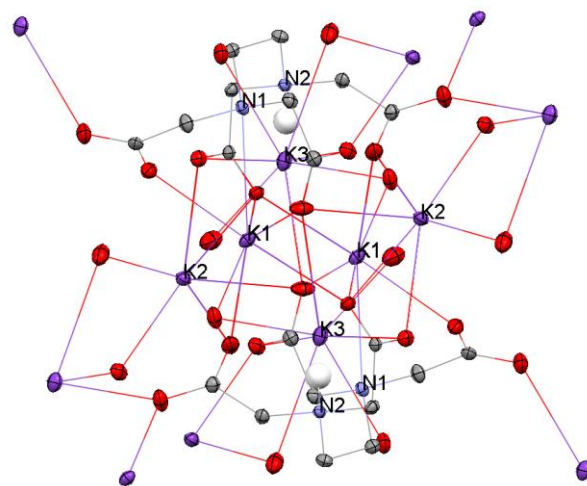


図 12  $[K_3(EDTA-3H)] \cdot 2H_2O$  の結晶構造 (熱楕円体は 50% で, 窒素原子に結合した以外の水素原子は省略した) [10].

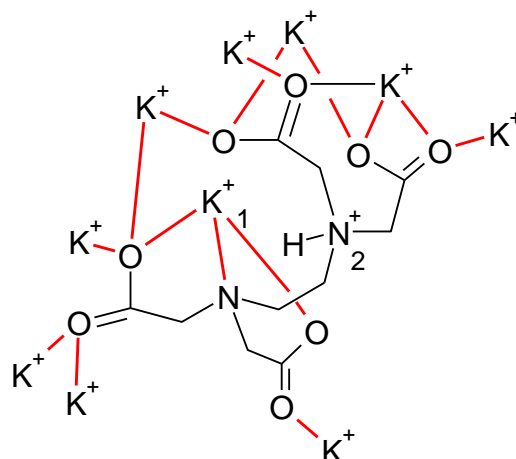


図 13  $K^+(K1)$  に対して合計で十七座 (中心金属イオン  $K1$  に対しては三座) 配位子の EDTA アニオン  $HY^3$  を含む  $[K_3(EDTA-3H)] \cdot 2H_2O$  の結晶構造の模式図.



結晶構造 (図 14) を見ておこう。H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>の 2 つの水素イオンはともにアミノ基の窒素原子に結合して分子内塩を形成し、片方の N-H (N1) は分子内で 2 つのカルボキシレート基と、そしてもう片方の N-H(N2)は分子内で 3 つのカルボキシレート基と水素結合している。K<sup>+</sup>(K1)および K<sup>+</sup>(K2)はともにカルボキシレート基の酸素原子 6 つと水分子の酸素原子 1 つに配位し、配位数 7 である。H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>アニオンは、(中心金属イオンに対しては三座配位子で) 合わせて十二座配位子である。

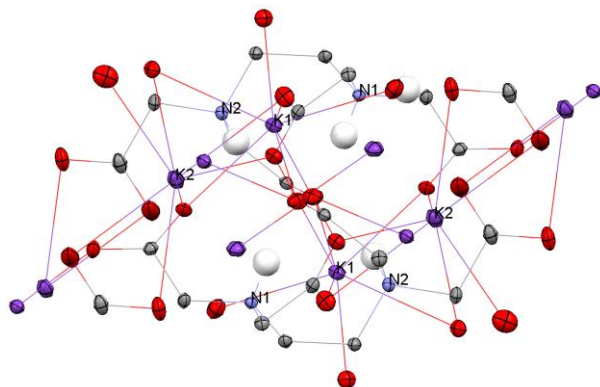


図 14 [K<sub>2</sub>(EDTA-2H)]·2H<sub>2</sub>O の結晶構造 (熱楕円体は 50% で、窒素原子に結合した以外の水素原子は省略した) [10].

## 5. EDTA のルビジウム塩

Cotrait (1970) は[Rb<sub>2</sub>(EDTA-2H)]·2H<sub>2</sub>O の合成と結晶構造を報告した (図 15) [12]. H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>アニオンの 2 つの水素イオンはともにアミノ基の窒素原子に結合している。

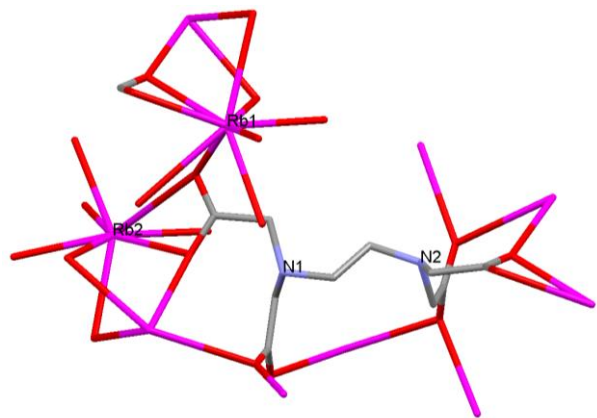


図 15 [Rb<sub>2</sub>(EDTA-2H)]·2H<sub>2</sub>O の結晶構造 (水素原子は示されていない) [12].

Cotrait (1970) によると、(図 15 とは異なり) Rb<sup>+</sup>のうち Rb1 は二座配位のカルボキシレート基 1 つと単座配位のカルボキシレート基 2 つおよび水分子 1 つの酸素を合わせて配位数 5, Rb2 は配位数 6 であるとい

う。ただし, Cotrait (1970) は論文の中で, 「多くのイオン構造において, Rb<sup>+</sup>イオンは 8 個または 9 個の負電荷を持つ酸素原子に配位して」 いるとしており, さらに cif ファイルを開いて確認した限りでは, Rb1 は配位数 9, Rb2 は配位数 8 で配位しているようにしか見えない。したがって, (原文がフランス語で記述されているため, 筆者の誤解かもしれないが) 配位数が 5 および 6 であるとした記述には, 疑問が残る。なお, このときの EDTA アニオンの配位座数を見積もったところ, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>は十四座配位子である (中心金属イオンに対しては二座配位子)。

## 6. EDTA のセシウム塩

セシウムイオン Cs<sup>+</sup>を対カチオンとして含む金属-EDTA 錯体の結晶構造解析がいくつか知られているが[13-17], いずれも EDTA アニオン (の特に窒素原子) は, 錯体中の Cs<sup>+</sup>以外の金属イオンにキレート配位しており, Cs<sup>+</sup>がキレート配位された構造のものではない。

## 7. アルカリ金属-EDTA 錯体の溶存状態

金属-EDTA 錯体の水溶液中における溶存状態は, 紫外可視, 赤外, ラマンおよび NMR の核種分光学的研究によって研究されてきた (McConnell et al. 1978) [18].

例えば, <sup>23</sup>Na-NMR スペクトル測定によると, Na<sup>+</sup>/EDTA アニオン水溶液において Y<sup>4-</sup>のモノプロトン化が起るとナトリウム原子の化学シフトが変化するが, 2 番目のプロトンが追加されてもそれ以上のシフトは事実上起こらなかった。したがって, Y<sup>4-</sup>と Na<sup>+</sup>の相互作用は本質的に窒素原子を介して行われ, モノプロトン化によりキレート化が最小化されると思われる[19]. Na<sup>+</sup>/EDTA アニオン水溶液のラマン分光測定は, モノプロトン化が EDTA アニオンの両方の窒素原子で対称的であることを示唆しているという[18,20].

これらの研究からは, 水溶液中におけるアルカリ金属-EDTA 錯体の配位数や配位座数のような詳細な化学構造は, X 線結晶構造解析によるものほどにははっきりと示されるには至っていないことが伺われる。

なお, セシウム-EDTA 水溶液の MS スペクトル測定に基づく最近の研究 (Beck 2021) によると (これらの MS スペクトル測定では水溶液を気化して測定されている), EDTA と Cs<sup>+</sup>との会合体 (Cs-EDTA) では, EDTA と Na<sup>+</sup>の会合体 (Na-EDTA) に比べて, Cs<sup>+</sup>の配位能が非常に低いことが示されている (Na-EDTA の logK は 1.86, Cs-EDTA の logK は 0.2) [21].

## 8. アルカリ金属-EDTA 錯体の DFT 計算

溶存状態におけるアルカリ金属-EDTA 錯体の構造を推測するために DFT (密度汎関数法) 計算が有用かもしれない。ここでは、アルカリ金属-EDTA 錯体の DFT (密度汎関数法) 計算を行った論文 (Gajewski et al. 2009) [22] を、簡潔に取り上げたい。

Gajewski et al. (2009) は、アルカリ金属 (およびアルカリ土類金属) イオンが EDTA アニオンに配位したもの (cation- $Y^{+}$ ) と、6 つの水分子が配位した金属イオン (cation- $(H_2O)_6$ ) とで金属カチオンを交換したときの生成エネルギー差を比較することで、 $Na^{+} > K^{+} > Rb^{+}$  の順で、EDTA アニオンが各アルカリ金属イオンに結合しやすい、という計算結果を示した[20]。

この結果自体は、金属イオンの半径が大きくなるにつれ、金属イオン表面の電荷密度が低下し、EDTA アニオンとの間の静電相互作用が小さくなるという定性的な直観と整合するだろう。しかしながら、水溶液中における EDTA アニオンのプロトン化との競合や、アルカリ金属イオンと EDTA アニオンの錯イオンに対してさらなる水分子が配位することで配位数が 6 を超える化学種、金属イオン : EDTA の結合比が 1 : 1 型でない化学種が存在する可能性は、ともに全く考慮されていない。加えて、 $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Rb^{+}$  のすべての各アルカリ金属イオンの第一水和圏に 6 つの水分子が相互作用していると仮定していることが本当に妥当であるかについても、少々疑問に感じられるところではある。

## 9. おわりに

ここまでに取り上げてきたアルカリ金属-EDTA 錯体の化学式 (EDTA アニオンの架橋金属イオン数  $\mu_n$  を含む) と、結晶状態における中心金属イオンの配位数および EDTA アニオンの金属イオンに対する配位座数をまとめた (表 1)。典型的に学ばれている配位数 6

表 1 アルカリ金属-EDTA 錯体の配位数・配位座数

アルカリ金属-EDTA	配位数	配位座数	文献
$[Li_4(\mu_{12}-Y)] \cdot 2H_2O$	4, 5	3	[6]
$[Na_4(\mu_{12}-Y)] \cdot 5H_2O$	6, 7	6	[7]
$[Na_2(\mu_{10}-H_2Y)] \cdot 2H_2O$	6	1	
$[Co(NH_3)_6][NaY] \cdot 3.5H_2O$	7	6	[8]
$[Te(OH)_6][Na_2(\mu_6-H_2Y)] \cdot 2H_2O$	6	2	[9]
$[K_4(\mu_{11}-Y)] \cdot 3.92H_2O$	8	6	[10]
$[K_3(\mu_{11}-HY)] \cdot 2H_2O$	6, 7	3	
$[K_2(\mu_8-H_2Y)] \cdot 2H_2O$	7	3	[12]
$[Rb_2(\mu_8-H_2Y)] \cdot 2H_2O$	8, 9	2	

で六座配位子の EDTA アニオンを含む金属-EDTA 単核錯体 (図 1) とは異なり、アルカリ金属-EDTA 錯体においては複数の金属イオンを架橋した多核錯体の存在がほとんどであり、配位数 6 かつ EDTA アニオンが六座配位子の単核で存在する錯体は、少なくとも結晶構造が明らかにされているものにはほとんど含まれていないことが確認された。また、アルカリ金属イオンの半径が ( $Cs^{+}$  を除き)  $Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+}$  と大きくなるにつれ、配位数も 4 から 9 へと大きくなる傾向がみとれる。

アルカリ金属-EDTA 錯体は、キレート滴定以外にも、微量の重金属による酵素触媒反応の阻害を防ぐ目的などで、分子生物学や食品化学などでも既に幅広く利用されている。アルカリ金属-EDTA 錯体の化学構造に多様性が存在することを正しく知ること、更なる応用研究を展開させる可能性が広がられていくだろう。なお、アルカリ土類金属-EDTA 錯体の配位数および配位座数については、別途報告した (野口 2022) [23]。

## 付録

EDTA 一臭化水素酸塩一水和物 EDTA·HBr· $H_2O$  の結晶構造解析が Shkol'nikova et al. (1989) [24] によって報告されている (図 S1)。 $H_3Y^{+}$  カチオンは、 $[K_3(EDTA-3H)]$  で見られたような EDTA アニオン ( $HY^{3-}$ ) と同じく奇数個のプロトンを有しているが、2 つのアンモニウム基と 3 つのカルボキシ基および 1 つのカルボキシレート基で構成されている。 $[K_3(EDTA-3H)] \cdot 2H_2O$  中に存在する  $HY^{3-}$  の窒素原子の片方のみがプロトン化している例は、やはり他にない特異なものだといえるだろう。

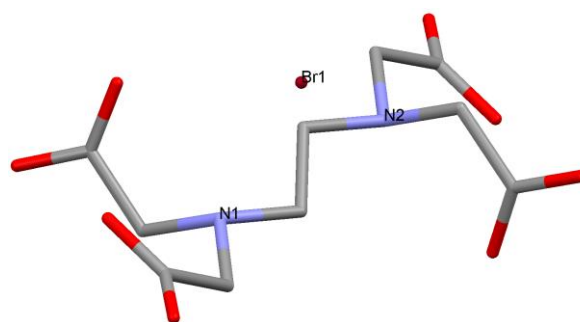


図 S1 EDTA·HBr· $H_2O$  の結晶構造 (水素原子と結晶水は示されていない) [24]。

## 引用文献

- [1] 高木 誠 (編), ベーシック分析化学, 化学同人, 260 pp. (2006).
- [2] B. Lee, Classification of conformational types of metal ethylenediaminetetraacetato complexes, *Inorg. Chem.*, Vol. 11, No. 5, pp. 1072–1079 (1972).

- [3] M. A. Porai-Koshits, A. I. Pozhidaev, T. N. Polynova, Conformational possibilities of the ethylenediaminetetraacetate ion, *J. Struct. Chem.*, Vol. 15, No. 6, pp. 991–998 (1974).
- [4] R. H. Nuttall, D. M. Stalker, Structure and bonding in the metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid, *Talanta*, Vol. 24, No. 6, pp. 355–360 (1977).
- [5] F. L. Garvan, Metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid and related substances, *Chelating agents and metal chelates*, F. Dwyer ed., Academic press inc., pp. 283–333 (1964).
- [6] P. Cheng, W. Lin, F. Tseng, C. Kao, T. Chang, D. S. Raja, W. Liu, C. Lin, Syntheses, structures, and properties of multidimensional lithium coordination polymers based on aliphatic carboxylic acids, *Dalton Trans.*, Vol. 42, No. 8, pp. 2765–2772 (2013).
- [7] M. Font-Bardia, X. Solans, M. Font-Altaba, Sodium ion complexes with ethylenediaminetetraacetic acid, *Acta Cryst. C*, Vol. 49, No. 8, pp. 1452–1456 (1993).
- [8] E. O. Schlemper, Synthesis and X-ray diffraction study of hexaamminecobalt(III) sodium ethylenediaminetetraacetate 3.5-hydrate, *J. Cryst. Mol. Struct.*, Vol. 7, No. 2, pp. 81–93 (1977).
- [9] I. Císařová, J. Podlahová, J. Podlaha, Crystal structure of the adduct hexahydroxotelluric acid-disodium ethylenediaminetetraacetate-water (1/1/2), *Collect. Czech. Chem. Commun.*, Vol. 60, No. 5, pp. 820–828 (1995).
- [10] M. K. Krawczyk, T. Lis, New coordination modes in potassium edta salts:  $K_2[H_2edta] \cdot 2H_2O$ ,  $K_3[Hedta] \cdot 2H_2O$  and  $K_4[edta] \cdot 3.92H_2O$ , *Acta Cryst. C*, Vol. 67, No. 7, pp. m266–m274 (2011).
- [11] M. Cotrait, Structure d'un sel de potassium de l'acide éthylenediamine tétraacétique, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. C*, Vol. 268, No. 21, pp. 1848–1851 (1969).
- [12] M. Cotrait, Structure cristalline d'un sel birubidique de l'EDTA, *Acta Cryst. B*, Vol. 26, No. 8, pp. 1152–1161 (1970).
- [13] B. Spivack, Z. Dori, Crystal and molecular structure of dicaesium  $\mu$ -(ethylenediaminetetraacetato)-di- $\mu$ -sulphido-bis[oxomolybdate(V)] dihydrate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 11, pp. 1173–1177 (1973).
- [14] L. R. Nassimbeni, M. R. W. Wright, J. C. van Niekerk, P. A. McCallum, Packing patterns in lanthanide-edta complexes: Crystal and molecular structures of sodium triaqua(ethylenediaminetetraacetato)dysprosate(III) pentahydrate and caesium diaqua(ethylenediaminetetraacetato)ytterbate(III) trihydrate, *Acta Cryst. B*, Vol. 35, No. 6, pp. 1341–1345 (1979).
- [15] N. Sakagami, Y. Yamada, T. Konno, K. Okamoto, Crystal structures and stereochemical properties of lanthanide(III) complexes with ethylenediamine-*N,N',N',N'*-tetraacetate, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 288, No. 1, pp. 7–16 (1999).
- [16] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of monoprotonated cesium di(ethylenediaminetetraacetato)dibismuthate(3) trihydrate, *Zh. Neorg. Khim.*, Vol. 46, No. 12, pp. 1975–1980 (2001).
- [17] F. W. Heinemann, R. Meier, CCDC 2122894: Experimental Crystal Structure Determination, *CSD Commun.* (2021).
- [18] A. A. McConnell, R. H. Nuttall, D. M. Stalker, Spectroscopic studies of the metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid in aqueous solution, *Talanta*, Vol. 25, pp. 425–434 (1978).
- [19] T. L. James, J. H. Noggle, Sodium-23 nuclear magnetic resonance studies of sodium aminocarboxylic acid complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, No. 13, pp. 3424–3428 (1969).
- [20] R. H. Nuttall, D. M. Stalker, A Raman spectroscopic study of the mono- and di-protonated ethylenediaminetetraacetate ions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 19, pp. 1884–1887 (1977).
- [21] S. Beck, Fragmentation behavior of EDTA complexes under different activation conditions, *J. Mass Spectrom.*, Vol. 56, No. 7, e4775, 16 pp. (2021).
- [22] M. Gajewski, M. Klobukowski, DFT studies of complexes between ethylenediamine tetraacetate and alkali and alkaline earth cations, *Can. J. Chem.*, Vol. 87, No. 10, pp. 1492–1498 (2009).
- [23] 野口大介, マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属-EDTA 錯体の配位数と配位座数, 日本科学教育学会研究会研究報告, Vol. 36, No. 6, pp. 59–64 (2022).
- [24] L. M. Shkol'nikova, K. D. Suyarov, A. V. Gasparyan, A. L. Poznyak, V. E. Zavodnik, N. M. Dyatlova, An x-ray diffraction structural investigation of organic complexone ligands. XVI. Crystal and molecular structure of the dihydro-chloride salts of ethylene-diamine-*N,N'*-di-3-propionic and ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetra-3-propionic acids and the monohydrobromide salt of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid monohydrate, *J. Struct. Chem.*, Vol. 30, No. 6, p. 944–956 (1989).