

一部にユニークな結晶構造を有するアルミニウムをはじめとする土類金属-EDTA 錯体 (概論)

野口大介*

EDTA complexes of aluminum and other earth metals with some unique crystal structures: A brief overview

by

Daisuke NOGUCHI*

Aluminum, gallium, indium, and thallium, forming trivalent cations, are referred to as earth metals; only Tl also has stable monovalent one. The complexes of Al, for instance, have studied to elucidate industrial use and toxic effects in materials engineering and environmental science. Here, I briefly overview the reported crystal structures of earth metal-complexes chelated by EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) to deepen our knowledge and apply for further research. Bibliographic survey has revealed that 6 of Al-, 14 of Ga-, 6 of In-, and 2 of Tl(III)-EDTA were reported for the crystal structures, showing that the coordination numbers of Al³⁺ and Ga³⁺ are 6, In³⁺ and Tl³⁺ are 7 in the crystal state. The denticity of EDTA anions are not only hexadentate but also pentadentate (the fourth carboxy group is uncoordinated) in six complexes. A dinuclear Al₂-EDTA complex, with two Al³⁺ bridged by (μ-OH)₂, has a unique *cis*-conformation of ethylenediamine moiety; it was appeared to have few other analogues.

Key words: Chelate, Coordination chemistry, Gallium, Indium, Polyaminocarboxylate, Thallium.

1. はじめに

土類金属とは、アルミニウム (Al)・ガリウム (Ga)・インジウム (In)・タリウム (Tl) の4元素の総称である。これらは3価の陽イオンを形成するが、タリウムのみは1価の陽イオンが3価より安定であることが特徴的である。これら土類金属のうち、アルミニウム錯体の研究は、多くのアルミニウム化合物の毒性効果、触媒あるいは凝集剤としての工業的利用から、生物無機化学、地球化学、物質工学、環境科学において重要である (Wang et al. 2012) [1]。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) はキレート療法や金属の可溶化など工業用途に広く使用され、公害の危険性があるため、環境および生命システムにおいて、アルミニウム-EDTA キレート錯体の挙動を理解するための分子構造に関する詳細な知識が必要である (Coskuner & Jarvis 2008) [2]。

X線単結晶構造解析は原子間距離や結合角など分子構造の詳細を明らかにでき (松下 2013) [3]、これまでにアルミニウムをはじめ土類金属-EDTA 錯体のX線結晶構造解析を行った研究がいくつも報告されてきた。しかしながら、EDTA およびそのキレート錯体の結晶構造に関して多くの研究が行われ、まとめられてきた (例えば、Lee 1972 [4]; Nuttall & Stalker 1977 [5]; 野口 2021 [6]; 野口 2022 [7]) にも関わらず、最近のものも含めた土類金属-EDTA 錯体の結晶構造が体系化されているとは、知る限り見受けられない。そこで、アルミニウム-EDTA 錯体をはじめ、アルミニウムと同じ土類金属であるガリウム-, インジウム-およびタリウム-EDTA 錯体の結晶構造を本稿で概観し、土類金属-EDTA 錯体のキレート構造への理解を深め、将来的にさまざまな用途へと応用するための基礎資料としたい。

令和4年 6月23日受理 (Accepted 23 June 2022)

*長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部 (Div. Educ. Res. Supp., Grad. Sch. Engrg., Nagasaki University, Japan)

2. アルミニウム-EDTA 錯体 (Al-EDTA)

カリウムイオンをカウンターカチオンとして有する Al-EDTA 錯体である $\text{K}[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造解析は, Polynova et al. によって 1970 年に報告され [8], 1997 年に再決定された (図 1) [9]. その後, Jung et al. (2002) はカウンターカチオンとしてアンモニウムイオンを有する Al-EDTA 錯体である $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 2) [10] を, Heinemann et al. (2021) はリチウムイオンを有する錯体である $\text{Li}[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 3) [11] をそれぞれ報告した. これらの錯体はいずれも Al^{3+} の配位数が 6 で, EDTA アニオンは中心の Al^{3+} に対して六座配位子である.

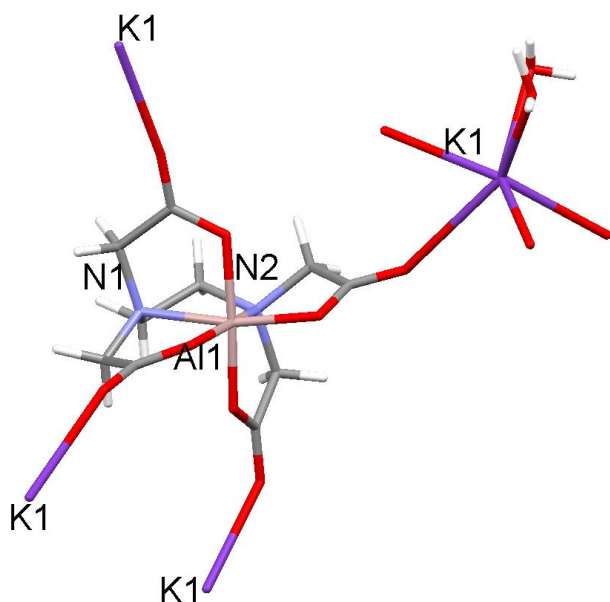


図 1 $\text{K}[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Polynova et al. 1997) [9].

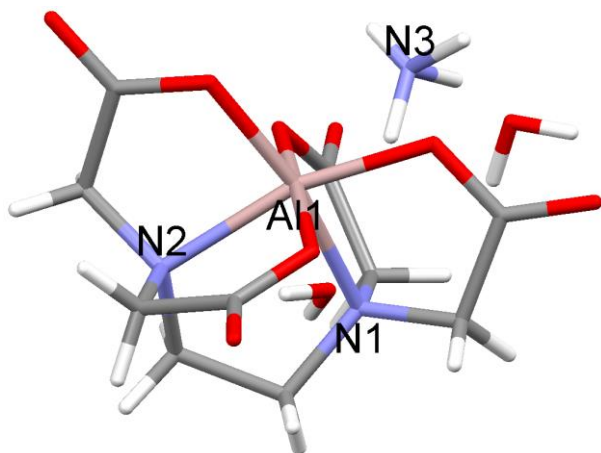


図 2 $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Jung et al. 2002) [10].

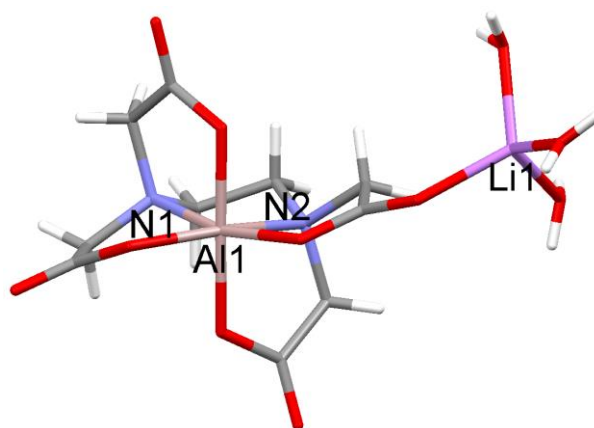


図 3 $\text{Li}[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Heinemann et al. 2021) [11].

加えて, Jung et al. (2021) はジメチルスルホキシド (DMSO) とエチレンジアミン四酢酸一水素アニオン ($\text{EDTA}-3\text{H}$) が配位した $[\text{Al}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{DMSO})]$ の結晶構造も CCDC で報告している (図 4) [12]. Al^{3+} の配位数が 6 であることは先述の錯体と同様であるが, 興味深いことに, EDTA の 1 つのカルボキシ基は Al^{3+} に配位せずに EDTA アニオンは五座配位子となっており, 空いた配位座には DMSO の酸素原子が配位している. Al^{3+} は陽イオンとして価数が大きいため, EDTA アニオンの 4 つのカルボキシレート基とは比較的強固な結合を形成し, 配位数 6 で六座配位の状態が安定であるというイメージとは裏腹に, EDTA のカルボキシ基は, 状況によって 1 つプロトンを経離せずそのまま遊離して存在する状態も比較的安定であることが示唆される.

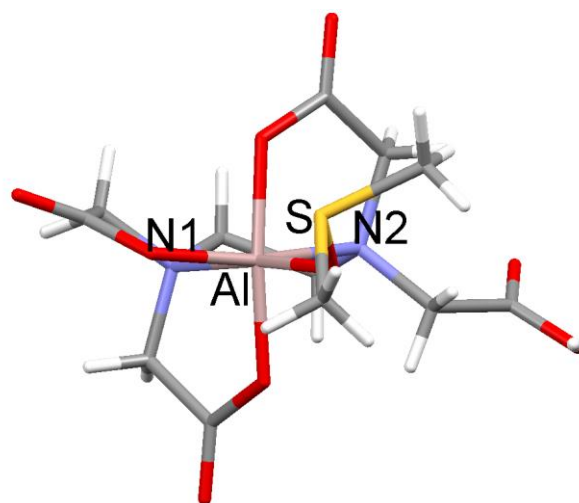


図 4 $[\text{Al}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{DMSO})]$ の結晶構造 (Jung et al. 2021) [12].

なお, $\text{Al}(\text{EDTA}\cdot 3\text{H})(\text{H}_2\text{O})$ の合成と粉末エックス線回折測定が行われているが (Ilyukhin & Petrosyants 2001), 単結晶 X 線構造解析には至っておらず, 構造の詳細は明らかではないという [13]. 加えて同じ論文中で Ilyukhin & Petrosyants (2001) は, ニトロン (4,5-ジヒドロ-1,4-ジフェニル-3,5-フェニルイミノ-1,2,4-トリアゾール : B) の共役酸 (BH^+) をカウンターカチオンとして有する $\text{BH}[\text{Al}(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造解析も報告した (図 5) [13]. この場合, Al^{3+} の配位数が 6 で, EDTA アニオンは中心 Al^{3+} に対して六座配位子である.

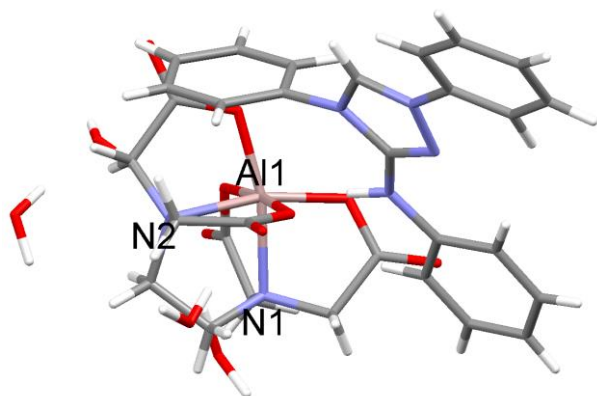


図 5 $\text{BH}[\text{Al}(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin & Petrosyants 2001). B はニトロン (4,5-ジヒドロ-1,4-ジフェニル-3,5-フェニルイミノ-1,2,4-トリアゾール) [13].

ところで Fairley et al (2013) は EDTA アニオンを配位子に有する二核錯体としてはユニークなモードの構造を有する $[\text{Al}_2(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の結晶構造解析を報告した [14]. 2つの Al^{3+} はそれぞれ水分子 1つと結合するとともに, 2つの OH- により架橋された上で, 1つの EDTA アニオン (六座) と配位している (図 6).

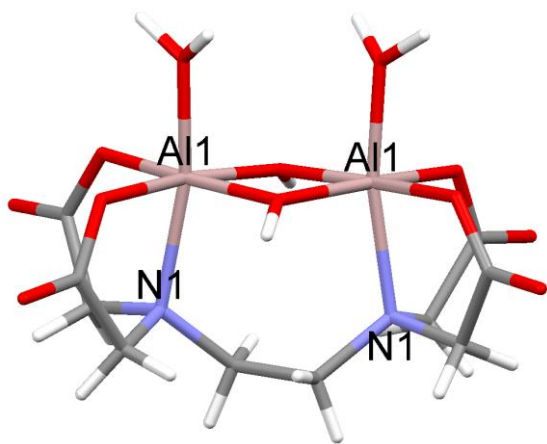


図 6 $[\text{Al}_2(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の結晶構造 (Fairley et al. 2013) [14]

金属-EDTA 錯体の X 線結晶構造解析を扱った初期の総説において, EDTA 二核錯体を取り上げられた例は 2つほどある (Porai-Koshits et al. 1974) [15]. モリブデン(VI)錯体の $2\text{Na}_4[(\text{O}_3\text{Mo}(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})\text{MoO}_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [16] と, 銅(II)錯体の $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17] である. モリブデン(VI)-EDTA 二核錯体のアニオン部分の構造を図 7 に示す. こうした構造はともにエチレンジアミンの「トランス・コンフォメーション (trans conformation)」とされている. これらトランス・コンフォメーションの EDTA 二核錯体に対し Fairley et al. (2013) による Al_2 -EDTA 二核錯体の構造 (図 6) は, エチレンジアミンの「シス・コンフォメーション (cis conformation)」と見なせるだろう.

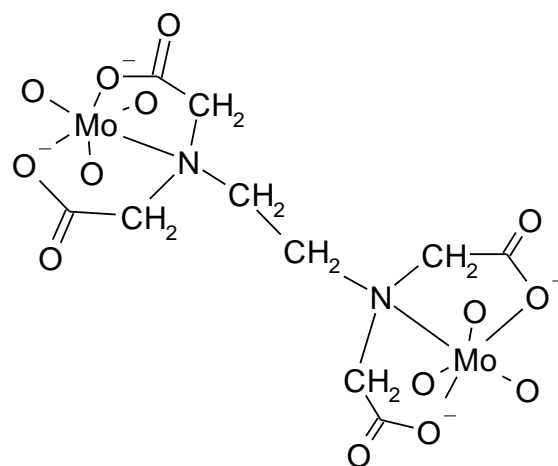


図 7 $2\text{Na}_4[(\text{O}_3\text{Mo}(\text{EDTA}\cdot 4\text{H})\text{MoO}_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のアニオン部分の結晶構造の模式図 (Park et al. 1969) [16].

3. ガリウム-EDTA 錯体 (Ga-EDTA)

Kennard (1967) は Ga^{3+} にエチレンジアミン四酢酸一水素イオン ($\text{EDTA}\cdot 3\text{H}$) と水分子が配位した錯体で $[\text{Ga}(\text{EDTA}\cdot 3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$ の結晶構造 (図 8) を報告した [18]. その後, 同じものの構造の再決定が Petrosyants et al. (1998) により行われた (図 9) [19].

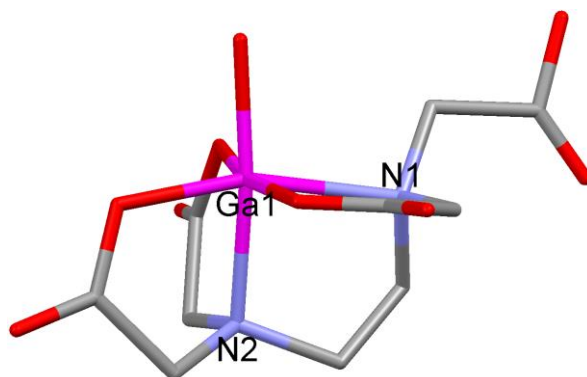


図 8 $[\text{Ga}(\text{EDTA}\cdot 3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$ の結晶構造 (Kennard 1967) [18].

これらはともに EDTA アニオンが、六座ではなく、五座配位子として配位数 6 の Ga^{3+} にキレート配位している。同じく Petrosyants et al. (1998) は、EDTA アニオンが配位数 6 の Ga^{3+} に六座配位した、カウンターカチオンが K^+ 、 Cs^+ および 2,2'-ビピリジニウム (Hbpy) である Ga-EDTA 錯体の結晶構造も同論文中で報告している (図 10,11) [19].

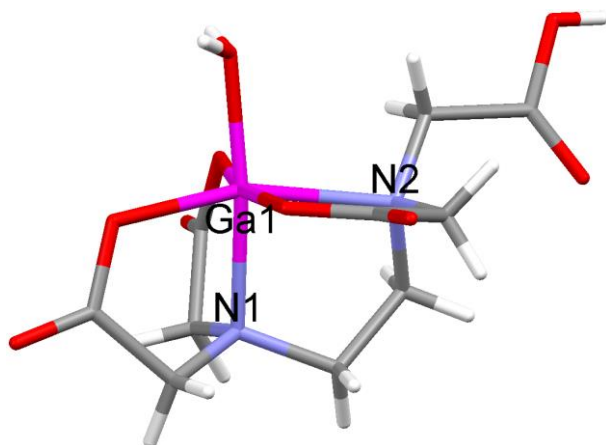


図 9 $[\text{Ga}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$ の結晶構造 (Petrosyants et al. 1998) [19].

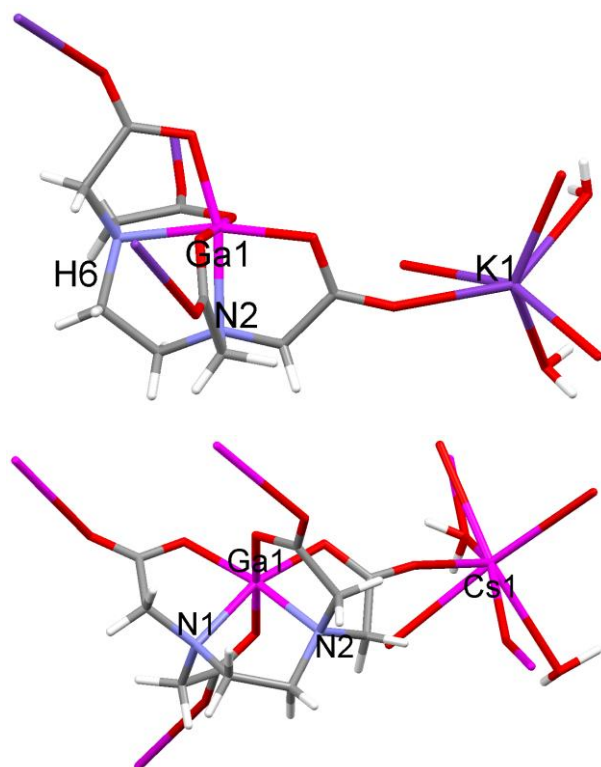


図 10 上段は $\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 下段は $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Petrosyants et al. 1998) [19].

加えて、3つのカルボキシレート基と1つのカルボキシ基を有する3価の EDTA アニオンが、六座ではなく、五座配位子として Ga^{3+} にキレート配位するとともに、さらに1価の陰イオン (SCN^- , F^-) も Ga^{3+} に配位した Ga-EDTA 錯体の結晶構造も、Petrosyants et al. (1998) が同論文中で報告している (図 12) [19].

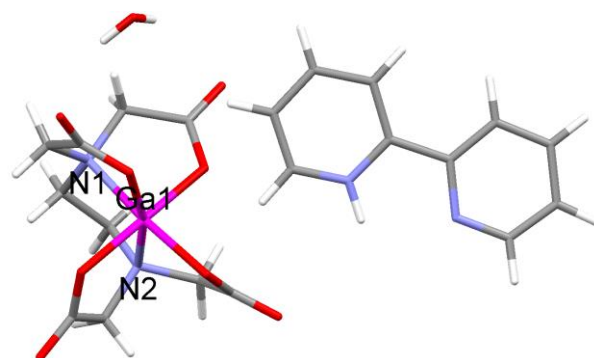


図 11 $\text{Hbpy}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Petrosyants et al. 1998) [19]. Hbpy は 2,2'-ビピリジニウム.

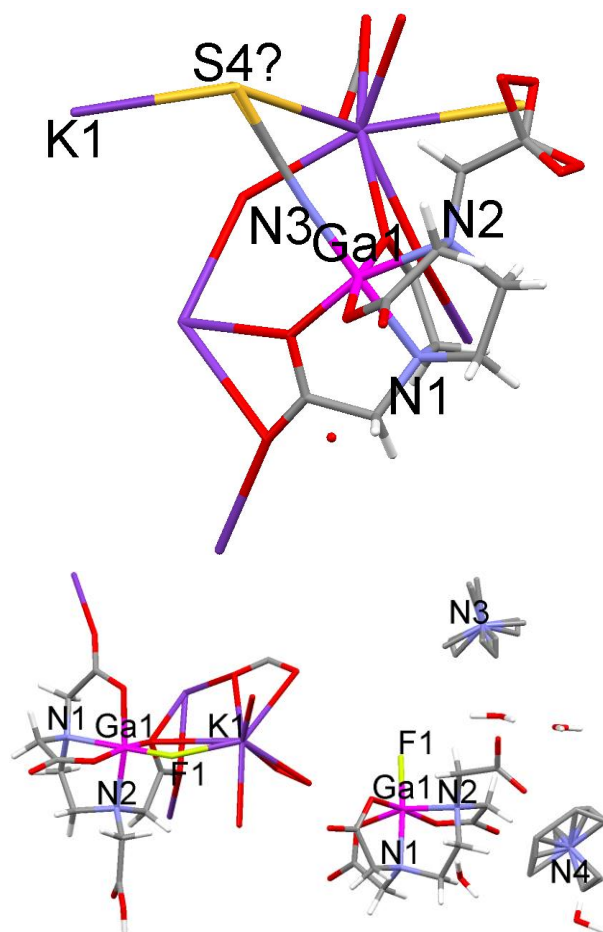


図 12 上段は $\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA}-3\text{H})(\text{SCN})]\cdot \text{H}_2\text{O}$, 下段左は $\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA}-3\text{H})\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, 下段右は $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ga}(\text{EDTA}-3\text{H})\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Petrosyants et al. 1998) [19].

一方で, Nakamura et al. (1996) は Ga^{3+} に EDTA アニオンが六座配位子としてキレート配位した Ga-EDTA 錯体である $\text{Na}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 13) を報告するとともに [20], 先述した Jung et al. (2002) は, カウンターカチオンとしてアンモニウムイオンを有する $\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 14) を報告した [10].

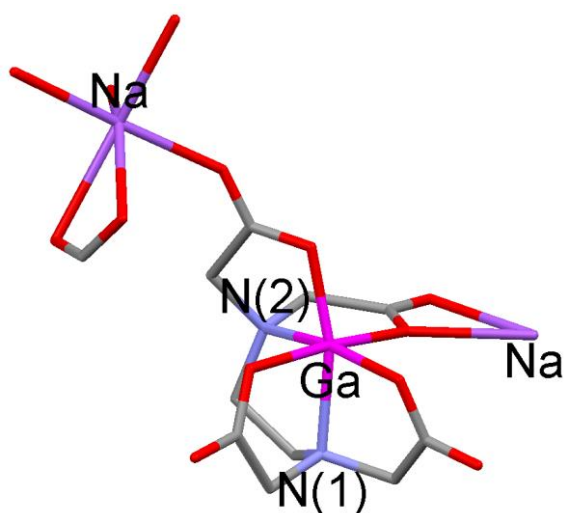


図 13 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Nakamura et al. 1996) [20].

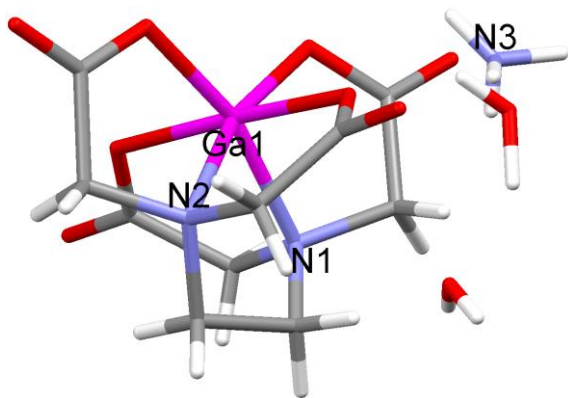


図 14 $\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Jung et al. 2002) [10].

なお, Al-EDTA の項で先述した Ilyukhin & Petrosyants (2001) は 4 価の EDTA アニオンが 2 つの窒素原子と 3 つの酸素原子の五座で Ga^{3+} に配位し, さらに OH も 1 つ配位した錯体である $\text{K}_2[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (図 15 上段) と, カウンターカチオンにニトロン (B) の共役酸を有する $\text{HB}[\text{Al}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (六座配位) の結晶構造 (図 15 下段) を報告している [13].

さらに Petrosyants & Ilyukhin (2004) は, カウンターカチオンに種々の有機分子イオンを有する Ga-EDTA の結晶構造を報告した (図 16) [21].

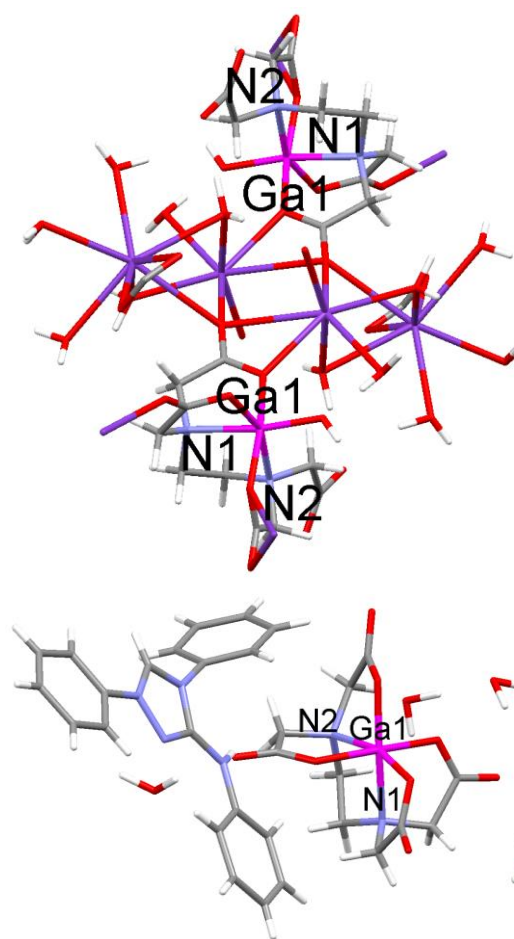


図 15 上段は $\text{K}_2[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 下段は $\text{HB}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin & Petrosyants 2001). B はニトロン (4,5-ジヒドロ-1,4-ジフェニル-3,5-フェニルイミノ-1,2,4-トリアゾール) [13].

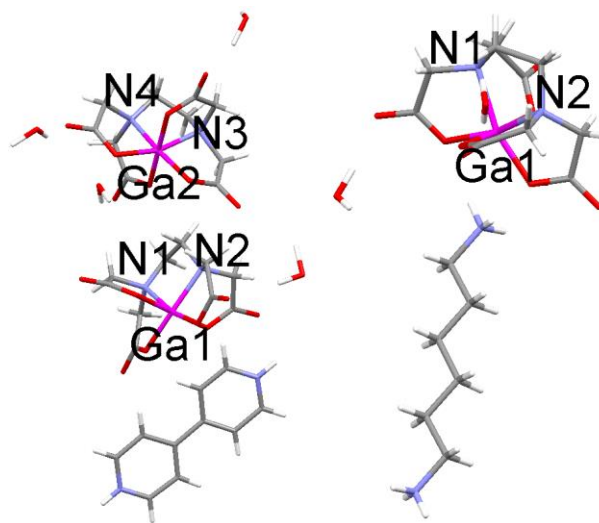


図 16 左は $\text{H}_2\text{bpy}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 右は $\text{H}_2\text{hmda}[\text{Ga}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Petrosyants & Ilyukhin 2004) [21]. H_2bpy は 4,4'-ピピリジニウム, H_2hmda はヘキサメチレンジアンモニウム.

図 16 は 4,4'-ピピリジニウム (H₂bpy) およびヘキサメチレンジアンモニウム (H₂hmda) を有する Ga-EDTA 錯体の結晶構造であり、ともに配位数 6 の Ga³⁺に、六座配位子としての EDTA アニオンが配位している。

そして 2009 年には Li(H₂O)₃[Ga(EDTA-4H)] の結晶構造を Vasil'ev & Golovnev が報告した (図 17) [22].

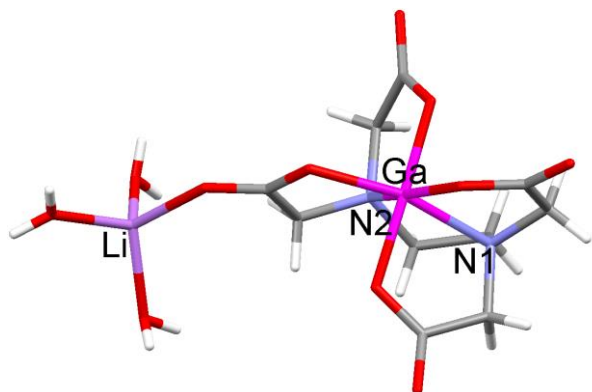


図 17 Li(H₂O)₃[Ga(EDTA-4H)] の結晶構造 (Vasil'ev & Golovnev 2009) [22].

4. インジウム-EDTA 錯体 (In-EDTA)

Agre et al. (1981) はインジウムを有する EDTA 錯体である Na₃[In(EDTA-4H)(SO₃)]·4H₂O の結晶構造 (図 18 上) を報告した [23]. その後, Jun et al. (1998) は K[In(EDTA-4H)(H₂O)]·2H₂O の結晶構造 (図 18 下) を報告した [24]. ともに In³⁺ の配位数は 7 である。

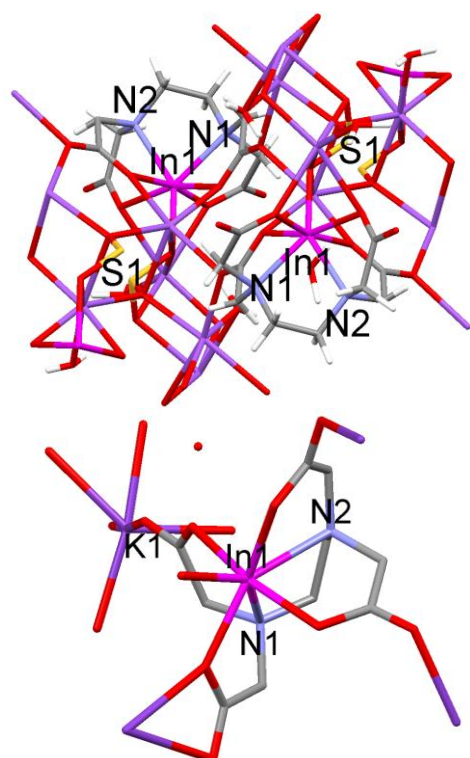


図 18 上段は Na₃[In(EDTA-4H)(SO₃)]·4H₂O (Agre et al. 1981) [23], 下段は K[In(EDTA-4H)(H₂O)]·2H₂O (Jun et al. 1998) [24] の結晶構造。

Ilyukhin et al. (1995) は, Na[In(EDTA-4H)H₂O]·2H₂O, [In(EDTA-3H)]_n·nH₂O, C(NH₂)₃[In(EDTA-4H)H₂O], Na₂[In(EDTA-4H)F]·3H₂O の結晶構造 (図 19) を報告している [25]. In³⁺ の配位数はいずれも 7 である。

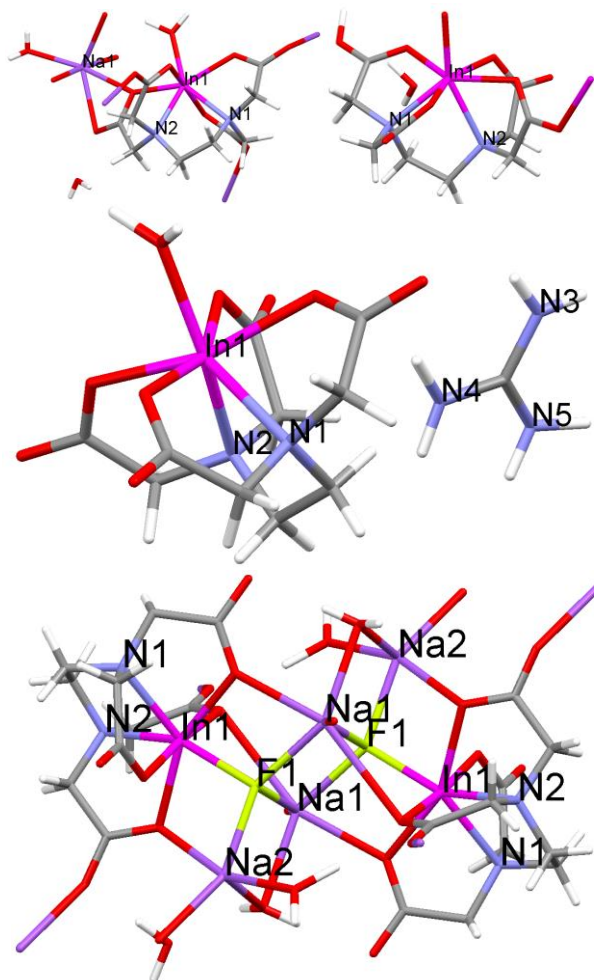


図 19 左上は Na[In(EDTA-4H)(H₂O)]·2H₂O, 右上は [In(EDTA-3H)]_n·nH₂O, 中段は C(NH₂)₃[In(EDTA-4H)(H₂O)], 下段は Na₂[In(EDTA-4H)F]·3H₂O の結晶構造 (Ilyukhin et al. 1995) [25].

5. タリウム-EDTA 錯体 (Tl-EDTA)

Blixt et al. (1992) は, Tl³⁺ を中心金属イオンとして有する EDTA 錯体である Na₂[Tl(EDTA-4H)(CN)]·3H₂O の結晶構造 (図 20 左) を報告した [26]. その後, Musso et al. (1995) も Tl(III)-EDTA 錯体である Ca[Tl(EDTA-4H)(OH)]·3H₂O の結晶構造 (図 20 右) を報告した [26]. これらの錯体では Tl³⁺ に EDTA アニオンと CN⁻ の炭素原子や OH⁻ の酸素原子が結合することで, 配位数は 7 である. あわせて, 同じく Musso et al. (1995) は彼らの論文にて, (測定中に大きく分解したために) 低品質の構造決定を Na[Tl(EDTA-4H)(en)]·6H₂O (en = エチレンジアミン) に対して行い, Tl³⁺ は EDTA アニオンと

enにより配位数8であると示唆した[27].

タリウムは1価の陽イオンにもなり、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)によってTi(I)-EDTA自体は検出されている[28].しかし、Ti⁺がカウンターカチオンとして金属-EDTAアニオンの近傍に位置する結晶構造はいくつかあるものの、中心金属としてEDTAアニオンにキレート配位された錯体の結晶構造解析の報告は管見の限りでは見つけれなかった.

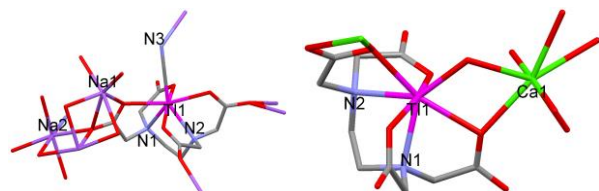


図 20 左は $\text{Na}_2[\text{Tl}(\text{EDTA-4H})(\text{CN})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Blixt et al. 1992) [26], 右は $\text{Ca}[\text{Tl}(\text{EDTA-4H})(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Musso et al. 1995) [27].

6. まとめ

表1に、ここまで示したX線単結晶構造解析が報告された土類金属イオンにEDTAアニオンがキレート配位した錯体の配位数, 配位座数および文献を体系化した. 中心金属イオンの配位数は, Al^{3+} と Ga^{3+} が6, In^{3+} と Tl^{3+} が7であり, この違いはイオン半径の大きさが反映されているだろう. またEDTAアニオンの配位座数は六座以外に, 4つ目のカルボキシ基が非配位である五座のものも, 28種類中6つみられた. そしてユニークなエチレンジアミンのシス・コンフォメーションを有する二核錯体 Al_2 -EDTA [14]について, 他に類似の例は知る限りにおいてほぼなく, 興味深い.

なお, 土類金属-EDTA錯体の結晶構造解析研究の文献調査にあたって, Ga-EDTAに関してはBandoli et al. (2009) [29]を参考にした.

引用文献

- [1] X. Wang, C. Wang, H. Zhao, Errors in the calculation of ^{27}Al nuclear magnetic resonance chemical shifts, *Int. J. Mol. Sci.*, 13(11), 15420–15446 (2012).
- [2] O. Coskuner, E. A. A. Jarvis, Coordination studies of Al-EDTA in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*, 112(12), 2628–2633 (2008).
- [3] 松下能孝, 結晶構造データベースと結晶学共通データ・フォーマットCIFについて 1. 結晶構造データベース, *J. Surf. Anal.*, 19(3), 177–187 (2013).
- [4] B. Lee, Classification of conformational types of metal ethylenediaminetetraacetate complexes, *Inorg.*

表 1 土類金属-EDTA 錯体結晶の配位数・配位座数

土類金属-EDTA(化学式)	配位数	配位座数	文献
$\text{K}[\text{Al}(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[8,9]
$\text{NH}_4[\text{Al}(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[10]
$\text{Li}[\text{Al}(\text{EDTA-4H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	6	[11]
$[\text{Al}(\text{EDTA-3H})(\text{DMSO})]$	6	5	[12]
$\text{HB}[\text{Al}(\text{EDTA-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$[\text{Al}_2(\text{EDTA-4H})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	6×2	(6)	[14]
$[\text{Ga}(\text{EDTA-3H})(\text{H}_2\text{O})]$	6	5	[18,19]
$\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[19]
$\text{Cs}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[19]
$\text{Hbpy}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[19]
$\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA-3H})(\text{SCN})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	5	[19]
$\text{K}[\text{Ga}(\text{EDTA-3H})\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	5	[19]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ga}(\text{EDTA-3H})\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	5	[19]
$\text{Na}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	6	[20]
$\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[10]
$\text{K}_2[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})(\text{OH})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	5	[13]
$\text{HB}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$\text{H}_2\text{bpy}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[21]
$\text{H}_2\text{hmda}[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[21]
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ga}(\text{EDTA-4H})]$	6	6	[22]
$\text{Na}_3[\text{In}(\text{EDTA-4H})(\text{SO}_3)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7	6	[23]
$\text{K}[\text{In}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	6	[24]
$\text{Na}[\text{In}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	6	[25]
$[\text{In}(\text{EDTA-3H})]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$	7	6	[25]
$\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{In}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})]$	7	6	[25]
$\text{Na}_2[\text{In}(\text{EDTA-4H})\text{F}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7	6	[25]
$\text{Na}_2[\text{Tl}(\text{EDTA-4H})(\text{CN})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7	6	[26]
$\text{Ca}[\text{Tl}(\text{EDTA-4H})(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7	6	[27]

カチオン種の略号については, 本文を参照のこと.

Chem., 11(5), 1072–1079 (1972).

- [5] R. H. Nuttall, D. M. Stalker, Structure and bonding in the metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid, *Talanta*, 24(6), 355–360 (1977).
- [6] 野口大介, EDTAの化学構造表記に見られる混乱—分子か双性イオンか, 技術・教育研究論文誌, 28(1), 27–36 (2021).
- [7] 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, 36(6), 59–64 (2022).
- [8] T. N. Polynova, N. P. Bel'skaya, D. Tyurk de Garcaya

- Banus, M. A. Porai-Koshits, L. I. Martynenko, Crystal structure of the dihydrated potassium salt of aluminum ethylenediaminetetraacetate, *J. Struct. Chem.*, 11(1), 158–159 (1970).
- [9] T. N. Polynova, L. A. Zasurskaya, A. B. Ilyukhin, Redetermination of the crystal structure of $K[AlEdta] \cdot 2H_2O$, *Crystallogr. Rep.*, 42(1), 155–157 (1997).
- [10] W.-S. Jung, Y. K. Chung, D. M. Shin, S.-D. Kim, Crystal- and solution-structure characteristics of ethylenediaminetetraacetatoaluminate(III) and gallate(III), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(6), 1263–1267 (2002).
- [11] F. W. Heinemann, F. Deubel, R. Meier, CCDC 2122884: Experimental crystal structure determination, *CSD Comm.* (2021).
- [12] W.-S. Jung, Y. K. Chung, D. M. Shin, S.-D. Kim, CCDC 161172: Experimental crystal structure determination, *CSD Comm.* (2011).
- [13] A. B. Ilyukhin, S. P. Petrosyants, Effect of the acid-base interactions in a solution on the composition of the coordination sphere of aluminum and gallium complexones, *Crystallogr. Rep.*, 46(5), 771–778 (2001).
- [14] M. Fairley, D. K. Unruh, A. Donovan, S. Abeysinghe, T. Z. Forbes, Synthesis and characterization of homo- and heteronuclear molecular Al^{3+} and Th^{4+} species chelated by the ethylenediaminetetraacetate (edta) ligand, *Dalton Trans.*, 42(37), 13706–13714 (2013).
- [15] M. A. Porai-Koshits, A. I. Pozhidaev, T. N. Polynova, Conformational possibilities of the ethylenediaminetetraacetate ion, *J. Struct. Chem.*, 15(6), 991–998 (1974).
- [16] J. J. Park, M. D. Glick, J. L. Hoard, Stereochemistry of the hexa- μ -ethylenediaminetetraacetato-dimolybdate(VI) ion in the crystalline sodium salt and in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 91(2), 301–307 (1969).
- [17] T. V. Filippova, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, N. V. Novozhilova, L. I. Martynenko, The X-ray crystal structure of copper ethylenediaminetetraacetate, $Cu_2[C_2N_2H_4(CH_2COO)_4] \cdot 4H_2O$, *J. Struct. Chem.*, 14(2), 249–253 (1973).
- [18] C. H. L. Kennard, The crystal structure of (hydrogen ethylenediaminetetraacetato) aquoferrate(III) and gallate(III), *Inorg. Chim. Acta*, 1, 347–354 (1967).
- [19] S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin, Yu. A. Buslaev, Structure of (ethylenediaminetetraacetato) aquagallate(III) and ligand substitution reactions, *Zh. Neorg. Khim.*, 43(11), 1816–1826 (1998).
- [20] K. Nakamura, T. Kurisaki, H. Wakita, T. Yamaguchi, Sodium (ethylenediaminetetraacetato)gallate(III) trihydrate, *Acta Crystallogr. C*, 52(3), 573–575 (1996).
- [21] S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin, Gallium aminocarboxylate with diamines, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 49(3), 339–346 (2004).
- [22] A. D. Vasil'ev, N. N. Golovnev, Crystal structure of $Li(H_2O)_3[GaEdta]$, *Russ. J. Coord. Chem.*, 35(9), 640–642 (2009).
- [23] V. M. Agre, N. P. Kozlova, V. K. Trunov, S. D. Ershova, Crystal structure of trisodium ethylenediaminetetraacetatosulfiteindate(III) tetrahydrate, *J. Struct. Chem.*, 22(5), 755–761 (1982).
- [24] W. Jun, C. Dongsong, S. Yulin, G. Jingqun, X. Yan, J. Hengqing, B. Shiyang, L. Yonghua, Investigation on molecular and crystal structures of metal complexes with aminopolycarboxylic acids - Synthesis and structure of $K[In^{III}(EDTA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, *Rare Met.*, 17(3), 217–218 (1998).
- [25] A. B. Ilyukhin, M. A. Malyarik, M. A. Porai-Koshits, R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, Seven-coordinated ethylenediaminetetraacetates: Crystal structures of $Na[InedtaH_2O] \cdot 2H_2O$, $[InHedta]_n \cdot nH_2O$, $C(NH_2)_3[InedtaH_2O]$, and $Na_2[InedtaF] \cdot 3H_2O$, *Crystallogr. Rep.*, 40(4), 604–611 (1995).
- [26] J. Blixt, J. Glaser, P. Solymosi, I. Toth, Equilibria and dynamics of thallium-EDTA ($Tl(edta)X^{2-}$) complexes (X = halide, pseudohalide) studied by multinuclear NMR, *Inorg. Chem.*, 31(25), 5288–5297 (1992).
- [27] S. Musso, G. Anderegg, H. Ruegger, C. W. Schlapfer, V. Gramlich, Mixed-ligand chelate complexes of Thallium(III), characterized by equilibrium measurements, NMR and Raman spectroscopy, and X-ray crystallography, *Inorg. Chem.*, 34(12), 3329–3338 (1995).
- [28] J. Zembrzuska, B. Karbowska, Identification of complexes involving thallium(I) and thallium(III) with EDTA and DTPA ligands by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 31(21), 1785–1792 (2017).
- [29] G. Bandoli, A. Dolmella, F. Tisato, M. Porchia, F. Refosco, Mononuclear six-coordinated Ga(III) complexes: A comprehensive survey, *Coord. Chem. Rev.*, 253(1–2), 56–77 (2009).