

高周期 14 族半金属元素-EDTA の結晶構造 —単核錯体から配位高分子まで—

野口大介*

Crystal structures of heavier group 14 metalloid elements-EDTA: Discrete complexes to coordination polymers

by

Daisuke NOGUCHI*

A metallic chelate of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is usually represented as a discrete complex by coordination number (CN) 6. On the other hand, it has been elucidated in the cations of heavier group 14 elements (heavy tetrels) chelated by EDTA that they have various binding modes from monomeric structures to coordination polymers from X-ray crystallographic studies. Some of them were systematized in reviews; however, they uncover the whole heavy tetrels-EDTA complexes. Hence, the reported crystal structures of heavy tetrels-EDTA complexes with different counter cations and/or (pseudo)halogens, 3 of Ge(IV)-, 2 of Sn(II)-, 5 of Sn(IV)-, and 21 of Pb(IV)-EDTA (CN 5-8), are briefly summarized herein for showing a variety of bonding modes existing in the heavy tetrels-EDTA chelates.

Key words: Chelation, Crystallography, Germanium, Lead, MOF, Polynuclear complex, Tin.

1. はじめに

代表的なキレート試薬であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の金属錯体は、分析のみならず、食品、薬学、医学の分野でも広く利用されている。Nuttall & Stalker (1977) は、当時までに知られていた金属-EDTA 錯体の結晶構造を中心金属イオンの配位数や EDTA アニオンの配位座数で分類することで、配位数 6・六座配位で図示されることがほとんどである EDTA 錯体の配位数が、実はかなり異なっており、EDTA アニオンの配位座数も多様であることを総説にて示した[1]。

第 14 族元素のうち高周期のゲルマニウム (Ge)・スズ (Sn)・鉛 (Pb) は、4 価あるいは 2 価の金属イオンを生じ、EDTA がキレートした錯体の合成および結晶構造解析がこれまでに報告されてきた。しかし Nuttall & Stalker (1977) の頃には、第 14 族元素の金属イオンに EDTA がキレート配位したものとして、わずか 2 種類のスズ-EDTA 錯体しか扱われていなかった。なお、

鉛-EDTA 錯体の結晶構造に関しては Davidovich (2005) [2]が後に総説しているものの、これまでに報告されている高周期 14 族元素-EDTA 錯体の結晶構造研究全体を網羅できてはいない。

これまでに、アルカリ金属-, アルカリ土類金属-および土類金属-EDTA 錯体の既報の結晶構造研究をまとめ、多様な結合モードが存在することを示してきた [3-5]。本稿では、周期表で共に高周期 14 族に属するゲルマニウム、スズおよび鉛の各金属イオンをキレートした高周期 14 族元素-EDTA 錯体の既報の結晶構造を蒐集し、EDTA 錯体における構造多様性を俯瞰する。

2. ゲルマニウム(IV)-EDTA 錯体 (Ge(IV)-EDTA)

ゲルマニウムイオンを中心金属とする EDTA 錯体の結晶構造の報告は、文献調査の範囲で 3 つある (Mizuta et al. 1989 [6]; Seifullina et al. 1990 [7]; Martsinko et al. 2007 [8])。それぞれの結晶構造を、図 1-3 に示す。

令和 4 年 1 2 月 1 日受理 (Accepted 1 December 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)

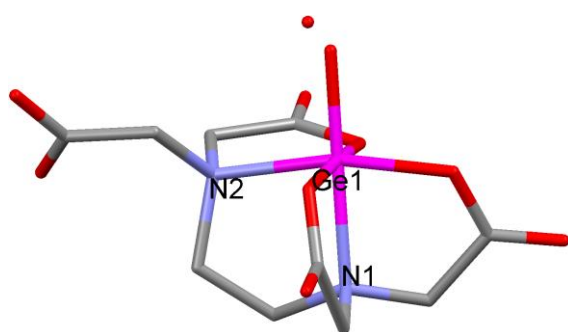


図 1 $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{EDTA}-3\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Mizuta et al. 1989) [6].

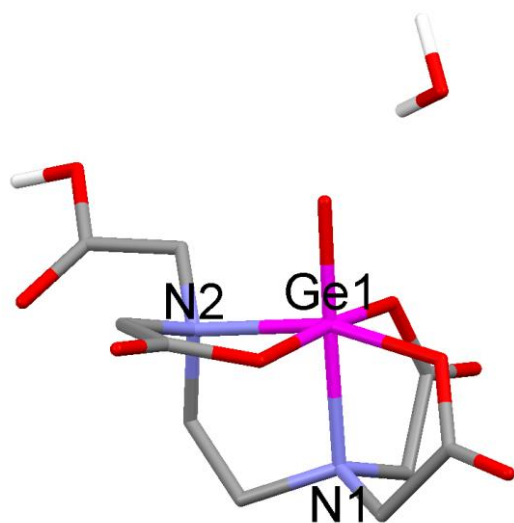


図 2 $[\text{GeO}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Seifullina et al. 1990) [7].

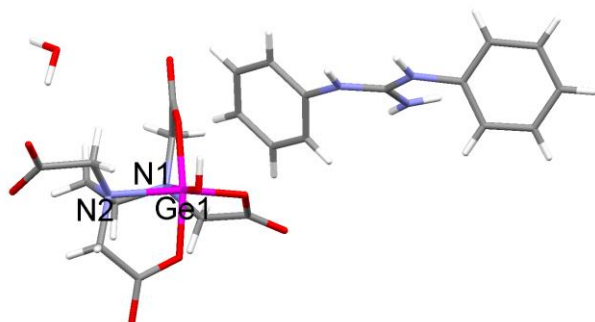


図 3 $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Martsinko et al. 2007) [8]. HDphg⁺は *N,N'*-ジフェニルグアニジウムイオン.

これらはポリ塩基酸を有する 26 種類のガリウム(IV)錯体の構造を扱った総説 (Sergienko et al. 2010) にて取り上げられている[9]. なお Sergienko et al. (2010) は、『In the study by Seifullina et al., the positions of the hydrogen atoms were not determined and the incorrect formula $[\text{GeO}(\text{H}_2\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ was assigned to compound.

(Seifullina らによる研究では水素原子の位置が決定されておらず, 化合物に $[\text{GeO}(\text{H}_2\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ という誤った式が割り当てられていた.)』とした[9].

3. スズ(II/IV)-EDTA 錯体 (Sn(II/IV)-EDTA)

先述の通り, Nuttall & Stalker (1977) が取り上げた第 14 族元素-EDTA 錯体は, van Remoortere et al. (1971a) の $\text{Sn}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (図 4) [10] と, Shields et al. (1973) の $[\text{Sn}(\text{EDTA}-2\text{H})]$ (図 5) [11] の 2 種類の Sn(II)-EDTA 錯体に限られていた. ただし, Nuttall & Stalker (1977) は参照しなかったが, Sn(IV)-EDTA 錯体 $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA}-4\text{H})]$ の結晶構造 (図 6) も, van Remoortere et al. (1971b) が既に報告していた[12].

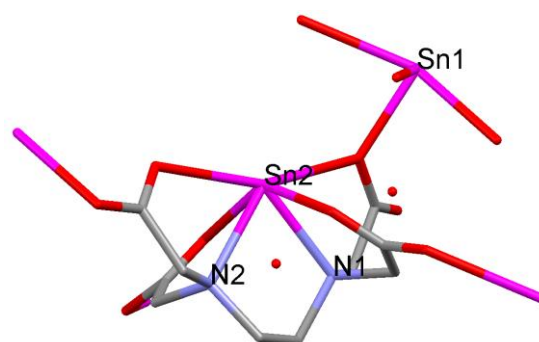


図 4 $\text{Sn}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (van Remoortere et al. 1971a) [10].

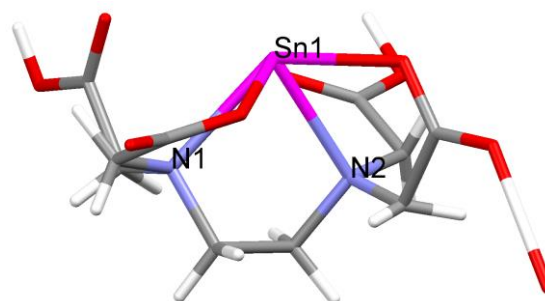


図 5 $[\text{Sn}(\text{EDTA}-2\text{H})]$ の結晶構造 (Shields et al. 1973) [11].

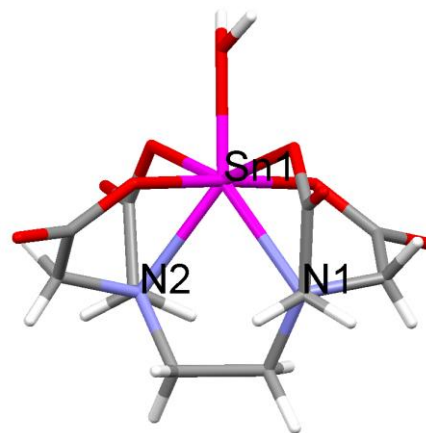


図 6 $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA}-4\text{H})]$ の結晶構造 (van Remoortere et al. 1971b) [12].

その後、1996年に Brouca-Cabarrecq et al.が $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 7 左) [13]を、2000年に Ilyukhin et al.も同一組成の $\text{Na}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 7 右) [14]を報告している。なお、Ilyukhin et al. (2000)は、加えて $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_4[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})\text{F}]$ の結晶構造 (図 8) も報告している[14]. なお1997年には Poznyak & Ilyukhin が $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (図 9) [15]を、2017年には $(\text{H}_3\text{O})[\text{SnCl}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 10) を Fu et al.が報告している[16].

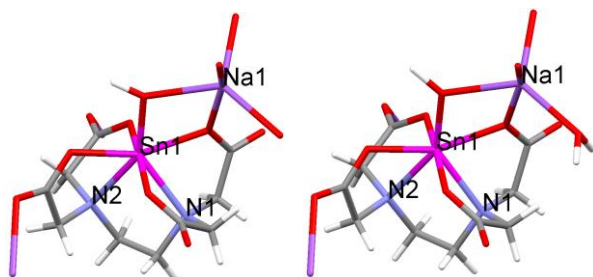


図 7 $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. 左は Brouca-Cabarrecq et al. (1996) [13], 右は Ilyukhin et al. (2000) [14].

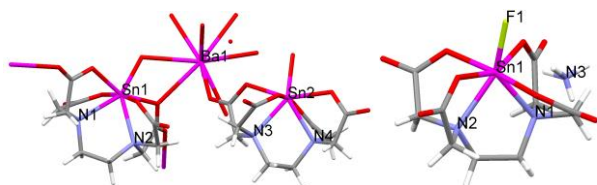


図 8 $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (左) と $\text{NH}_4[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})\text{F}]$ (右) の結晶構造 (Ilyukhin et al. 2000) [14].

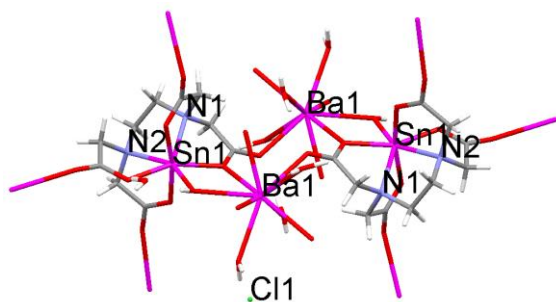


図 9 $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{OH})]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Poznyak & Ilyukhin 1997) [15].



図 10 $(\text{H}_3\text{O})[\text{SnCl}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Fu et al. 2017) [16].

4. 鉛(II)-EDTA 錯体 (Pb(II)-EDTA)

先述した Davidovich (2005) は、総説『Stereochemistry of Pb(II) complexes with aminopolycarboxylic ligands. The role of a lone electron pair (アミノポリカルボン酸を配位子とする鉛(II)錯体の立体化学. 孤立電子対の役割)』[2]において、いくつかの Pb(II)-EDTA 錯体の結晶構造をまとめた。それらのうち最も古いのが $\text{Pb}_2(\text{EDTA}-2\text{H})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Harrison & Steel 1982, Harrison et al. 1982) [17,18]であるが、『the atomic coordinates of this compound were not determined. (この化合物の原子座標は決定されなかった.)』として Poznyak et al. (1998) が後に再決定している (図 11) [19].

Ilyukhin et al. (1999) [20]はニトリロ三酢酸 (NTA)-鉛錯体のほか、鉛-EDTA 錯体である $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (図 12), $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (図 13), $\text{Cs}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (図 14), $\text{Ti}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (図 15) の結晶構造を報告した。その後、Ivanova et al. (2002) は $\text{Pb}_4(\text{NO}_3)_6[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 16) [21]を、Wang et al. (2003) は $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 17) [22]を、Davidovich et al. (2004a) は $(\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHNH}_2)_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 18) [23]を、Davidovich et al. (2004b) は $[\text{Pb}(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 19) [24]を、Davidovich et al. (2004c) は $[\text{Pb}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ の結晶構造 (図 20) および $[\text{Pb}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 21) [25]を、Davidovich et al. (2004d) は $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 22) [26]を報告した (Davidovich 2005) [2].

その後、Ilyukhin (2009) は $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{CaPb}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (図 23) [27]を、Zhao et al. (2016) は $[\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_{0.76}]_n$ の結晶構造 (図 24) [28]を、それぞれ報告した。引き続き Dai et al. (2017) は $\text{Pb}_n[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_{2n}\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (図 25) [29]を、Liu et al. (2019a) は $[\text{Pb}_5(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n\cdot (\text{H}_2\text{O})_{2n}$ (図 26) [30]という一見異なる化学式で同一化合物の結晶構造解析を報告している。加えて Dai et al. (2017) は、 $[\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]_{2n}$ (図 27), $[\text{Pb}_4(\text{EDTA}-4\text{H})_2]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (図 28) および $\text{Pb}_n\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]_{2n}\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (図 29) [29]の結晶構造を、Liu et al. (2019a) は $[\text{Pb}_3(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n\cdot (\text{H}_2\text{O})_{3n}$ (図 30) および $[\text{Pb}_5(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]_n\cdot (\text{H}_2\text{O})_{2n}$ (図 31) [30]の結晶構造を、さらに Liu et al. (2019b) は $[\text{Pb}_4(\text{EDTA}-4\text{H})\cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_3)_4]_n$ の結晶構造 (図 32) [31]を報告している。

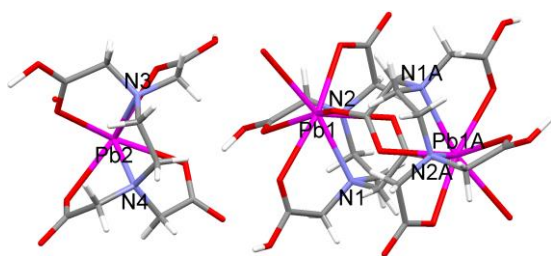


図 11 $[\text{Pb}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Poznyak et al. 1998) [19].

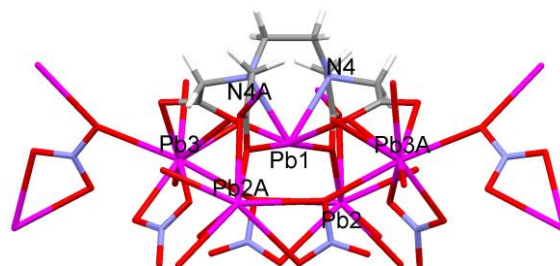


図 16 $\text{Pb}_4(\text{NO}_3)_6[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ivanova et al. 2002) [21].

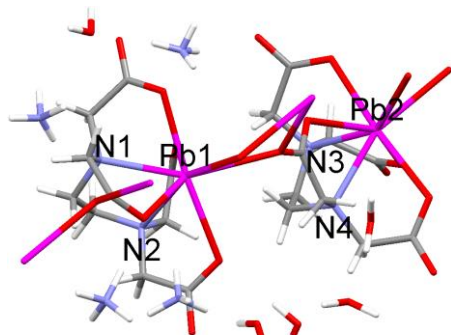


図 12 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin et al. 1999) [20].

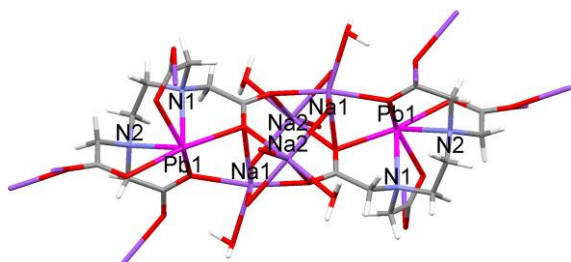


図 13 $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin et al. 1999) [20].

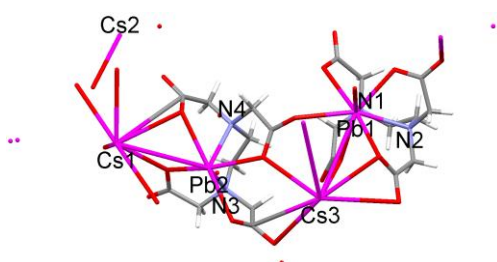


図 14 $\text{Cs}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin et al. 1999) [20].

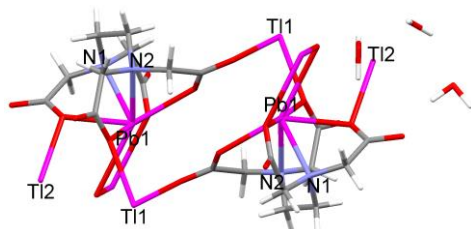


図 15 $\text{Tl}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin et al. 1999) [20].

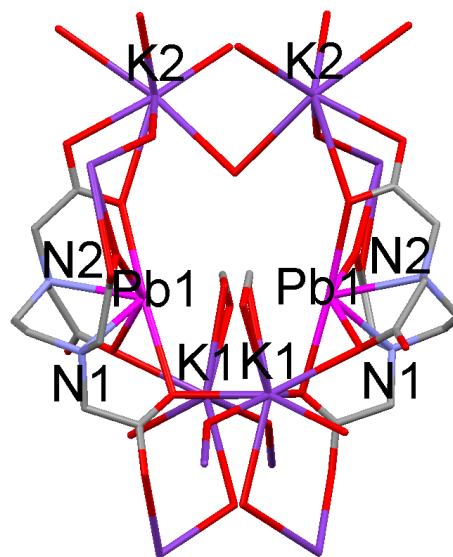


図 17 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Wang et al. 2003) [22].

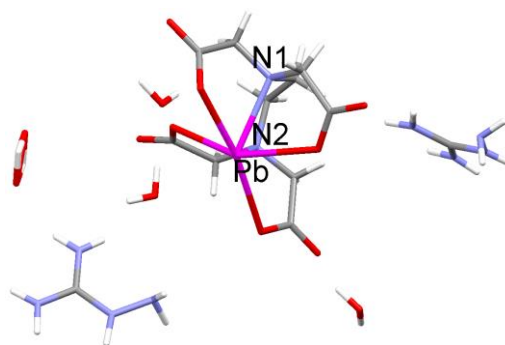


図 18 $(\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHNH}_2)_2[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Davidovich et al. 2004a) [23].

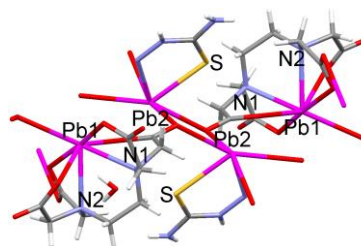


図 19 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Davidovich et al. 2004b) [24].

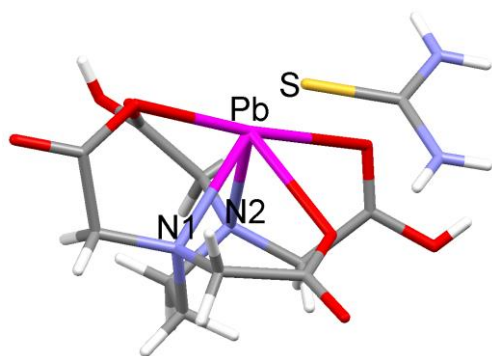


図 20 $[\text{Pb}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ の結晶構造 (Davidovich et al. 2004c) [25].

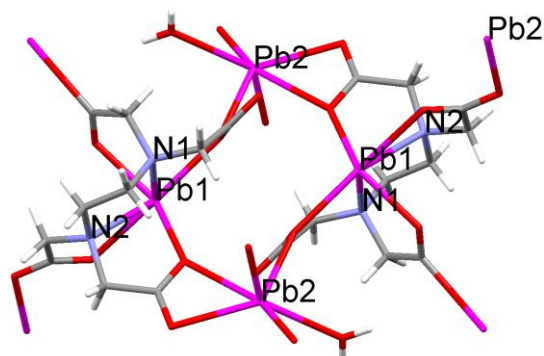


図 24 $[\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_{0.76}]_n$ の結晶構造 (Zhao et al. 2016) [28].

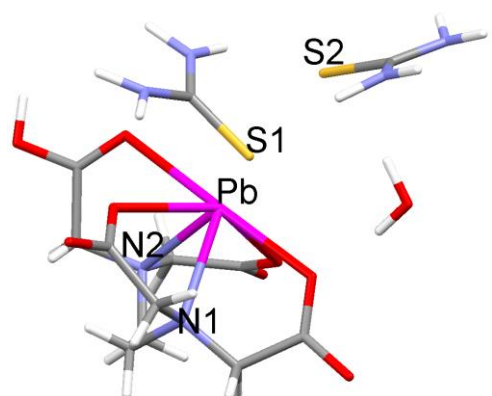


図 21 $[\text{Pb}(\text{EDTA}-2\text{H})]\cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Davidovich et al. 2004c) [25].

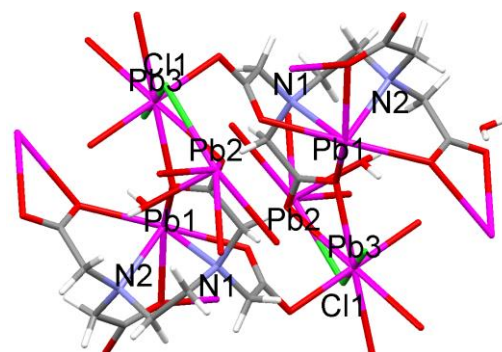


図 25 $\text{Pb}_n[\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_{2n}\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Dai et al. 2017) [29].

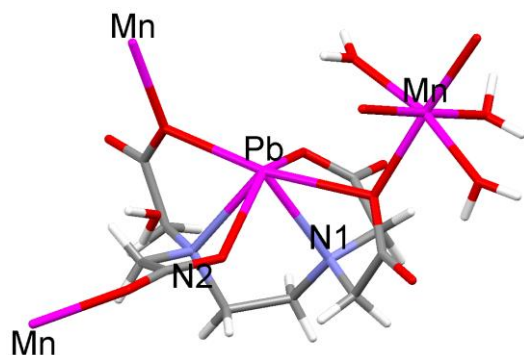


図 22 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Davidovich et al. 2004d) [26].

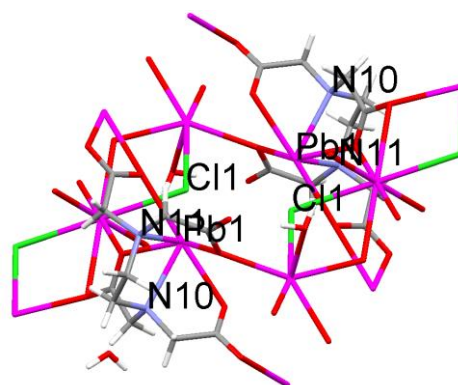


図 26 $[\text{Pb}_5(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n\cdot(\text{H}_2\text{O})_{2n}$ の結晶構造 (Liu et al. 2019a) [30].

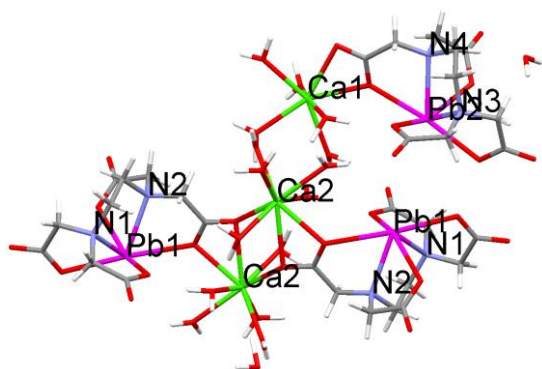


図 23 $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{CaPb}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (Ilyukhin 2009) [27].

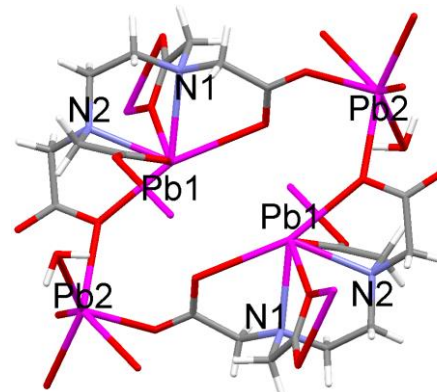


図 27 $[\text{Pb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]_{2n}$ の結晶構造 (Dai et al. 2017) [29].

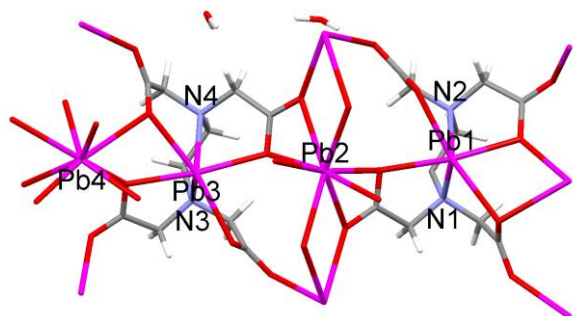


図 28 $[Pb_4(EDTA-4H)_2]_n \cdot 2nH_2O$ の結晶構造 (Dai et al. 2017) [29].

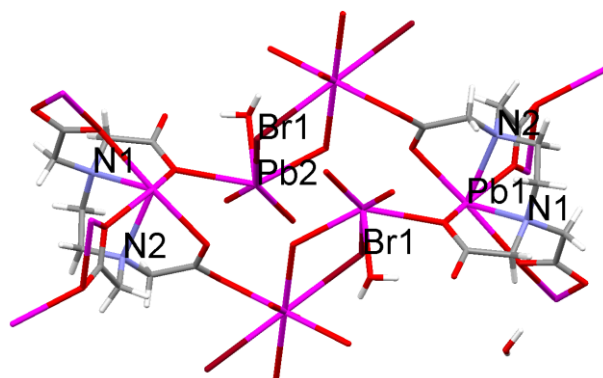


図 31 $[Pb_5(EDTA-4H)_2(H_2O)_2Br_2]_n \cdot (H_2O)_{2n}$ の結晶構造 (Liu et al. 2019a) [30].

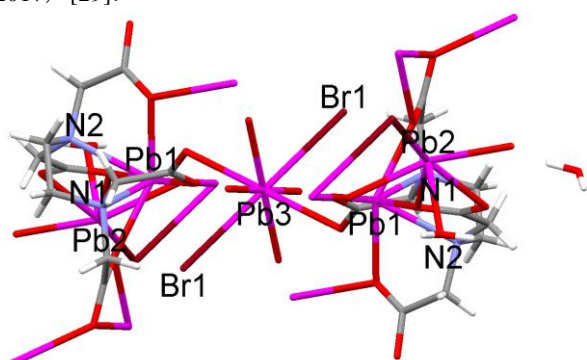


図 29 $Pb_n[Pb(EDTA-4H)Pb(H_2O)Br]_{2n} \cdot 2nH_2O$ の結晶構造 (Dai et al. 2017) [29].

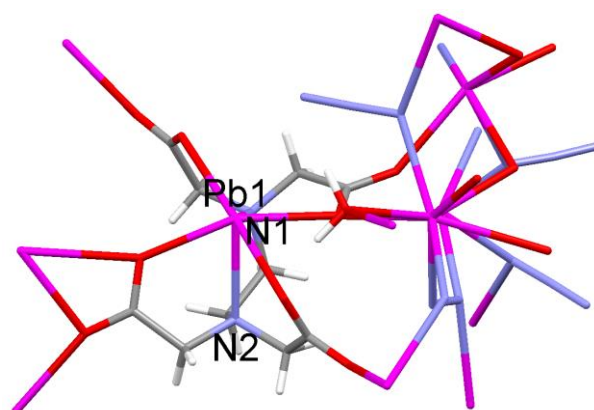


図 32 $[Pb_4(EDTA-4H)(H_2O)_2(N_3)_4]_n$ の結晶構造 (Liu et al. 2019b) [31].

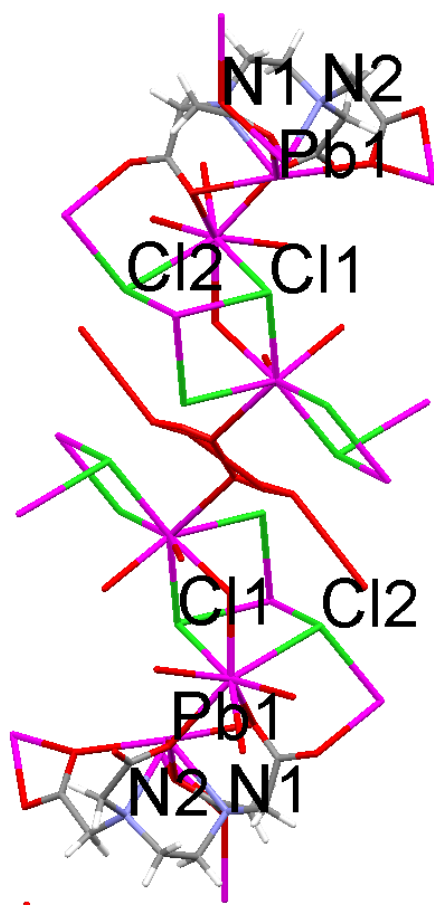


図 30 $[Pb_3(EDTA-4H)(H_2O)Cl_2]_n \cdot (H_2O)_{3n}$ の結晶構造 (Liu et al. 2019a) [30].

なお、CSD (ケンブリッジ結晶構造データベース) から cif ファイルを入手できなかったため図示できないが、 $(NH_4)_2[Pb(EDTA-4H)] \cdot 3(NH_2)_2CS \cdot H_2O$ の結晶構造解析が Davidovich et al. (2005) により報告されている[32].

5. まとめ

表 1 に、ここまでに挙げた高周期 14 族元素-EDTA 錯体の化学式と中心金属イオンの配位数および EDTA アニオンの配位座数を示す。特に鉛-EDTA 錯体では配位数や配位座数のみでは判別できないが、単核錯体だけでなく、種々のカウンターカチオンや配位性の(擬)ハロゲン化物イオンを有することでバリエーションに富んだ MOF 構造を形成した配位高分子が見られ、興味深い。

Sn^{2+} -EDTA 錯体および Pb^{2+} -EDTA 錯体では金属イオン上に非共有電子対が存在するため、配位原子はその非共有電子対を避けるように配位している場合がある。そこで、非共有電子対を配位原子に準じると見なし、配位数に「+E」を付す表記を採る文献もある ([2]など)。

表 1 重 14 族金属-EDTA 錯体の配位数と配位座数

化学式	配位 数	配位 座数	文献
[Ge(OH)(EDTA-3H)]·H ₂ O	6	5	[6]
[GeO(EDTA-2H)]·H ₂ O	6	5	[7]
(HDphg)[Ge(OH)(EDTA-4H)]·H ₂ O	6	5	[8]
Sn[Sn(EDTA-4H)(H ₂ O)]·H ₂ O	6	6	[10]
[Sn(EDTA-2H)]	5	5	[11]
[Sn(H ₂ O)(EDTA-4H)]	7	6	[12]
Na[Sn(OH)(EDTA-4H)]·H ₂ O	7	6	[13,14]
Ba[Sn(EDTA-4H)(OH)] ₂ ·6H ₂ O	7	6	[14]
NH ₄ [Sn(EDTA-4H)F]	7	6	[14]
Ba[Sn(EDTA-4H)(OH)]Cl·4H ₂ O	7	6	[15]
(H ₃ O)[SnCl(EDTA-4H)]·H ₂ O	7	6	[16]
[Pb(EDTA-2H)(H ₂ O)] ₂ - [Pb ₂ (EDTA-2H) ₂ (H ₂ O) ₂]·1.5H ₂ O	6,8	6	[19]
Pb(NH ₄) ₂ [Pb(EDTA-4H)]·2.5H ₂ O	8	6	[20]
Na ₂ [Pb(EDTA-4H)]·2H ₂ O	6	6	[20]
Cs ₂ [Pb(EDTA-4H)]·3.5H ₂ O	6	6	[20]
Tl ₂ [Pb(EDTA-4H)]·3H ₂ O	6	6	[20]
Pb ₄ (NO ₃) ₆ [Pb(EDTA-4H)]·4H ₂ O	6	6	[21]
K ₂ [Pb(EDTA-4H)]·4H ₂ O	6	6	[22]
(H ₂ N=C(NH ₂)NHNH ₂) ₂ [Pb(EDTA-4H)]·3.5H ₂ O	6	6	[23]
[Pb(CH ₅ N ₃ S)(H ₂ O)] [Pb- (EDTA-4H)(H ₂ O)]·H ₂ O	7	6	[24]
Pb(EDTA-2H)·(NH ₂) ₂ CS	5	5	[25]
Pb(EDTA-2H)·2(NH ₂) ₂ CS·H ₂ O	6	6	[25]
[Mn(H ₂ O) ₄][Pb(EDTA-4H)]·H ₂ O	6	6	[26]
[Ca ₂ Pb ₂ (EDTA-4H) ₂ (H ₂ O) ₁₀]- [CaPb(EDTA-4H)(H ₂ O) ₅]·4H ₂ O	6	6	[27]
[Pb ₂ (EDTA-4H)(H ₂ O) _{0.76}] _n	6	6	[28]
Pb _n [Pb(EDTA-4H)Pb(H ₂ O)Cl] _{2n} ·2nH ₂ O	6	6	[29]
[Pb ₅ (EDTA-4H) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂] _n ·(H ₂ O) _{2n}	6	6	[30]
[Pb ₂ (EDTA-4H)(H ₂ O)] _{2n}	6	6	[29]
[Pb ₄ (EDTA-4H) ₂] _n ·2nH ₂ O	6	6	[29]
Pb _n [Pb(EDTA-4H)Pb(H ₂ O)Br] _{2n} ·2nH ₂ O	6	6	[29]
[Pb ₅ (EDTA-4H) ₂ (H ₂ O) ₂ Br ₂] _n ·(H ₂ O) _{2n}	6	6	[30]
[Pb ₃ (EDTA-4H)(H ₂ O)Cl ₂] _n ·(H ₂ O) _{3n}	6	6	[30]
[Pb ₄ (EDTA-4H)(H ₂ O) ₂ (N ₃) ₄] _n	6	6	[31]

HDphg⁺は N,N'-ジフェニルグアニジウムイオン。

引用文献

- [1] 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).
- [2] R. L. Davidovich, Stereochemistry of Pb(II) complexes with aminopolycarboxylic ligands. The role of a lone electron pair, *Russ. J. Coord. Chem.*, Vol. 31, No. 7, pp. 455–466 (2005).
- [3] 野口大介, アルカリ金属-EDTA 錯体の配位数と配位座数の多様性, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, Vol. 52, No. 99, pp. 22–29 (2022).
- [4] 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).
- [5] 野口大介, 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), 長崎大学大学院工学研究科研究報告, Vol. 52, No. 99, pp. 30–37 (2022).
- [6] T. Mizuta, T. Yoshida, K. Miyoshi, A novel structure of spontaneously resolved germanium(IV) complex with ethylenediaminetriacetatemonoacetic acid (Hedta), *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 165, No. 1, pp. 65–71 (1989).
- [7] I. I. Seifullina, T. P. Batalova, E. V. Kolchinskii, V. K. Bel'skii, Physicochemical study of germanium(IV) ethylenediaminetetraacetate, *Koord. Khim.*, Vol. 16, No. 6, pp. 773–779 (1990).
- [8] E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, L. Kh. Minacheva, T. A. Shchur, V. S. Sergienko, Diphenylguanidinium (ethylenediaminetetraacetato)hydroxogermanate hydrate (HDphg)[Ge(OH)(Edta)]·H₂O: Synthesis, physicochemical characterization, and crystal structure, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 52, No. 12, pp. 1908–1914 (2007).
- [9] V. S. Sergienko, L. K. Minacheva, A. V. Churakov, Specific features of the structure of germanium(IV) complexes with polybasic acids, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 55, No. 13, pp. 2001–2030 (2010).
- [10] F. P. van Remoortere, J. J. Flynn, F. P. Boer, P. P. North, The crystal structure of distannous ethylenediaminetetraacetate dihydrate, *Inorg. Chem.*, Vol. 10, No. 7, pp. 1511–1518 (1971a).
- [11] K. G. Shields, R. C. Secombe, C. H. L. Kennard, Stereochemistry of flexible-chelate–metal complexes. Part III. Crystal structure of dihydrogen ethylenediaminetetraacetatostannate(II), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 7, pp. 741–743 (1973).

- [12] F. P. van Remoortere, J. J. Flynn, F. P. Boer, The crystal structure of stannic ethylenediaminetetraacetate monohydrate, *Inorg. Chem.*, Vol. 10, No. 10, pp. 2313–2319 (1971b).
- [13] C. Brouca-Cabarrecq, B. Marrot, A. Mosset, Crystal structure of aquo (hydroxo) (ethylenediaminetetraacetato) sodium(I) tin(IV), NaSn(OH)(edta)(H₂O), *J. Chem. Crystallogr.*, Vol. 26, No. 7, pp. 503–508 (1996).
- [14] A. B. Ilyukhin, V. B. Logvinova, R. L. Davidovich, A. L. Poznyak, Crystal structure of stannic ethylenediaminetetraacetates, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 45, No. 8, pp. 1218–1222 (2000).
- [15] A. L. Poznyak, A. B. Ilyukhin, Crystal Structure of Ba(Sn(Edta)(OH)Cl₄H₂O), *Crystallogr. Rep.*, Vol. 42, No. 5, pp. 861–862 (1997).
- [16] Z. Fu, B. Chen, A. He, X. Lv, X. Wei, X. Feng, C. Huang, C. Xia, Y. Jin, The crystal structure of oxonium chlorido-ethylenediaminetetraacetatotin(IV) hydrate, C₁₀H₁₇ClN₂O₁₀Sn, *Z. Krist.-New Cryst. Struct.*, Vol. 232, No. 6, pp. 941–942 (2017).
- [17] P. G. Harrison, A. T. Steel, Lead(II) carboxylate structures, *J. Organomet. Chem.*, Vol. 239, No. 1, pp. 105–113 (1982).
- [18] P. G. Harrison, M. A. Healy, A. T. Steel, EDTA-chelation therapy of lead poisoning: Lead-207 nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction studies, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 67, pp. L15–L16 (1982).
- [19] A. L. Poznyak, G. N. Kupriyanova, I. F. Burshtein, A. B. Ilyukhin, Crystal structure of [Pb(H₂Edta)]·1.5H₂O, *Russ. J. Coord. Chem.*, Vol. 28, No. 11, pp. 772–774 (1998).
- [20] A. B. Ilyukhin, V. B. Logvinova, R. L. Davidovich, Structures of lead(II) nitrilotriacetates and ethylenediaminetetraacetates, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 44, No. 10, pp. 1571–1577 (1999).
- [21] T. I. Ivanova, I. V. Rozhdestvenskaya, V. S. Fundamenskii, I. A. Kasatkin, Crystal structure of tetralead hexanitrate ethylenediaminetetraacetatoplumbate(II) tetrahydrate Pb₄(NO₃)₆[PbC₁₀H₁₂O₈]·4H₂O, *J. Struct. Chem.*, Vol. 43, No. 1, pp. 118–124 (2002).
- [22] J. Wang, Z.-R. Liu, X. D. Zhang, W.-G. Jia, D.-M. Fan, Investigation on the syntheses and structures of Pb²⁺ complexes with EDTA and EDTA derivative ligands, *Chin. J. Struct. Chem.*, Vol. 22, No. 4, pp. 454–458 (2003).
- [23] R. L. Davidovich, D. Yu. Popov, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structure of aminoguanidinium(1+) ethylenediaminetetraacetatoplumbate(II) hemiheptahydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 49, No. 1, pp. 68–74 (2004a).
- [24] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structure of (thiosemicarbazide-N,S)lead(II) ethylenediaminetetraacetatoplumbate(II) trihydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 49, No. 3, pp. 395–401 (2004b).
- [25] R. L. Davidovich, D. Yu. Popov, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structures of thiourea(dihydrogenethylenediaminetetraacetato) lead(II) and bithiourea(dihydrogenethylenediaminetetraacetato) lead(II) monohydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 49, No. 4, pp. 517–522 (2004c).
- [26] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of manganese(II) ethylenediaminetetraacetatoplumbate(II) tetrahydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 49, No. 5, pp. 694–699 (2004d).
- [27] A. Ilyukhin, CCDC 743504: Experimental crystal structure determination, *CSD Commun.*, (2009).
- [28] D. Zhao, R. H. Zhang, F. F. Li, A new Pb^{II}(ethylenediaminetetraacetate) coordination polymer with a two-dimensional layer structure, *Crystallogr. Rep.*, Vol. 61, No. 7, pp. 1077–1080 (2016).
- [29] J.-W. Dai, J.-M. Zheng, H.-Y. Li, J.-M. Zhou, X. Dong, Z.-H. Zhou, Halide assisted formation of polymeric ethylenediaminetetraacetato lead(II) complexes, *New J. Chem.*, Vol. 41, No. 12, pp. 5198–5204 (2017).
- [30] D.-S. Liu, Z.-J. Qiu, X. Fu, Y.-Z. Liu, P. Ding, Y.-X. Zhu, Y. Sui, Synthesis, structures and properties of three lead coordination polymers based on ethylenediaminetetraacetate ligand, *J. Solid State Chem.*, Vol. 278, p. 120879(8 pp.) (2019a).
- [31] D.-S. Liu, Z.-J. Qiu, Y.-L. Xiao, Y.-J. Shen, Q. Zhou, W.-T. Chen, Y. Sui, A novel tetranuclear Pb²⁺ compound based on ethylenediaminetetraacetate and azide mixed-ligands: Synthesis, structure and properties, *J. Solid State Chem.*, Vol. 279, p. 120952(6 pp.) (2019b).
- [32] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structure of ammonium ethylenediaminetetraacetatoplumbate(II), (NH₄)₂Pb(edta)·3tu·H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 50, No. 10, pp. 1525–1531 (2005).