

高周期 15 族元素 (Sb, Bi) -EDTA キレート の構造ならびに他の主要族金属-および第一系列遷移金属-EDTA との比較

野口 大介*

Structures of heavier pnictogens (Sb, Bi)-EDTA chelates compared with other main-group metals- and first-row transition metals-EDTA

by

Daisuke NOGUCHI*

It is summarized that the crystal structures of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) chelates of antimony(III) and bismuth(III) of heavier group 15 elements. 22 kinds of Sb-EDTA complexes have mostly coordination number (CN) 6 with hexadentate of denticity; 47 kinds of Bi-EDTA complexes have CN ranging from 6 to 9, most have CN 8, and all the denticity of Bi-EDTA complexes is hexadentate. In appendix, calcium- and barium-EDTA anions coordinated by water molecules with CN 8, other main group metals (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ga, Ge, Rb, Sr, In, Sn, Ba, Tl, Pb)-EDTA, and first-row transition metals-EDTA all in the crystalline states are also overviewed, following up on the previous report.

Key words: Antimony, Bismuth, Coordinate bond, Crystallography, Denticity, Group 15 elements.

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) から 4 つの水素イオンが脱離した EDTA アニオンは多くの金属イオンと六座配位子として配位数 6 で 1:1 型の錯イオンを形成することが、キレート滴定法などの分析化学実験などで学ばれている (図 1)。

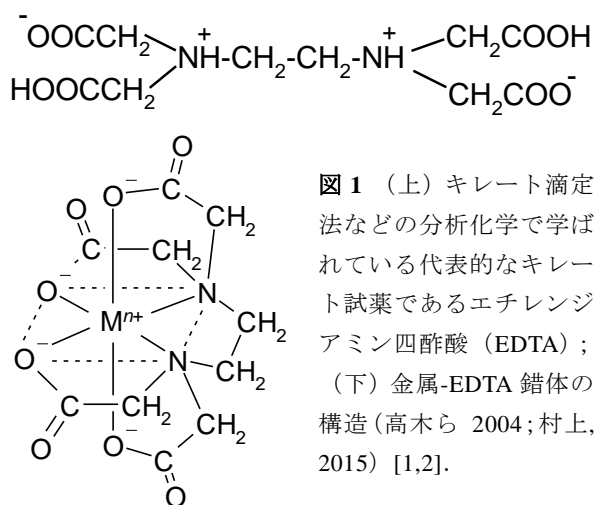


図 1 (上) キレート滴定法などの分析化学で学ばれている代表的なキレート試薬であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) ; (下) 金属-EDTA 錯体の構造 (高木ら 2004; 村上, 2015) [1,2].

筆者は EDTA と主要族金属 (main-group metals) とのキレート錯体の結晶構造解析データをケンブリッジ結晶学データセンター (CCDC) から蒐集し、アルカリ金属-EDTA 錯体ではリチウム-EDTA が 1 つ、ナトリウム-EDTA が 6 つ、カリウム-EDTA が 3 つ、ルビジウム-EDTA が 1 つ (野口 2022a) [3], アルカリ土類金属-EDTA 土類錯体ではマグネシウム-EDTA が 4 つ、カルシウム-EDTA が 3 つ、ストロンチウム-EDTA が 3 つ、バリウム-EDTA が 2 つ (野口 2022b) [4] (後に, Ca-EDTA と Ba-EDTA ではそれぞれ異なる結晶構造解析の報告がさらにもう 1 つずつあることを確認したため, 付録にて後述する), 土類金属-EDTA 錯体ではアルミニウム-EDTA が 7 つ, ガリウム-EDTA が 15 種類, インジウム-EDTA が 6 つ, タリウム-EDTA が 2 つ (野口 2022c) [5], 高周期 14 族半金属元素-EDTA 錯体ではゲルマニウム-EDTA が 3 つ, スズ-EDTA が 9 つ, 鉛-EDTA が 21 種類 (野口 2023a) あることを, これまでに報告した. その結果, 主要族元素の金属-EDTA 錯体に関し,

配位数 6 で, EDTA アニオンの配位座数が六座であるもののほかに, 配位数が 6 でなかったり, カルボキシ基の一部が非配位であったりして配位座数が六座よりも小さい錯体も存在していることが明らかとなった.

そこで, 同じく主要族元素である高周期 15 族元素のアンチモンおよびビスマス-EDTA の結晶構造データを CCDC から集めてまとめた結果を, 本稿で引き続き報告する.

2. 結果と考察

表 1 にアンチモン(III)イオンに EDTA アニオンがキレート配位した 22 種類の Sb-EDTA 錯体について, 化学式, 配位数, 配位座数を示す. *を付した 2 つは同じ組成であるが, 配位数・配位座数が異なるものとして報告されている. Sb-EDTA 錯体に関しては, 既知のほとんどの錯イオンで配位数は 6 で, EDTA アニオンは六座配位していることがわかる.

なお, Shen et al. (2007) [55]は, 総説『Synthesis and stereochemistry of antimony(III) complexes アンチモン(III)錯体の合成と立体化学的性質』のなかで, 結晶構造解析が報告されている種々のアンチモン(III)錯体を取り上げている. しかし, Sb-EDTA 錯体はわずか 1 つにとどまっている. 他の論文もいくつか参照したものの, Sb-EDTA 錯体の結晶構造を網羅した文献は管見の

限りでは見当たらなかったことを申し添えておきたい.

表 2 にはビスマス(III)イオンに EDTA アニオンがキレート配位した 47 種類の Bi-EDTA 錯体について, 化学式, 配位数, 配位座数を示す. Bi-EDTA 錯体の結晶構造からは, 配位数 8 のものが多く, 配位数 6, 7 および 9 のものもいくつか知られていること, そして EDTA アニオンの配位座数は全て六座であることがわかる.

Bi-EDTA 錯体に関しては, Stavila et al. (2006) [56]が, 総説『Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure アミノポリカルボン酸およびポリアミノポリカルボン酸配位子を有するビスマス(III)錯体. 化学と構造』にて詳細に扱っているほか, 先行研究を参照しながら Bi-EDTA 錯体の結晶構造を議論した論文もある. それらによれば, CCDC に結晶構造データが登録されていなかったりデータが結晶構造ビューワソフトで正しく開けなかったりするものがある. 例えば, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2[\text{Bi}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})]$ と $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{H}_2[\text{Bi}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Shchelokov et al. 1987) [57]や, $\text{CuBi}(\text{EDTA}-4\text{H})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sobanska et al. 1996) [58]である. また, $\text{NaBi}(\text{EDTA}-4\text{H})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Shchelokov et al. 1991 [59]) は CCDC にデータがなく, Jaud et al. (1997) [27]は, 同じ組成の $[\text{NaBi}(\text{EDTA}-4\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ の結晶構造の報告を[59]を引用することなく後に行っている.

表 1 Sb-EDTA 錯体の化学式, 配位数, 配位座数

化学式	配位数	配位座数	文献	化学式	配位数	配位座数	文献
$[\text{Sb}(\text{EDTA}-3\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	6	6	[7]	$\text{K}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[8]	$\text{Mn}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	6	[9]	$\text{Cd}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$\text{Li}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[10]	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2$	6	6	[13]
$[\text{CaSb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n$	6	6	[11]	$\text{Ca}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6	6	[14]
$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NHNH}_2[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[12]	$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[15]
$\text{Cs}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]	$[\text{Sb}_2-\mu_4-(\text{EDTA}-4\text{H})_2\text{Co}-(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5.15\text{H}_2\text{O}$	6	6	[16]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]	$[\text{Sb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2\text{Ho}-(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3\cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	6	6	[17]
$(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]	$[\text{Sb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2\text{Sm}-(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3\cdot 3.55\text{H}_2\text{O}$	6	6	[18]
$\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]	$[\text{Sb}(\text{EDTA}-3\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	5	5	[19]
$\text{Ti}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]$	6	6	[13]	$[\text{Sb}_2(\text{EDTA}-4\text{H})_2\text{Er}-(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	6	[20]

表 2 Bi-EDTA 錯体の化学式, 配位数, 配位座数

化学式	配位数	配位座数	文献	化学式	配位数	配位座数	文献
[Bi(EDTA-3H)]	8	6	[21]	Cs[Bi(EDTA-4H)]·H ₂ O	8	6	[40]
NH ₄ [Bi(EDTA-4H)]·H ₂ O	8	6	[21]	Cs[Bi ₂ (EDTA-4H)(EDTA-3H)]·3H ₂ O	8	6	[41]
[Bi(EDTA-3H)]{(NH ₂) ₂ CS} ₂	8	6	[22]	Rb[Bi(EDTA-4H)((NH ₂) ₂ CS) ₂]	8	6	[42]
[Ca(H ₂ O) ₇][Bi(EDTA-4H)] ₂ ·2H ₂ O	6	6	[23]	Cs[Bi(EDTA-4H)]{(NH ₂) ₂ -CS} ₂ ·3H ₂ O	8	6	[42]
β-[Bi(EDTA-3H)]·2H ₂ O	8	6	[24,25]	Rb[Bi(EDTA-4H)]·3H ₂ O	8	6	[43]
[Co(H ₂ O) ₆][Bi ₂ (EDTA-4H)] ₂ ·3H ₂ O	8	6	[26]	[Co(ON=C(CH ₃) ₂ =NOH) ₂ -(<i>o</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃) ₂][Bi ₂ -(μ-EDTA-4H) ₂ (H ₂ O) ₂]·10H ₂ O	8	6	[44]
[Ni(H ₂ O) ₆][Bi ₂ (EDTA-4H)] ₂ ·3H ₂ O	8	6	[26]				
[NaBi(EDTA-4H)(H ₂ O) ₃] _n	8	6	[27]	(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)]{(NH ₂) ₂ CS} ₂ ·2.5H ₂ O	8	6	[45]
α-[Bi(EDTA-3H)]·2H ₂ O	8	6	[28]	(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)(NH ₂) ₂ CS)]·2H ₂ O	8	6	[45]
(NH ₂) ₂ C=NH ₂ [Bi(EDTA-4H)]	8	6	[29]	NH ₄ [Bi ₂ (EDTA-3H)(EDTA-4H)]·2H ₂ O	8	6	[46]
(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)]	8	6	[29]	[Co(NH ₃) ₅ NCS][Bi(EDTA-4H)] ₂ ·4H ₂ O	7	6	[47]
[Co(NH ₃) ₄ C ₂ O ₄]-[Bi(EDTA-4H)]·3H ₂ O	8	6	[30,31]	<i>trans</i> -[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]-[Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)]·2H ₂ O	8	6	[47]
[Co(NH ₃) ₂ (OOC(CH ₂) ₂ NH ₂) ₂]-[Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)]·5H ₂ O	8	6	[30]	[Co(NH ₃) ₄ (CO ₃)] [Bi(EDTA-4H)]·3H ₂ O	8	6	[47]
(NH ₂) ₂ C=NH ₂ [Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)]	8	6	[30]	{NdBi(EDTA-4H)(NO ₃) ₂ -(H ₂ O) _{7.22} }	9	6	[48]
Ba{[Bi(EDTA-4H)] ₂ H ₂ O}·H ₂ O	7	6	[14]	[Co(ON=C(CH ₂) ₄ C=NO-H) ₂ (C ₆ H ₅ NH ₂) ₂] ₂ [Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)] ₂ ·7H ₂ O	8	6	[49]
[Co(NH ₃) ₅ NCS] ₂ [Bi ₂ (EDTA-4H) ₂ (C ₂ O ₄)]·12H ₂ O	8	6	[32]	[Co(ON=C(CH ₂) ₄ C=NO-H) ₂ (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ NH ₂) ₂] ₂ -[Bi(EDTA-4H)]·4H ₂ O	8	6	[49]
NH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH[Bi(EDTA-4H)]·H ₂ O	8	6	[33]	[Pr(NO ₃)(H ₂ O) ₃][Bi(EDTA-3H)(NO ₃) ₂]·2H ₂ O	7	6	[50]
(CH ₂ NH ₃) ₂ [Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O	8	6	[34]	[Sm(H ₂ O) ₅][Bi(EDTA-4H)(NO ₃) ₂]·H ₂ O	9	6	[51]
K[Bi(EDTA-4H)]{(NH ₂) ₂ CS} ₂	8	6	[35]	[Zn(H ₂ O) ₆][Bi(EDTA-4H)] ₂ ·2H ₂ O	8	6	[52]
Li(H ₂ O) ₄ [Bi(EDTA-4H)-((NH ₂) ₂ CS) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·5.5H ₂ O	8	6	[36]	[{VO(H ₂ O) ₃] ₂ {Bi(EDTA-4H)} ₄]·17H ₂ O	8	6	[53]
((NH ₂) ₂ C=NHNH ₂) ₂ [Bi(EDTA-4H)Cl]	8	6	[37]	[{VO(2,2'-bpy)(H ₂ O)} ₂ -{Bi(EDTA-4H)} ₄]·30H ₂ O	8	6	[53]
H ₃ NNH(H ₂ N)CS[Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)]	7	6	[38]	[Na{Bi(EDTA-3H)·2-H ₂ O} ₃ (PW ₁₂ O ₄₀)]·2H ₃ O	8	6	[54]
Li[Bi(EDTA-4H)]·4H ₂ O	7	6	[39]	[Na{Bi(EDTA-3H)·2H ₂ O} ₃ -(PMO ₁₂ O ₄₀)]·2H ₃ O·2H ₂ O	8	6	[54]

おそらく Jaud et al. (1997) [27]は, Shchelokov et al. (1991) による報告[59]を見落とし, 自分たちの成果を誤って新規であると思い込んで報告してしまったのかもしれない。なお, この2つの論文[27,59]は, Stavila et al. (2006) の総説[56]では, 同列に扱われている。

3. まとめ

ケンブリッジ結晶学データセンター (CCDC) に登録されているデータの検索に基づき, エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 錯体の結晶構造解析を報告した文献を調査した。本報告では, 主要族金属のうち, 高周期15族元素におけるアンチモン(III)イオンおよびビスマス(III)イオンの EDTA キレート錯体の結晶構造をまとめた。Sb-EDTA (22 種類) ではほとんどが配位数6で配位座数は六座, Bi-EDTA (47 種類) では配位数は6から9までであり, 多くは8で, 配位座数は全て六座であることが明らかとなった。

付録

以前, アルカリ土類金属-EDTA 錯体の既報の結晶構造より金属イオンの配位数と EDTA アニオンの配位座数をまとめた (野口 2022b) [4]。このなかで, キレート滴定法においてよく扱われる Ca-EDTA キレート錯体の Ca^{2+} の配位数が8であることを示す2つの結晶構造解析 (Barnett et al. 1979; Arriortua et al. 1992) [60,61]を紹介した。これら2つの錯体 $[\text{Ca}_2(\text{EDTA-4H})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{SrCa}(\text{EDTA-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ では, 隣接する EDTA アニオンのカルボキシレート基の酸素原子が Ca^{2+} に配位していることから, 水溶液中で取っていると思われる構造と完全に同一であるとは考えにくかった。そこでその後も引き続き文献調査を継続したところ, Ca^{2+} に EDTA アニオンおよび2つの水分子が配位した配位数8の $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ (Phen は 1,10-フェナントロリン) の結晶構造解析を報告した論文 (Antsyshkina et al. 2002) [62]が見つかった。さらにそれに引き続く論文で, Ba-EDTA 錯体の結晶構造を報告したもの (Sadikov et al. 2002) [63]も確認した (表 S1)。図 S1 に $[\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 部分の構造を示す。

表 S1 Ca および Ba-EDTA 錯体の配位数と配位座数

化学式	配位数	配位座数	文献
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$	8	6	[62]
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ba}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8	6	[63]

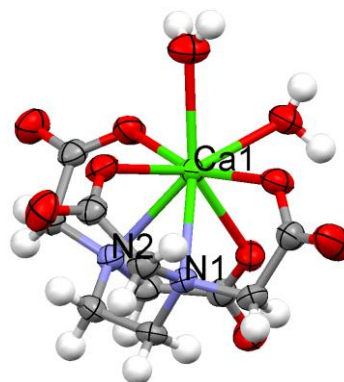


図 S1 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶における $[\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 部分の構造。熱楕円体は 50% (Antsyshkina et al. 2002) [62]。

以上, 結晶構造解析データが CCDC に登録されている主要族元素の金属-EDTA 錯体における配位数と配位座数の件数を各金属イオンについてまとめておく (表 S2,3) (野口 2022a-c, 2023a) [3-6]。ここで, 配位子の EDTA は4つの水素イオンがすべて解離した4価のアニオン (EDTA-4H) のほか, 水素イオンが一部解離した3価のアニオン (EDTA-3H) や2価のアニオン (EDTA-2H) も含んでいる。なお, 同一化合物中に EDTA アニオンに対して異なる配位数を有する金属イオンが複数ある場合, 別の配位数としてカウントしたため, 配位数と配位座数の合計数は異なっている。

表 S2 主要族元素の金属-EDTA 錯体における配位数

	配位数 (CN)						計
	4	5	6	7	8	9	
Li	1	1					2
Na			3	2			5
K			1	2	1		4
Rb					1	1	2
Mg			1	2			3
Ca			1	1	3		5
Sr					1	2	3
Ba					1	2	3
Al			6				6
Ga			14				14
In				6			6
Tl				2			2
Ge			3				3
Sn		1	1	6			8
Pb		1	19	1	2		23
Sb		1	21				22
Bi			1	5	37	2	45
計	1	4	71	26	48	8	156
%	0.6	2.6	45.5	17.3	29.5	4.5	100

表 S3 主要族元素の金属-EDTA 錯体における配位座数

	配位座数 (κ)						計
	零	単	二	三	五	六	
Li				1			1
Na		1	1			2	4
K				2		1	3
Rb			1				1
Mg	1				1	2	4
Ca		1				3	4
Sr			2			1	3
Ba				1		2	3
Al					1	5	6
Ga					5	9	14
In						6	6
Tl						2	2
Ge					3		3
Sn					1	7	8
Pb					1	21	22
Sb					1	21	22
Bi						45	45
計	1	2	4	4	13	127	151

配位数 6 および配位座数が六座である典型的な EDTA-錯体の割合が最も高いものの、中心金属イオンの種類や EDTA 配位子の解離性水素イオンの残存数などによっては、幅広い配位数や配位座数を取っているものもある。一方、EDTA のカルボキシ基-COOH がカルボキシレート基-COO⁻にならずカルボキシ基のままでありながら、カルボニル酸素で金属に配位しているケースもある。ここまでに取り上げた典型元素の金属-EDTA 錯体は合計で 150 種類であり、そのうち配位数 6 かつ配位座数が六座の、EDTA アニオン (EDTA-4H) を含む単核錯体は、合わせて 30 種類 (20%) である。内訳は Al-EDTA が K[Al(EDTA-4H)]·2H₂O など 4 種類、Ga-EDTA が K[Ga(EDTA-4H)]·2H₂O など 9 種類、Sn-EDTA が Sn[Sn(EDTA-4H)(H₂O)]·H₂O の 1 種類、Sb-EDTA が Na[Sb(EDTA-4H)]·3H₂O など 15 種類、Bi-EDTA が [Ca(H₂O)₇][Bi(EDTA-4H)]₂·2H₂O の 1 種類である。ただし、14 族および 15 族の金属イオンは非共有電子対をもつため、典型的な 6 配位八面体形とは異なることが多いことも考え合わせれば、配位数 6・六座配位かつ八面体形の EDTA 錯体は更に限定的である。

加えて、遷移金属-EDTA キレートについても既報の結晶構造データに基づき配位数と配位座数を調査して

おり、第一系列遷移金属-EDTA 錯体における配位数と配位座数の件数を各金属イオンについて表 S4 に示す (野口 2023b,c) [64,65]。

なお、ここでの主要族元素の金属-EDTA キレートの書誌情報は、<https://note.com/dnoguchi/n/n5daa5c3d23b3> で、同じく遷移金属-EDTA キレートの書誌情報は、<https://note.com/dnoguchi/n/nbf6198147ed1> で公開した。

表 S4 第一系列遷移金属-EDTA 錯体における配位数と配位座数

	配位数 (CN)				配位座数 (κ)		
	5	6	7	8	四	五	六
Sc				1			1
Ti			6				6
V		5	5		4	3	3
Cr		3				1	2
Mn		1	7				8
Fe		5	18			4	19
Co		31	4		3	14	18
Ni		13				5	8
Cu	6	16				9	7(6)
Zn	1	5	1		1	2	4
計	7	79	41	1	8	38	76(6)
%	5.5	61.7	32.0	0.8	6.3	29.7	59.4

引用文献

- [1] 高木誠 (編), ベーシック分析化学, 2006, 化学同人, 260 pp.
- [2] 村上雅彦, キレート滴定法—各種金属イオンへの適応のための基礎・条件・応用—, 化学と教育, 2015, Vol. 63, No. 5, pp. 246–251.
- [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, 2022a, Vol. 52, No. 99, pp. 22–29.
- [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報告, 2022b, Vol. 36, No. 6, pp. 59–64.
- [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, 2022c, Vol. 52, No. 99, pp. 30–37.
- [6] 野口大介, 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—, *Jxiv*, Preprint, 2023a.

- [7] M. Shimoi, Y. Orita, T. Uehiro, I. Kita, T. Iwamoto, A. Ouchi, Y. Yoshino, The structure of (hydrogen ethylenediaminetetraacetato)antimony(III) dihydrate $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, Vol. 53, No. 11, pp. 3189–3194.
- [8] V. E. Mistryukov, A. V. Sergeev, Yu. N. Mikhailov, R. N. Shchelokov, Synthesis and crystal structure of $(\text{CN}_3\text{H}_6) \cdot [\text{Sb}(\text{Edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Koord. Khim.*, 1987, Vol. 13, pp. 1129–1131.
- [9] Z. Xie, S. Hu, Crystal structure of sodium ethylenediaminetetraacetatoantimony(III) trihydrate $\text{Na}[\text{Sb}(\text{edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Chin. J. Struct. Chem.*, 1991, Vol. 10, No. 2, pp. 129–131.
- [10] B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, $\text{LiSb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})$: A convenient precursor to LiSbS_2 and LiSbO_3 , *J. Mater. Chem.*, 1996, Vol. 6, No. 5, pp. 789–793.
- [11] B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, $[\text{CaSb}_2(\text{EDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n$: Synthesis, crystal structure, and thermal behavior, *J. Chem. Crystallogr.*, 1998, Vol. 28, No. 6, pp. 447–452.
- [12] H. Fun, S. S. S. Raj, I. A. Razak, A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, J. Huang, S. Hu, S. W. Ng, Aminoguanidinium (ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetato)antimonate(III) monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1999, Vol. 55, No. 6, pp. 905–907.
- [13] A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, Effect of a cation on stereochemical activity of lone electron pair in structures of ethylenediaminetetraacetatoantimonates(III), $\text{Cat}[\text{Sb}(\text{Edta})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Cat}^+ = \text{Cs}, \text{NMe}_4, 1/2(\text{H}_2\text{En}), \text{NH}_4, \text{Ti}, \text{K}, 1/2\text{Mn}, 1/2\text{Cd}, \text{or } \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], *Crystallogr. Rep.*, 1999, Vol. 44, No. 2, pp. 204–213.
- [14] A. B. Ilyukhin, A. L. Poznyak, Stereochemical activity of a lone electron pair in antimony(III) and bismuth(III) chelates: Crystal structures of $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{Edta})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}\{[\text{Bi}(\text{Edta})]_2\text{H}_2\text{O}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Crystallogr. Rep.*, 2000, Vol. 45, No. 1, pp. 56–63.
- [15] J. Shen, Q. Jiang, G. Zhong, Y. Jia, K. Yu, Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a novel 3D heterometallic $\text{Sb}(\text{III})$ - $\text{Pr}(\text{III})$ complex $[\text{Sb}_2-\mu_4-(\text{EDTA})_2\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Acta Chim. Sin.*, 2007, Vol. 65, No. 16, pp. 1588–1592.
- [16] G. Q. Zhong, J. Shen, Q. Y. Jiang, M. J. Chen, Z. P. Zhang, Synthesis, characterization and thermal decomposition of $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{M}-\text{Sb}^{\text{III}}$ type trinuclear complexes of ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetate ($\text{M}:\text{Co}(\text{II}), \text{La}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Dy}(\text{III})$), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, Vol. 92, No. 2, pp. 607–616.
- [17] J. Shen, B. Jin, Q. Jiang, G. Zhong, Y. Hu, J. Huo, Synthesis, characterization, and magnetic properties of heterometallic trinuclear complex with $\text{Sb}(\text{III})$ and $\text{Ho}(\text{III})$, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, Vol. 385, pp. 158–163.
- [18] J. Shen, B. Jin, Q. Jiang, G. Zhong, Y. Hu, J. Huo, Edta-linked 5p–4f trinuclear heterometallic complex: Syntheses, X-ray structure and luminescent properties, *J. Coord. Chem.*, 2012, Vol. 65, No. 17, pp. 3040–3049.
- [19] D. Li, G. Zhong, Synthesis and crystal structure of the bioinorganic complex $[\text{Sb}(\text{Hedta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2014, p. 461605.
- [20] T. Liu, R. Yang, G. Zhong, Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of novel erbium(III) complex containing antimony, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2018, p. 4313197.
- [21] L. M. Shkol'nikova, K. D. Suyarov, R. L. Davidovich, V. S. Fundamenskii, N. M. Dyatlova, Structure of bis-muth(III) octacoordination complexonates with ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid, *Koord. Khim.*, 1991, Vol. 17, No. 2, pp. 253–261.
- [22] L. M. Shkol'nikova, M. A. Porai-Koshits, R. L. Davidovich, G. G. Sadikov, Crystal and molecular structure of (ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetato)(dithiurea)-bismuth(III), *Koord. Khim.*, 1993, Vol. 19, No. 8, p. 731–735.
- [23] L. M. Shkol'nikova, M. A. Porai-Koshits, A. L. Poznyak, Crystal and molecular structures of hepta-aquacalcium di[(ethylenediaminetetraacetato) bismuthate (1-)] dihydrate, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{BiEDTA}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Koord. Khim.*, 1993, Vol. 19, No. 9, pp. 634–640.
- [24] L. M. Shkol'nikova, M. A. Porai-Koshits, R. L. Davidovich, C. Hu, D. Ksi, Crystal structure of the monoclinic modification of ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetate(3-) bismuth(III) dihydrate, *Koord. Khim.*, 1994, Vol. 20, No. 8, p. 559–562.
- [25] S. P. Summers, K. A. Abboud, S. R. Farrah, G. J. Palenik, Syntheses and structures of bismuth(III) complexes with nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, and diethylenetriaminepentaacetic acid, *Inorg. Chem.*, 1994, Vol. 33, No. 1, pp. 88–92.
- [26] M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, L. M. Shkol'nikova, G. G. Sadikov, R. L. Davidovich, Crystal and molecular structure of hexaaquacobalt(II) and hexaaquanickel(II) bis[(μ -ethylenediaminetetraacetate)bismuth(1-)] trihydrates of composition $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Bi}(\mu\text{-Edta})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

- Koord. Khim.*, 1995, Vol. 21, No. 4, pp. 295–302.
- [27] J. Jaud, B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, [NaBi(EDTA)(H₂O)₃]_n: Synthesis, crystal structure, and thermal behavior, *J. Chem. Crystallogr.*, 1997, Vol. 27, No. 2, pp. 109–117.
- [28] R. L. Davidovich, A. B. Ilyukhin, S. Hu, Crystal structure of the orthorhombic modification of [Bi(HEdta)]·2H₂O, *Crystallogr. Rep.*, 1998, Vol. 43, No. 4, pp. 605–607.
- [29] A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, H. Fun, S. S. S. Raj, I. A. Razak, S. Hu, S. W. Ng, Complexes of bismuth(III) with aminopolycarboxylic acids. Crystal structures of guanidinium aqua(ethylenediaminetetraacetato)bismuthate(III) and aminoguanidinium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III), *Main Group Metal Chemistry*, 1999, Vol. 22, No. 5, pp. 275–282.
- [30] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, A. L. Poznyak, V. S. Sergienko, Yu. N. Mikhailov, Crystal structures of [Co(NH₃)₄(Ox)][Bi(Edta)]·3H₂O, [Co(NH₃)₂(Ala)₂][Bi(Edta)(H₂O)]·5H₂O, and (CN₃H₆)[Bi(Edta)(H₂O)]: Some aspects of crystal chemistry of bismuth ethylenediaminetetraacetates, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1999, Vol. 44, No. 5, pp. 668–683.
- [31] A. L. Poznyak, A. B. Ilyukhin, Crystal structure of [Co(Ox)(NH₃)₄][Bi(Edta)]·3H₂O, *Crystallogr. Rep.*, 2000, Vol. 45, No. 1, pp. 44–45.
- [32] V. Stavila, M. Gdanec, S. Shova, Yu. A. Simonov, A. Gulya, J.-P. Vignacourt, Synthesis and structure of {μ-oxalato-bis[ethylenediaminetetraacetatobismuthato(III)]} pentaamminethiocyanatocobalt(III) dodecahydrate, [Co(NH₃)₅NCS]₂[(Edta)Bi(μ-C₂O₄)Bi(Edta)]·12H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000, Vol. 26, No. 10, pp. 741–747.
- [33] R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, A. B. Ilyukhin, Synthesis and crystal structure of β-alaninium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) monohydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000, Vol. 45, No. 12, pp. 1822–1826.
- [34] R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, A. B. Ilyukhin, Ethylenediammonium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) hexahydrate: Synthesis and crystal structure, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 1, pp. 65–68.
- [35] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, E. V. Kovaleva, Crystal structure of potassium ethylenediaminetetraacetato bis(thiourea) bismutate(III), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 4, pp. 546–551.
- [36] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structure of lithium di(thiourea)ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) hydrate LiBi(Edta)(Tu)₂·5.5-H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 8, pp. 1164–1171.
- [37] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, S. Hu, Synthesis and crystal structure of aminoguanidinium chloro(ethylenediaminetetraacetato)bismuthate(III), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 8, pp. 1172–1177.
- [38] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Discrete complex anion [Bi(Edta)(H₂O)][−] of seven-coordinate bismuth: Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazidium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) monohydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 7, pp. 967–972.
- [39] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of lithium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) tetrahydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 9, pp. 1333–1338.
- [40] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and the crystal structure of cesium ethylenediaminetetraacetobismuthate(III) monohydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 10, pp. 1518–1523.
- [41] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of monoprotonated cesium di(ethylenediaminetetraacetato)dibismuthate(III) trihydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 46, No. 12, pp. 1802–1806.
- [42] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Crystal structures of rubidium and cesium di(thiourea)ethylenediaminetetraacetatobismuthates(III), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, Vol. 47, No. 7, pp. 971–977.
- [43] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of rubidium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) trihydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, Vol. 47, No. 8, pp. 1152–1157.
- [44] V. Stavila, A. Gulya, S. Shova, M. Gdanec, Yu. A. Simonov, Synthesis and study of heterometallic Co–Bi compounds based on ethylenediaminetetraacetic acid. Crystal and molecular structures of [Co(DH)₂(o-NH₂-C₆H₄CH₃)₂]₂[Bi₂(μ-Edta)₂(H₂O)₂]·10H₂O (DH₂ is dimethylglyoxime), *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, Vol. 28, No. 8, pp. 565–572.
- [45] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Synthesis and crystal structure of aminoguanidinium (thiourea)ethylenediaminetetraacetatobismuthates(III) (CH₇N₄)[Bi(Edta)(Tu)₂]·2.5H₂O and (CH₇N₄)[Bi(Ed-

- ta)(Tu)(H₂O)]·2H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2003, Vol. 48, No. 1, pp. 55–61.
- [46] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, The crystal structure of ammonium hydrogenbis(ethylenediaminetetraacetato) dibismuthate(III) dihydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2003, Vol. 48, No. 2, pp. 180–184.
- [47] V. Stavila, J. Wignacourt, E. M. Holt, P. Conflant, M. Drache, A. Gulea, Synthesis and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: [Co(NH₃)₅NC-S][Bi(EDTA)]₂·4H₂O, *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂][Bi(EDTA)(H₂O)]·2H₂O, and [Co(NH₃)₄(CO₃)] [Bi(EDTA)]·3H₂O, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, Vol. 353, pp. 43–50.
- [48] V. Stavila, A. Gulea, N. Popa, S. Shova, A. Merbach, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, A novel 3D Nd(III)–Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, Vol. 7, No. 5, pp. 634–637.
- [49] V. Stavila, A. Gulea, S. Shova, Y. A. Simonov, A. Yurii, P. Petrenko, J. Lipkowski, F. Riblet, L. Helm, An unexpected influence of the nature of the amine on the crystal structure of some Co(III)–Bi(III) heterobimetallic complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, Vol. 357, No. 7, pp. 2060–2068.
- [50] Q. Jiang, H. Deng, G. Zhong, P. He, N. Hu, Synthesis, crystal structure and thermal stability of 3D heterometallic Bi(III)–Pr(III) polymer complex, *Chem. J. Chin. Univ.*, 2008, Vol. 29, No. 12, pp. 2521–2524.
- [51] Q. Jiang, H. Deng, P. He, G. Zhong, K. Yu, Sm(III)–Bi(III) heterometallic complexes with aminopolycarboxylate ligand: Structure, thermal stability and spectral property, *Chin. J. Chem.*, 2011, Vol. 29, No. 12, pp. 2637–2642.
- [52] H. Deng, Q. Jiang, J. Xu, Y. Hu, Synthesis, structure and thermal analysis of Zn(II)–Bi(III) heterometallic complex with ethylenediaminetetraacetate, *Adv. Mater. Res.*, 2012, Vols. 554–556, pp. 536–540.
- [53] I. Bulimestru, S. Shova, N. Popa, P. Roussel, F. Capet, R.-N. Vannier, N. Djelal, L. Burylo, J.-P. Wignacourt, A. Gulea, K. H. Whitmire, Aminopolycarboxylate bismuth(III)-based heterometallic compounds as single-source molecular precursors for Bi₄V₂O₁₁ and Bi₂CuO₄ mixed oxides, *Chem. Mater.*, 2014, Vol. 26, No. 21, pp. 6092–6103.
- [54] C. Teng, H. Xiao, Q. Cai, J. Tang, T. Cai, Q. Deng, Two multifunctional organic-inorganic hybrid complexes based on polyoxometalates, BiEDTA and sodium linker: Crystal structures, photochromic, and catalytic performances, *J. Coord. Chem.*, 2016, Vol. 69, No.14, pp. 2148–2163.
- [55] J. Shen, Q. Jiang, G. Zhong, Synthesis and stereo chemistry of antimony(III) complexes, *Prog. Chem.*, 2007, Vol. 19 No. 1, pp. 107–116.
- [56] V. Stavila, R. L. Davidovich, A. Gulea, K. H. Whitmire, Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, Vol. 250, pp. 2782–2810.
- [57] R. N. Shchelokov, Yu. N. Mikhailov, V. E. Mistryukov, A. V. Sergeev, Ethylenediaminetetraacetatoantimonites and aquaethylenediaminetetraacetatobismuthites: Synthesis and structure, *Dokl. Chem.*, 1987, Vol. 293, pp. 162–164.
- [58] S. Sobanska, J.-P. Wignacourt, P. Conflant, M. Drache, I. Bulimestru, A. Gulea, A new CuBi₂O₄ precursor: Synthesis, crystal structure and thermal behaviour of Cu(Bi-EDTA)₂·9H₂O, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1996, Vol. 33, No. 8, pp. 701–712.
- [59] Z. A. Starikova, T. F. Sysoeva, S. S. Makarevich, S. D. Ershova, Crystal and molecular structure of sodium ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetatobismuth trihydrate, *Koord. Khim.*, 1991, Vol. 17, No. 3, pp. 317–321.
- [60] B. L. Barnett, V. A. Uchtman, Structural investigations of calcium-binding molecules. 4. Calcium binding to aminocarboxylates. Crystal structures of Ca(CaEDTA)·7H₂O and Na(CaNTA), *Inorg. Chem.*, 1979, Vol. 18, No. 10, pp. 2674–2678.
- [61] M. I. Arriortua, M. Insausti, M. K. Urtiaga, J. Vía, T. Rojo, Synthesis and structure determination of SrCa(edta)·5H₂O, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1992, Vol. 48, No. 5, pp. 779–782.
- [62] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, A. L. Poznyak, V. S. Sergienko, Crystal structure of the tris(1,10-Phenanthroline)nickel diaqua(ethylenediaminetetraacetato)calcate crystal hydrate [Ni(Phen)₃][Ca(Edta)(H₂O)₂]·10.5H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, Vol. 47, No. 1, pp. 39–48.
- [63] G. G. Sadikov, A. S. Antsyshkina, V. S. Sergienko, A. L. Poznyak, Crystal structure of the tris(1,10-phenanthroline)nickel diaqua(ethylenediaminetetraacetato)bariate crystal hydrate [Ni(Phen)₃][Ba(Edta)(H₂O)₂]·12H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, Vol. 47, No. 1, pp. 49–59.
- [64] 野口大介, 後期第一系列遷移金属-EDTA キレート の比較構造解析, *Jxiv*, Preprint, 2023b.
- [65] 野口大介, 前期第一・第二・第三系列主遷移金属-EDTA キレート の構造比較: 六座・6 配位は主要化学種か?, *Jxiv*, Preprint, 2023c.