

高周期 15 族元素（アンチモンおよびビスマス）-EDTA の構造

野口大介*

Structures of heavier pnictogens (antimony and bismuth)-EDTA

by

Daisuke NOGUCHI*

Based on the data available in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), I have searched crystal structures of main group metal-complexes chelated by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Herein, it is summarized that the crystal structures of EDTA chelates of antimony(III) and bismuth(III) of heavier group 15 elements. 22 kinds of Sb-EDTA complexes have mostly coordination number 6 with hexadentate of denticity; 47 kinds of Bi-EDTA complexes have coordination numbers ranging from 6 to 9, most have coordination number 8, and all the denticity of Bi-EDTA complexes is hexadentate. In appendix, calcium- and barium-EDTA anions coordinated by water molecules with coordination number 8 in the crystalline states are also overviewed, following up on the previous report.

Key words: Coordinate bond, Crystallography, Denticity, Group 15 elements, Sexidentate ligand.

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).

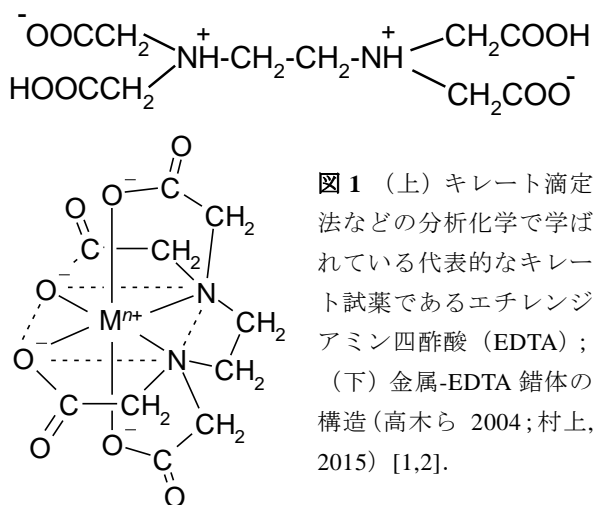


図 1 (上) キレート滴定法などの分析化学で学ばれている代表的なキレート試薬であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA); (下) 金属-EDTA 錯体の構造 (高木ら 2004; 村上, 2015) [1,2].

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, $\text{CuBi}(\text{EDTA}-4\text{H})_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (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なって行っている.

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]	$\text{Mn}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6	6	[13]
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6	6	[9]	$\text{Cd}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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]	$\text{Ca}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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]	$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	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]
$(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	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]
$\text{Tl}[\text{Sb}(\text{EDTA}-4\text{H})]$	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] 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] ₂ ·10H ₂ O	8	6	[44]
[Ni(H ₂ O) ₆][Bi ₂ (EDTA-4H)] ₂ ·3H ₂ O	8	6	[26]	(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)] {(NH ₂) ₂ CS} ₂] ₂ ·2.5H ₂ O	8	6	[45]
[NaBi(EDTA-4H)(H ₂ O) ₃] _n	8	6	[27]	(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)(H ₂ O)(NH ₂) ₂ CS] ₂ ·2H ₂ O	8	6	[45]
α-[Bi(EDTA-3H)]·2H ₂ O	8	6	[28]	(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ [Bi(EDTA-4H)] (NH ₂) ₂ CS] ₂ ·2H ₂ O	8	6	[46]
(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)] ₂ [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] 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] 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[Bi(EDTA-4H)- {(NH ₂) ₂ CS} ₂] ₂ ·5.5H ₂ O	8	6	[36]	[{VO(H ₂ O) ₃] ₂ {Bi(EDTA-4H)} ₄] ₂ ·17H ₂ O	8	6	[53]
{(NH ₂) ₂ C=NHNH ₂ }[Bi(EDTA-4H)Cl]	8	6	[37]	[{VO(2,2'-bpy)(H ₂ O)] ₂ - {Bi(EDTA-4H)} ₄] ₂ ·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]

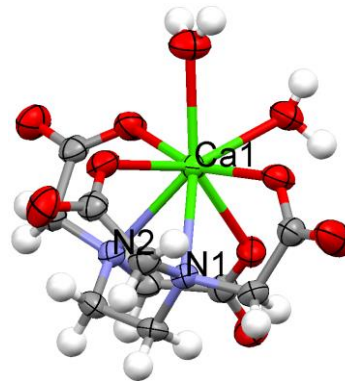


図 S1 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶における $[\text{Ca}(\text{EDTA-4H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 部分の構造. 熱楕円体は 50% (Antsyshkina et al. 2002) [62].

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 錯体における配位数

	配位数 (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
%	0.7	1.3	2.6	2.6	8.6	84.1	100

配位数 6 および配位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。

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> にて公開した。遷移金属-EDTA キレートも既報の結晶構造データに基づき配位数と配位数を調査中であり、まとめられ次第、報告予定である (野口 2023b,c) [64,65].

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—, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, 2023a, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [7] M. Shimoi, Y. Orita, T. Uehiro, I. Kita, T. Iwamoto, A. Ouchi, Y. Yoshino, The structure of (hydrogen ethylenediaminetetraacetato)antimony(III) dihydrate Sb(C₁₀H₁₃N₂O₈)·2H₂O, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 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 (CN₃H₆)[Sb(Edta)]·2H₂O, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1987, Vol. 13, pp. 1129–1131.
- [9] Z. Xie, S. Hu, Crystal structure of sodium ethylenediaminetetraacetatoantimony(III) trihydrate Na[Sb(edta)]·3H₂O, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 1991, Vol. 10, No. 2, pp. 129–131.
- [10] B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, LiSb(edta)(H₂O): A convenient precursor to LiSbS₂ and LiSbO₃, *Journal of Materials Chemistry*, 1996, Vol. 6, No. 5, pp. 789–793.
- [11] B. Marrot, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, [CaSb₂(EDTA)₂(H₂O)₈]_n: Synthesis, crystal structure, and thermal behavior, *Journal of Chemical Crystallography*, 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 Crystallographica Section 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), Cat[Sb(Edta)]·*x*H₂O [Cat⁺ = Cs, NMe₄, 1/2(H₂En), NH₄, Tl, K, 1/2Mn, 1/2Cd, or NH₃CH₂CH₂COOH], *Crystallography Reports*, 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 Ca[Sb(Edta)]₂·8H₂O and Ba{[Bi(Edta)]₂H₂O}·H₂O, *Crystallography Reports*, 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 Sb(III)-Pr(III) complex [Sb₂-μ₄-(EDTA)₂Pr(H₂O)₅]NO₃·4H₂O, *Acta Chimica Sinica*, 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 Sb^{III}-M-Sb^{III} type trinuclear complexes of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (M:Co(II), La(III), Nd(III), Dy(III)), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 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 Sb(III) and Ho(III), *Inorganica Chimica 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, *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, Vol. 65, No. 17, pp. 3040–3049.
- [19] C. López, D. Li, G. Zhong, Synthesis and crystal structure of the bioinorganic complex [Sb(Hedta)]·2H₂O, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, p. 461605.
- [20] T. Liu, R. Yang, G. Zhong, Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of novel erbium(III) complex containing antimony, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, p. 4313197.
- [21] L. M. Shkol'nikova, K. D. Suyarov, R. L. Davidovich, V. S. Fundamenskii, N. M. Dyatlova, Structure of bismuth(III) octacoordination complexonates with ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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), *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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 heptaaquacalcium di[(ethylenediaminetetraacetato) bismuthate (1-)] dihydrate, [Ca(H₂O)₇][BiEDTA]₂·2H₂O, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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, *Inorganic Chemistry*, 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 [M(H₂O)₆][Bi(μ-Edta)]₂·3H₂O, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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, *Journal of Chemical Crystallography*, 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, *Crystallography Reports*, 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Ox})][\text{Bi}(\text{Edta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{Ala})_2][\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})]$: Some aspects of crystal chemistry of bismuth ethylenediaminetetraacetates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, Vol. 44, No. 5, pp. 668–683.
- [31] A. L. Poznyak, A. B. Ilyukhin, Crystal structure of $[\text{Co}(\text{Ox})(\text{NH}_3)_4][\text{Bi}(\text{Edta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Crystallography Reports*, 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 $\{\mu\text{-oxalato-bis}[\text{ethylenediaminetetraacetatobismuthato}(\text{III})]\}$ pentaamminethiocyanatocobalt(III) dodecahydrate, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]_2[\text{Edta}]\text{Bi}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Bi}(\text{Edta})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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 $\text{LiBi}(\text{Edta})(\text{Tu})_2\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, Vol. 46, No. 8, pp. 1172–1177.
- [38] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, Discrete complex anion $[\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ of seven-coordinate bismuth: Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazidium ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) monohydrate, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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 ethylenediaminetetraacetatobismuthate(III) monohydrate, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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 $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2]_2[\text{Bi}_2(\mu\text{-Edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (DH₂ is dimethylglyoxime), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 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) $(\text{CH}_7\text{N}_4)[\text{Bi}(\text{Edta})(\text{Tu})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_7\text{N}_4)[\text{Bi}(\text{Edta})(\text{Tu})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NC}$

- S][Bi(EDTA)]₂·4H₂O, *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂][Bi(EDTA)(H₂O)]·2H₂O, and [Co(NH₃)₄(CO₃)]Bi(EDTA)]·3H₂O, *Inorganica Chimica 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, *Inorganic Chemistry Communications*, 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, *Inorganica Chimica 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, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 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, *Chinese Journal of Chemistry*, 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, *Advanced Materials Research*, 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, *Chemistry of Materials*, 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, *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, Vol. 69, No.14, pp. 2148–2163.
- [55] J. Shen, Q. Jiang, G. Zhong, Synthesis and stereo chemistry of antimony(III) complexes, *Progress in Chemistry*, 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, *Coordination Chemistry Reviews*, 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, *Doklady Chemistry*, 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(BiEDTA)₂·9H₂O, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 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, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 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), *Inorganic Chemistry*, 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 Crystallographica 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)calcite crystal hydrate [Ni(Phen)₃][Ca(Edta)(H₂O)₂]·10.5H₂O, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 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, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, Vol. 47, No. 1, pp. 49–59.
- [64] 野口大介, 後期第一系列遷移金属-EDTA キレートと比較構造解析, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, 2023b, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [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?, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, 2023c, Vol. 53, No. 100 (準備中).