

非キレート性エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) とその塩における分子内・分子間水素結合

野口大介*

Intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in non-chelation ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its salts

by

Daisuke NOGUCHI*

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), its non-chelating conformational salts and their chelates of alkaline earth metals have recently been reported to be room temperature phosphorescence (RTP)-emissive. The origin of RTP was identified as through-space conjugation by hydrogen bonding. Some other non-chelating EDTAs and their salts with their crystal structures have been previously reported individually, but RTP-emissive or not are unknown. Thus, in the present study, I investigated the intra- and intermolecular hydrogen bonding modes in the crystals of 25 non-chelating EDTAs and their salts using Cambridge Structural Database (CSD). In the future, integrating the RTP ability and the reported crystal structures of EDTAs and their salts including metal-EDTA chelates would be intriguing research.

Key words: *Complex ion, Ligand, Room-temperature phosphorescence, X-ray Crystallography.*

1. はじめに

有機 EL の開発を大きく加速させたのは、白金やイリジウムなどの希少金属を含む遷移金属錯体から観測された室温リン光 (Room-Temperature Phosphorescence; RTP) である (Baldo et al. 1998, 1999) [1,2]. 一方、希少金属を含まない芳香族化合物は、(蛍光を発するものであっても) ほとんど RTP を示さないが、近年では様々な工夫により、金属フリーの芳香族構造における RTP の報告も次第に知られている (Hirata 2017) [3].

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は様々な金属イオンとキレートを形成する代表的なキレート試薬として化学、工学、分子生物学分野などで用いられている。ところがごく最近になって、非キレート性の純然たる EDTA が紫外線照射により超長時間 (ultralong) の室温リン光を発することが明らかにされ、酸素原子や窒素原子の非共有電子対 n 電子の空間貫通共役が RTP の起源と同定された (Zheng et al. 2021) [4]. EDTA そのものは金属フリーかつ共役系さえ持たない非芳香族性の

ごくありふれた材料であり、EDTA から予想外にこうした超長時間 RTP が見出されたことは、大変興味深い。

Zheng et al. (2021) は純 EDTA 以外に EDTA の塩である EDTA-Na₂, EDTA-Na₄, EDTA-Li₂, EDTA-K₂, EDTA-(NH₄)₂ から同様の超長時間 RTP が観察されたと報告している [4]. これまで、EDTA といえば、(非キレート性のものではなく) 種々の金属イオンとのキレート錯体の構造研究に焦点が当てられ、総説されてきた (例えば、Stezowski & Hoard 1984, Wang et al. 2010) [5,6]. こうした既存の EDTA キレートの膨大な種類数に比べると、RTP を示すことが確認された非キレート性の EDTA 塩は、いまだ極少数に限られている。もっとも、非キレート性の EDTA 塩の結晶構造についてはこれまでにいくつかの研究が行われているが、まとまってはいない。ましてやそれらが RTP を示すかどうかは検討されていない。そこで、超長時間 RTP の存在が明らかになり始めたばかりの非キレート性 EDTA とその塩に関し、本稿では、まずは既報の EDTA とその

塩の結晶構造を一通りまとめておく。これにより、キレート結晶構造研究に比べ、重要性が見過ごされてきたであろう非キレート性 EDTA 類の構造と RTP の関係性に関する将来の新たな研究の可能性にも光を当てる。

2. 結果と考察

表 1 に、今回の文献調査により見つけることのできた結晶構造が報告されている非キレート性 EDTA およびその塩の化学式、CCDC No. および文献を示す。なお、化学式については、例えばエチレンジアミン四酢酸イオン [EDTA-4H]⁴⁻ を Y⁴⁻ などと略記したものを () 内に併記している。今回の調査では、解離性水素原子を奇数個有する非キレート性の EDTA 種は、偶数個有する化学種に比べて少なかった。特に、エチレンジアミン四酢酸三水素イオン [EDTA-H]⁻ (H₃Y⁻) を含むものは一つも見つけられなかった。これは、pH に対する EDTA 種の生成分布曲線で H₃Y⁻ が最も少ないこと (例えば、Christian et al. (2013) [30]) によるのだろう。

Zheng et al. (2021) は、EDTA (Ladd & Povey 1973) [13] および Na₂[EDTA-2H]·2H₂O の結晶中において、分子内および分子間水素結合を形成している窒素原子-

酸素原子間距離 (*d_{N-O}*) および酸素原子-酸素原子間距離 (*d_{O-O}*) に基づいて、空間貫通共役の可能性を考察している [4]。図 1,2 に、水素結合を形成している可能性のあるそれぞれの原子およびその原子間距離を示す。

表 1 にあるそのほかの非キレート性 EDTA およびそれらの塩のうち、cif ファイルを開くことのできたものについても、同様に窒素原子-酸素原子間あるいは酸素原子-酸素原子間距離を示す (図 3-23)。ここで、白色球は水素原子、灰色球は炭素原子、青色球は窒素原子、赤色球は酸素原子、黄色球は硫黄原子、緑色球は塩素原子、黄緑色球はマグネシウム原子、紫色球はナトリウムあるいはカリウム原子、赤紫色球はルビジウム、ストロンチウムあるいはマンガン原子を表している。なお、水素結合 X-H...Y の距離は 2.9±0.3 Å の範囲にある (坪井 1994) [31]。そのため、おおよそこの範囲の結合距離にあるものを示した。図 24 には、分子内の窒素原子-酸素原子間で水素結合していると判断されたもののカウント数とその距離 (Å) の分布である。

Zheng et al. (2021) は EDTA-アルカリ土類金属キレート、すなわち EDTA-Mg, EDTA-Ca, EDTA-Sr, EDTA-Ba についても検討し、いずれも RTP 発光性であった [4]。つまり、非キレート配座性 EDTA のみならず、EDTA-

表 1 結晶構造が報告されている非キレート性 EDTA とその塩の化学式、CCDC No. および文献

化学式	CCDC No.	文献	化学式	CCDC No.	文献
(1) H ₂ EDTA ²⁺ (H ₆ Y ²⁺)					
EDTA·2HCl·3H ₂ O	1163542	[7]	EDTA·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1300053	[9]
	657759	[8]			
(2) HEDTA ⁺ (H ₅ Y ⁺)					
			EDTA·HBr·H ₂ O	1283049	[10]
(3) EDTA(H ₄ Y)					
EDTA	1148825	[11]	EDTA·0.39H ₂ O	1101398	[14]
	1148826	[12]	H ₃ O·Na ₂ Ni[EDTA-2H]·-	1433251	[15]
	1148827	[13]	EDTA·PW ₁₂ O ₄₀ ·5H ₂ O		
(4) [EDTA-H] ⁻ (H ₃ Y ⁻) (Not found)					
(5) [EDTA-2H] ²⁻ (H ₂ Y ²⁻)					
K ₂ [EDTA-2H]·2H ₂ O	1148821	[16]	Sr ₂ [EDTA-2H]Cl ₂ ·5H ₂ O	686018	[25]
	838146	[17]	Sr ₂ [EDTA-2H](HCO ₃) ₂ ·4H ₂ O	686020	
	1968403	[18]			
Rb ₂ [EDTA-2H]·2H ₂ O	1147983	[19]	Ca[EDTA-2H]·2H ₂ O	1166578	[26]
[Mg(H ₂ O) ₆][EDTA-2H]	1103464	[20]	(HC ₃ N ₃ (NH ₂) ₃) ₂ [EDTA-2H]·2H ₂ O	741062	[27]
	1171161	[21]			
Na ₂ [EDTA-2H]·2H ₂ O	1020814	[22]	N ₂ H ₆ [EDTA-2H]	656243	[28]
	2051489	[4]	(N ₂ H ₅) ₂ [EDTA-2H]	656246	
Na ₂ [EDTA-2H][Te(OH) ₆]·2H ₂ O	1309261	[23]	(NH ₄)(N ₂ H ₅)[EDTA-2H]·NH ₃ ·2H ₂ O	1033967	[29]
[Mn(H ₂ O) ₆][EDTA-2H]	285809	[24]			
(6) [EDTA-3H] ³⁻ (HY ³⁻)					
			[K ₃ (EDTA-3H)]·2H ₂ O	838147	[17]

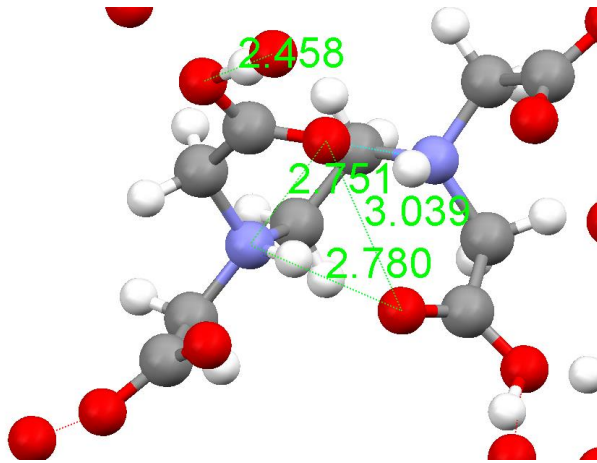


図 1 EDTA の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.751 \text{ \AA}$, 2.780 \AA , $d_{o-o} = 3.039 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{o-o} = 2.458 \text{ \AA}$) (Ladd & Povey 1973) [13].

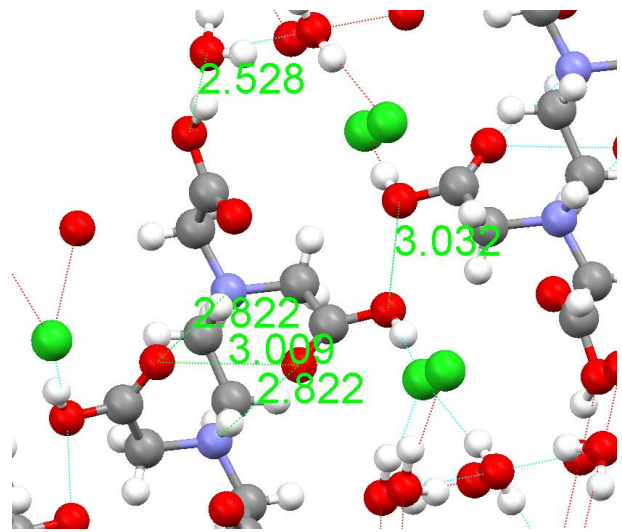


図 4 EDTA·2HCl·3H₂O (図 3 の化合物との結晶多形) の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.684 \text{ \AA}$, 2.822 \AA , $d_{o-o} = 3.009 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{o-o} = 2.528 \text{ \AA}$, 3.032 \AA) (Kaluderović et al. 2007) [8].

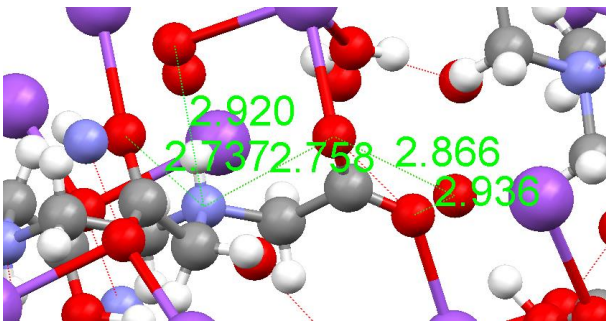


図 2 Na₂[EDTA·2H]·2H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.737 \text{ \AA}$, 2.758 \AA) と分子間水素結合 ($d_{N-o} = 2.920 \text{ \AA}$, $d_{o-o} = 2.866 \text{ \AA}$, 2.936 \AA) (Zheng et al. 2021) [4].

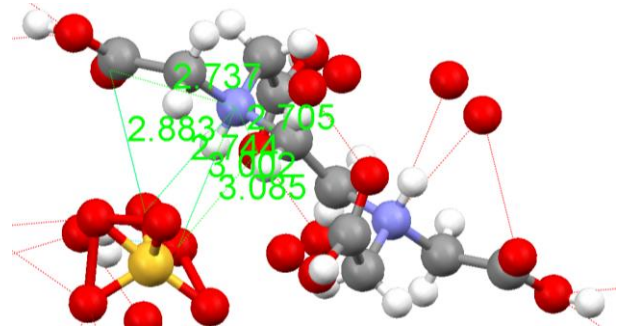


図 5 EDTA·H₂SO₄·H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.705 \text{ \AA}$, 2.737 \AA) と分子間水素結合 ($d_{N-o} = 2.744 \text{ \AA}$, 3.002 \AA , $d_{o-o} = 2.883 \text{ \AA}$, 3.085 \AA) (Shkol'nikova et al. 1993) [9].

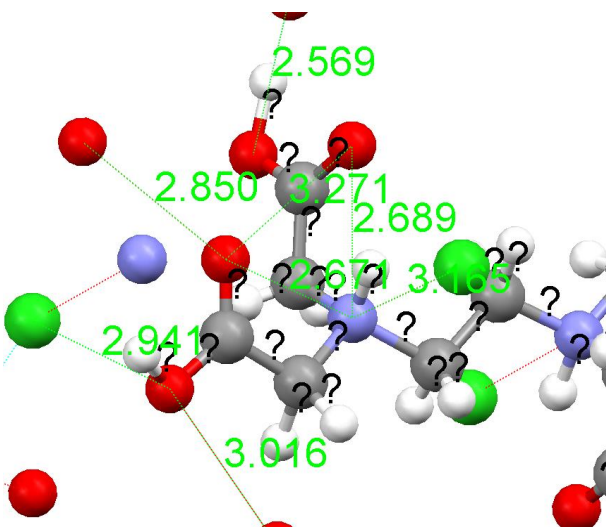


図 3 EDTA·2HCl·3H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.671 \text{ \AA}$, 2.689 \AA , $d_{o-o} = 3.271 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{o-o} = 2.850 \text{ \AA}$, 3.061 \AA , $d_{N-cl} = 3.165 \text{ \AA}$, $d_{o-cl} = 2.941 \text{ \AA}$) (Mistryukov et al. 1987) [7].

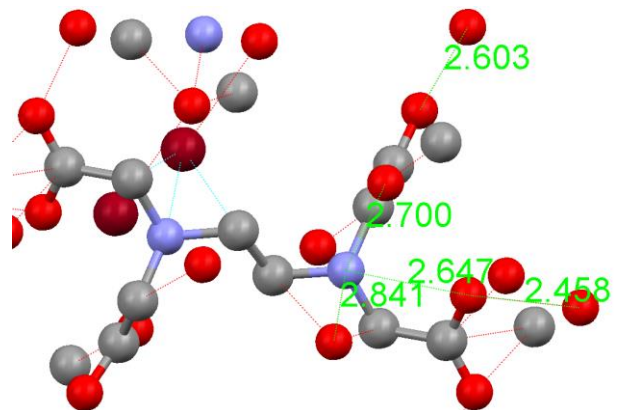


図 6 EDTA·HBr·H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-o} = 2.647 \text{ \AA}$, 2.700 \AA) と分子間水素結合 ($d_{N-o} = 2.841 \text{ \AA}$, $d_{o-o} = 2.458 \text{ \AA}$, 2.603 \AA) (Shkol'nikova et al. 1989) [11].

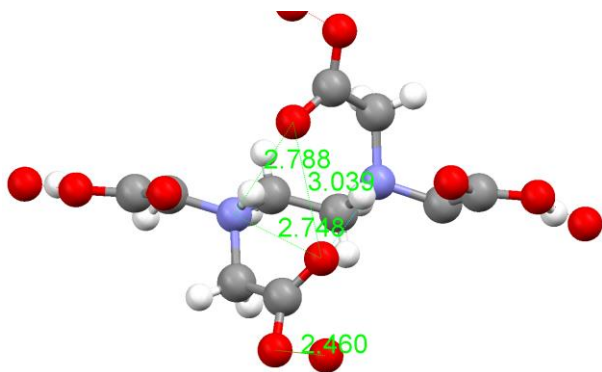


図 7 EDTA の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.748 \text{ \AA}$, 2.788 \AA , $d_{O-O} = 3.039 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{O-O} = 2.460 \text{ \AA}$) (Cotrait 1972) [12].

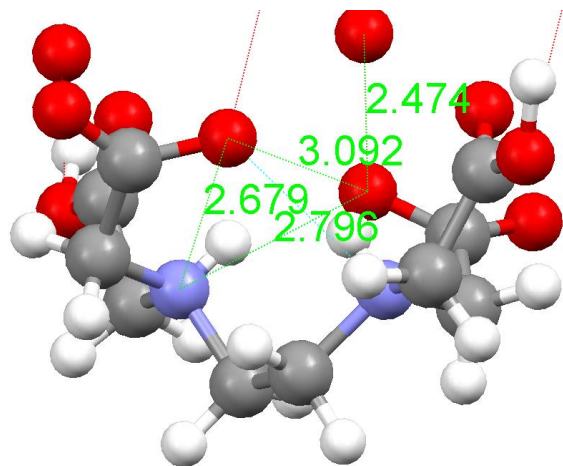


図 8 EDTA·0.39H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.679 \text{ \AA}$, 2.796 \AA , $d_{O-O} = 3.092 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{O-O} = 2.474 \text{ \AA}$) (Ladd et al. 1974) [14].

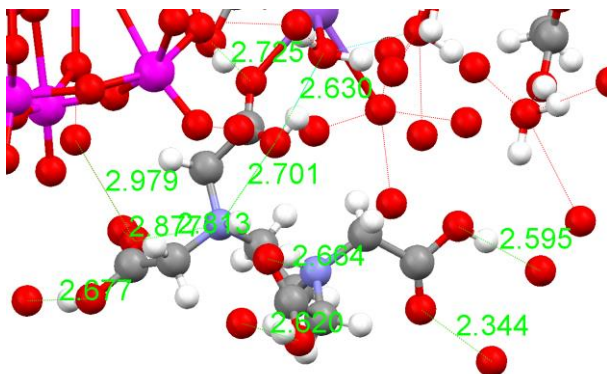


図 9 H₃O·Na₂Ni[EDTA-2H]·EDTA·PW₁₂O₄₀·5H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.664 \text{ \AA}$, 2.701 \AA , 2.813 \AA , 2.860 \AA) と分子間水素結合 ($d_{O-O} = 2.344 \text{ \AA}$, 2.595 \AA , 2.620 \AA , 2.630 \AA , 2.677 \AA , 2.725 \AA , 2.875 \AA , 2.979 \AA) (Xiao et al. 2016) [15].

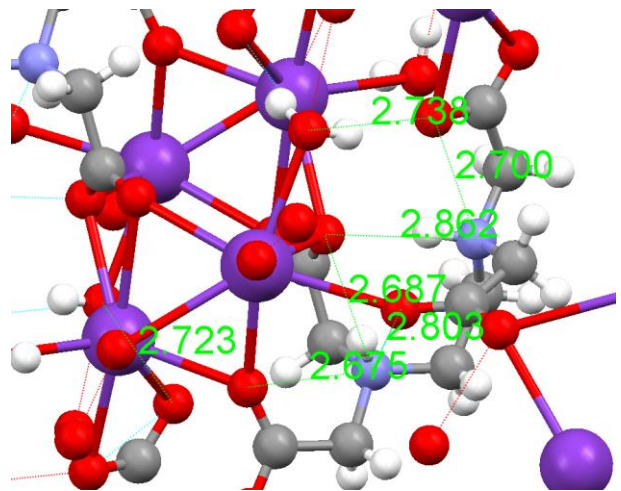


図 10 K₂[EDTA-2H]·2H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.675 \text{ \AA}$, 2.687 \AA , 2.700 \AA , 2.742 \AA , 2.803 \AA , 2.862 \AA) と分子間水素結合 ($d_{O-O} = 2.723 \text{ \AA}$, 2.738 \AA) (Krawczyk & Lis 2011) [17].

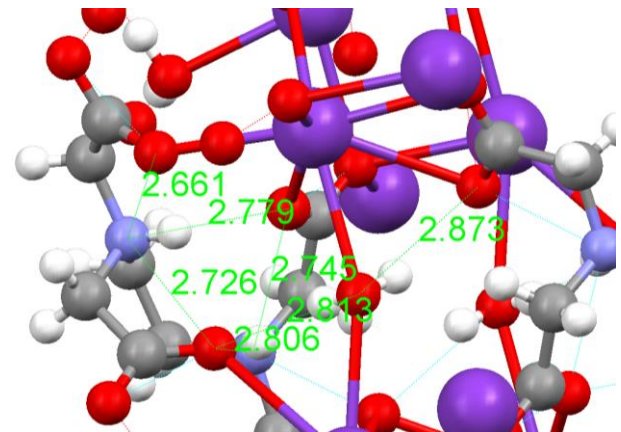


図 11 K₂[EDTA-2H]·2H₂O (図 9 の化合物との結晶多形) の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.661 \text{ \AA}$, 2.716 \AA , 2.726 \AA , 2.745 \AA , 2.779 \AA , 2.806 \AA) と分子間水素結合 ($d_{O-O} = 2.813 \text{ \AA}$, 2.873 \AA) (Meier & Massa 2019) [18].

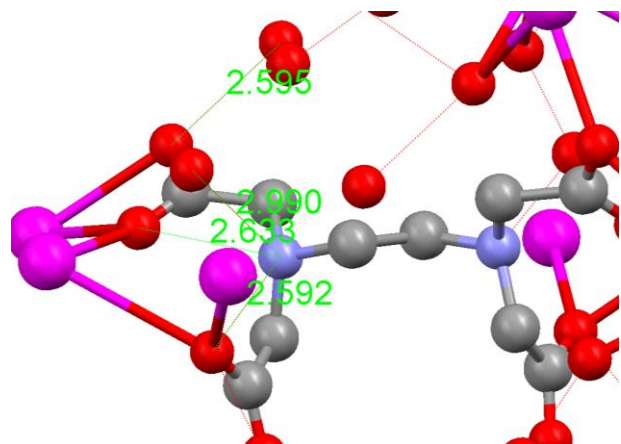


図 12 Rb₂[EDTA-2H]·2H₂O の分子内水素結合 ($d_{N-O} = 2.592 \text{ \AA}$, 2.612 \AA , 2.632 \AA , 2.633 \AA) と分子間水素結合 ($d_{N-O} = 2.990 \text{ \AA}$, $d_{O-O} = 2.595 \text{ \AA}$) (Cotrait 1970) [19].

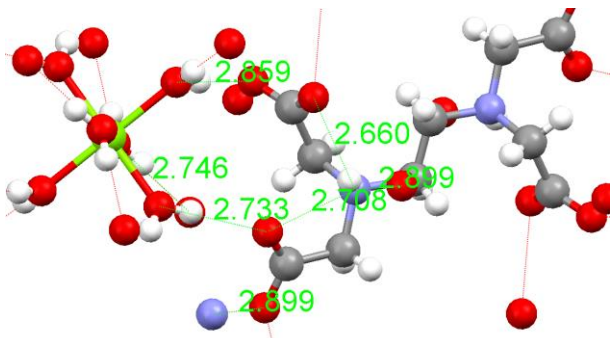


図 13 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{EDTA-2H}]$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.660 \text{ \AA}, 2.708 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.899 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.733 \text{ \AA}, 2.746 \text{ \AA}, 2.859 \text{ \AA}, 2.899 \text{ \AA}$) (Julian et al. 1973) [20].

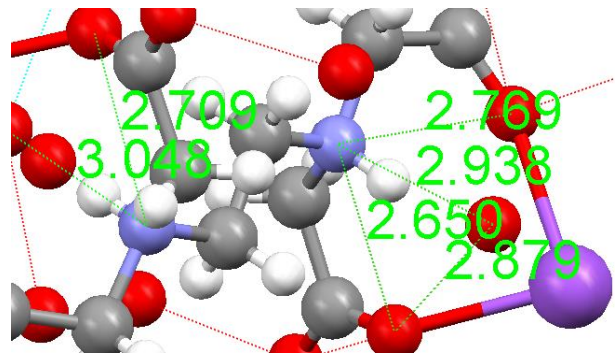


図 16 $\text{Na}_2[\text{EDTA-2H}][\text{Te}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.627 \text{ \AA}, 2.650 \text{ \AA}, 2.709 \text{ \AA}, 2.769 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 3.048 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.879 \text{ \AA}$) (Císařová et al. 1995) [23].

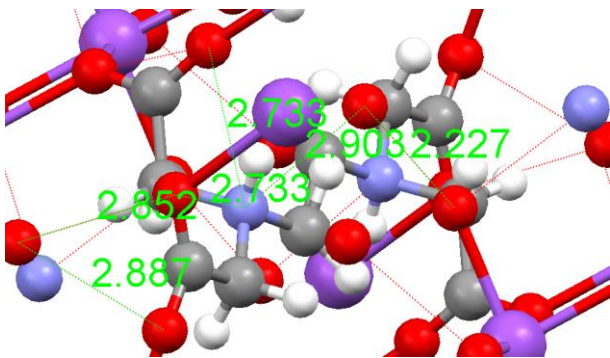


図 14 $\text{Na}_2[\text{EDTA-2H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (図 2,14 の化合物との同一の結晶形) の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.733 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.903 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.852 \text{ \AA}, 2.887 \text{ \AA}$) (Font-Bardia et al. 1993) [21].

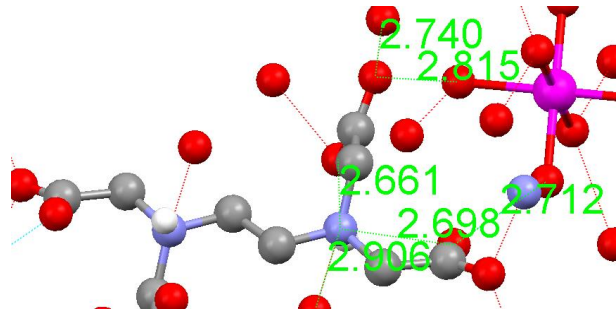


図 17 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{EDTA-2H}]$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.661 \text{ \AA}, 2.698 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.906 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.712 \text{ \AA}, 2.740 \text{ \AA}, 2.815 \text{ \AA}$) (Ma & Niu 2003) [24].

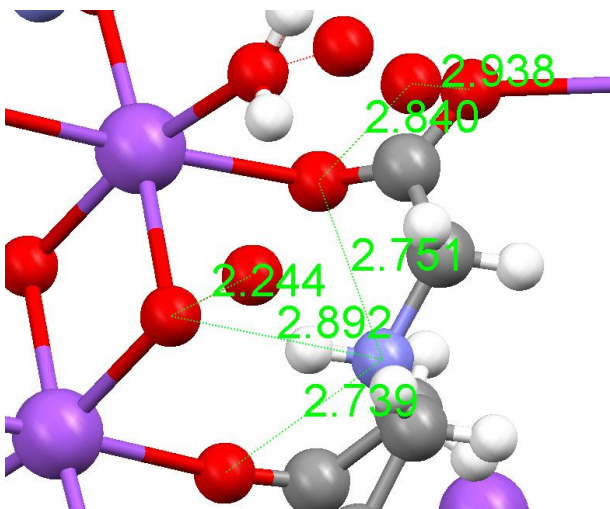


図 15 $\text{Na}_2[\text{EDTA-2H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (図 2,13 の化合物との同一の結晶形) の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.739 \text{ \AA}, 2.751 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.892 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.840 \text{ \AA}, 2.938 \text{ \AA}$) (Fronczek 2014) [22].

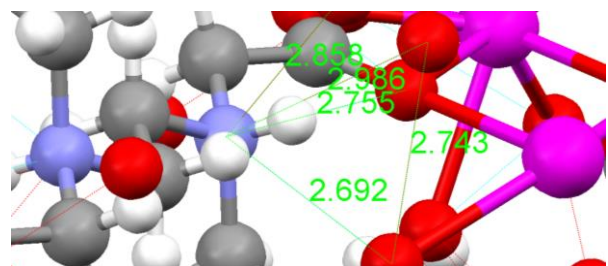
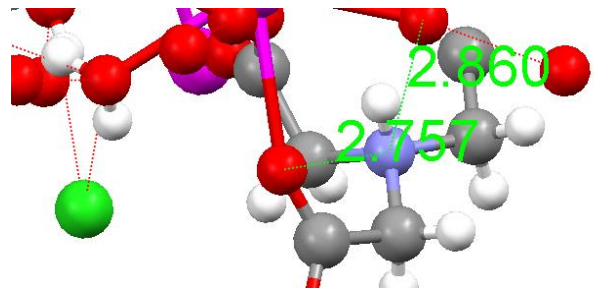


図 18 上) $\text{Sr}_2[\text{EDTA-2H}]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.757 \text{ \AA}, 2.780 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.860 \text{ \AA}$) ; 下) $\text{Sr}_2[\text{EDTA-2H}](\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.692 \text{ \AA}, 2.755 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.858 \text{ \AA}, 2.986 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.743 \text{ \AA}$) (Polyakova et al. 2009) [25].

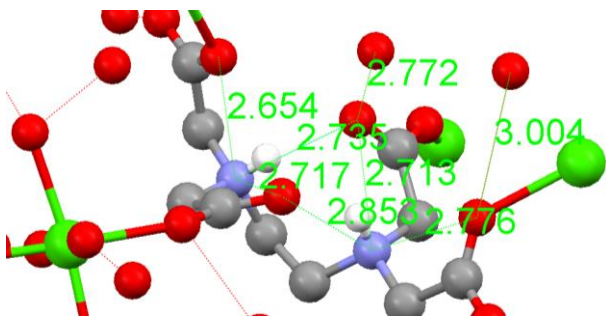


図 19 $\text{Ca}[\text{EDTA-2H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.654 \text{ \AA}, 2.713 \text{ \AA}, 2.717 \text{ \AA}, 2.735 \text{ \AA}, 2.776 \text{ \AA}, 2.853 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{O-O}} = 2.772 \text{ \AA}, 3.004 \text{ \AA}$) (Zabel et al. 2009) [26].

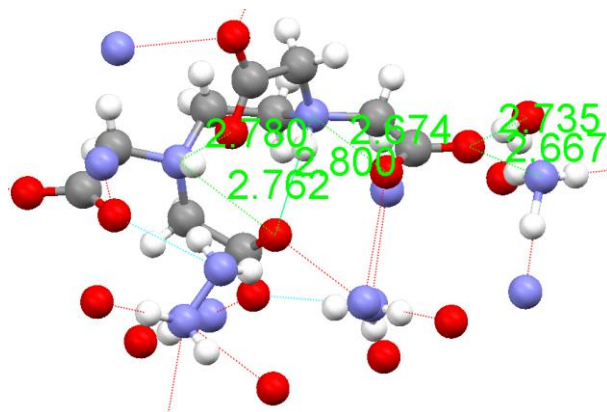


図 22 $(\text{NH}_4)(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{EDTA-2H}](\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.674 \text{ \AA}, 2.727 \text{ \AA}, 2.728 \text{ \AA}, 2.762 \text{ \AA}, 2.780 \text{ \AA}, 2.800 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.667 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.735 \text{ \AA}$) (Sivasankar & Sonia 2016) [29].

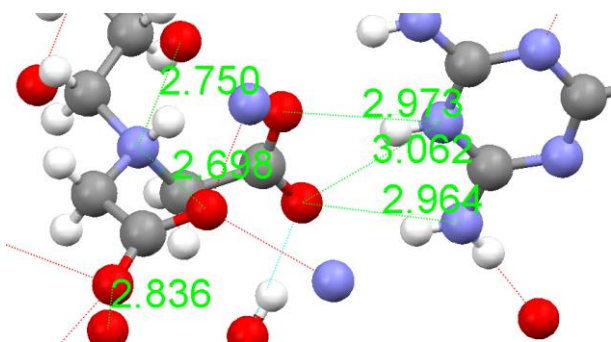


図 20 $(\text{HC}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3)_2[\text{EDTA-2H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.698 \text{ \AA}, 2.737 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.750 \text{ \AA}, 2.964 \text{ \AA}, 2.973 \text{ \AA}, 3.062 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.836 \text{ \AA}$) (Vella-Zarb et al. 2014) [27].

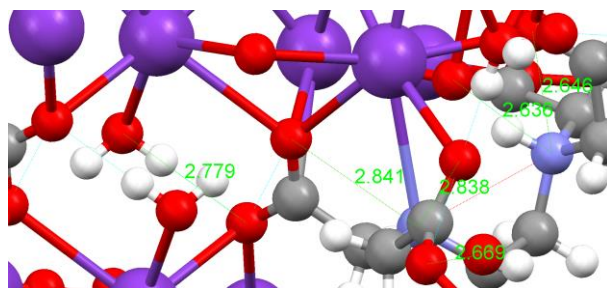


図 23 $[\text{K}_3(\text{EDTA-3H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.636 \text{ \AA}, 2.646 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.838 \text{ \AA}, 2.841 \text{ \AA}, d_{\text{O-O}} = 2.669 \text{ \AA}, 2.779 \text{ \AA}$) (Krawczyk & Lis 2011) [17].

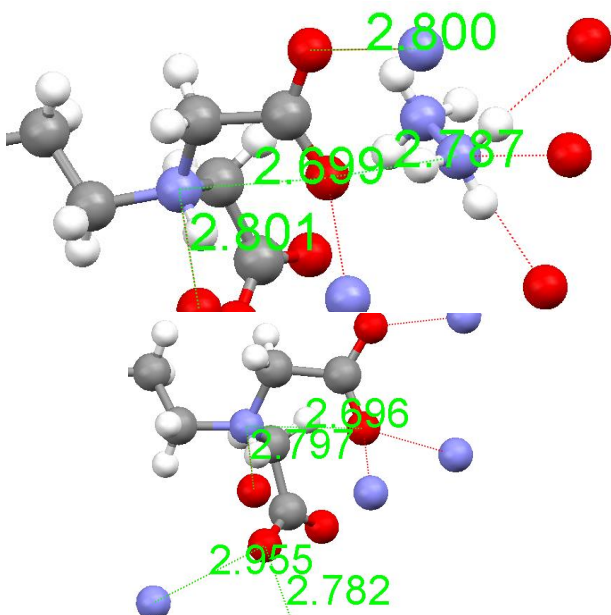


図 21 上) $\text{N}_2\text{H}_6[\text{EDTA-2H}]$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.699 \text{ \AA}, 2.710 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.780 \text{ \AA}, 2.800 \text{ \AA}, 2.801 \text{ \AA}$) ; 下) $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{EDTA-2H}]$ の分子内水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.696 \text{ \AA}, 2.705 \text{ \AA}$) と分子間水素結合 ($d_{\text{N-O}} = 2.782 \text{ \AA}, 2.797 \text{ \AA}, 2.955 \text{ \AA}$) (Ragul et al. 2015) [28].

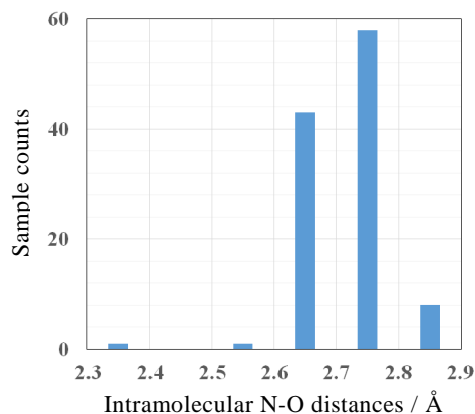


図 24 EDTA およびその塩における分子内窒素原子-酸素原子間距離の分布.

金属キレートでも RTP 発光性が確認されることになる。なお、EDTA-アルカリ土類

金属キレートについては既報(野口 2022) [32]および準備中の研究報告(野口 2023a) [33]にまとめており、同じ金属中心を有するキレートであっても異なる配位構造の場合があることがわかっている。また、ほかに結晶構造が報告されている EDTA キレートとして、ア

ルカリ金属 (野口 2022a) [34], 土類金属 (野口 2022b) [35], 14 族半金属 (野口 2023b) [36], 15 族金属 (野口 2023a) [33], 後期第一系列遷移金属 (野口 2023c) [37], 前期第一系列遷移金属, EDTA-第二・第三系列主遷移金属 (野口 2023d) [38]の結晶構造を調査し, 発表準備中である. これらの EDTA 金属キレート of RTP 発光性の有無と水素結合距離の関係などの調査が, 将来にわたる興味深い研究テーマとなるかもしれない.

付録

EDTA (双性イオン) の単結晶 X 線結晶構造解析は R 因子がない不完全な形式ではあるが Lu & Shao (1962) が報告している [11]. しかし本論文の書誌情報は「L.Y.Tsein, S.M.Chen, *Scientia Sinica*, 1962, 9, 496」と CCDC にあり, 人名, 巻数および頁数が不正確なもので登録されてしまっている. なお, Ladd & Povey (1973) [13]は Lu & Shao (1962) [11]を引用しているが, 「Lu, Y.& Shao, M. (1962) *Sci. Sin.*, II, 469.」としており, 巻数が正しくない. 以前, 筆者は EDTA の化学構造に関する総説論文 (野口 2021) [39]にて Lu & Shao (1962) [11]を引用しようとし, 当時は書誌情報に疑問があったため, 間接的な形でしか引用できなかった. 本稿を執筆するにあたり, 該当論文の複写を取り寄せることで, 正しい書誌情報が判明したため, 今回ここに付言するものである.

引用文献

- [1] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, 1998, Vol. 395, No. 6698, pp. 151–154.
- [2] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, Vol. 75, No. 1, pp. 4–6.
- [3] S. Hirata, Recent advances in materials with room-temperature phosphorescence: Photophysics for triplet exciton stabilization, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, Vol. 5, No. 17, p. 1700116 (50 pp.).
- [4] H. Zheng, Y. Wang, P. Cao, P. Wu, Color-tunable ultralong room temperature phosphorescence from EDTA, *Chem. Commun.*, 2021, Vol. 57, No. 29, pp. 3575–3578.
- [5] J. J. Stezowski, J. L. Hoard, Heavy metal ionophores: Correlations among structural parameters of complexed nonpeptide polyamino acids, *Isr. J. Chem.*, 1984, Vol. 24, No. 4, pp. 323–334.
- [6] J. Wang, P. Hu, B. Liu, X. Jin, Y. Kong, J. Gao, Wang, B. Wang, R. Xu, X. Zhang, Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands, *J. Coord. Chem.*, Vol. 63, No. 13, pp. 2193–2222.
- [7] V. E. Mistryukov, Yu. N. Mikhailov, A. V. Sergeev, M. G. Zhuravlov, R. N. Schelokov, A. P. Chernov, V. A. Fodorov, M. N. Brekhovskikh, 2-charge cation of ethylenediammoniumtetraacetic acid in the crystal-structure of $H_6EDTACl_2 \cdot 3H_2O$, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1987, Vol. 295, pp. 1390–1393.
- [8] G. N. Kaluderović, S. Gómez-Ruiz, H. Schmidt, D. Steinborn, A monoclinic form of *N,N,N',N'*-tetrakis-(carboxymethyl)ethylenediammonium dichloride trihydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E*, 2007, Vol. 63, No. 8, p. o3491.
- [9] L. M. Shkol'nikova, S. S. Sotman, A. L. Poznyak, Crystal and molecular structure of diprotonated ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid sulfate monohydrate, *Crystallogr. Rep.*, 1993, Vol. 38, No. 1, pp. 40–43.
- [10] L. M. Shkol'nikova, K. D. Suyarov, A. V. Gasparyan, A. L. Poznyak, V. E. Zavodnik, N. M. Dyatlova, An X-ray diffraction structural investigation of organic complexone ligands. XVI. Crystal and molecular structure of the dihydro-chloride salts of ethylenediamine-*N,N'*-di-3-propionic and ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetra-3-propionic acids and the monohydrobromide salt of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid monohydrate, *J. Struct. Chem.*, 1989, Vol. 30, No. 6, pp. 944–956.
- [11] Y.-C. Lu, M.-C. Shao, Determination of the crystal structure of ethylenediamine tetra-acetic acid, *Sci. Sinica*, 1962, Vol. 11, No.4, pp. 469–476. [In Russia.]
- [12] M. Cotrait, La structure cristalline de l'acide éthylène-diamine tétratétra-acétique, EDTA, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1972, Vol. 28, No.3, pp.781–785.
- [13] M. F. C. Ladd, D. C. Povey, Crystallographic and spectroscopic studies on ethylenediaminetetraacetic acid (edta) I. Crystal and molecular structure of β -edta, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1973, Vol. 3, No. 1, pp. 15–23.
- [14] M. F. C. Ladd, D. C. Povey, B. C. Stace, Crystallographic and spectroscopic studies on ethylenediaminetetraacetic acid (edta) III. Crystal and molecular

- structure of α -edta and infrared studies on α - and β -edta, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1974, Vol. 4, No. 5, pp. 313–325.
- [15] H.-X. Xiao, C.-L. Teng, Q. Cai, S.-Q. Sun, T.-J. Cai, Q. Deng, A novel Ni/Na – Containing inorganic-organic hybrid supramolecule based on polyoxometalate and EDTA with ultraviolet-visible light photochromism, *Solid State Sci.*, 2016, Vol. 58, pp. 122–128.
- [16] M. Cotrait, Structure d'un sel de potassium de l'acide éthylènediamine tétraacétique, *C. R. Acad. Sci. Paris Série C*, 1969, Vol. 268, pp. 1848–1851.
- [17] M. K. Krawczyk, T. Lis, New coordination modes in potassium edta salts: $K_2[H_2edta] \cdot 2H_2O$, $K_3[Hedta] \cdot 2H_2O$ and $K_4[edta] \cdot 3.92H_2O$, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2011, Vol. 67, No. 7, pp. m266–m274.
- [18] R. Meier, W. Massa, CCDC 1968403: Experimental crystal structure determination, *CSD Commun.*, 2019.
- [19] M. Cotrait, Structure cristalline d'un sel birubidique de l'EDTA, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1970, Vol. 26, No. 8, pp. 1152–1161.
- [20] M. O. Julian, V. W. Day, J. L. Hoard, Structure of hexaaquamagnesium dihydrogenethylenediaminetetraacetate, $Mg(OH)_2 \cdot H_2EDTA$. Stereochemistry of the uncomplexed H_2EDTA^{2-} ion, *Inorg. Chem.*, 1973, Vol. 12, No. 8, pp. 1754–1757.
- [21] M. Font-Bardia, X. Solans, M. Font-Altaba, Sodium ion complexes with ethylenediaminetetraacetic acid, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 1993, Vol. 49, No. 8, pp. 1452–1456.
- [22] F. R. Fronczek, CCDC 1020814: Experimental crystal structure determination, *CSD Commun.*, 2014.
- [23] I. Císařová, J. Podlahová, J. Podlaha, Crystal structure of the adduct hexahydroxotelluric acid-disodium ethylenediaminetetraacetate-water (1/1/2), *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1995, Vol. 60, No. 5, pp. 820–828.
- [24] H.-j. Ma, D.-z. Niu, Synthesis and crystal structure of hexaaquamanganese dihydrogenethylenediaminetetraacetate, *J. Xuzhou Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2003, Vol. 21, No. 2, pp. 29–32.
- [25] I. N. Polyakova, A. L. Poznyak, V. S. Sergienko, Crystal and molecular structure of $Sr_2(Edta) \cdot 5H_2O$, $Sr_2(H_2Edta)(HCO_3)_2 \cdot 4H_2O$, and $Sr_2(H_2Edta)Cl_2 \cdot 5H_2O$ strontium ethylenediaminetetraacetates, *Crystallogr. Rep.*, 2009, Vol. 54, No. 2, pp. 236–241.
- [26] M. A. Zabel, A. L. Poznyak, V. I. Pawlowski, Crystal structure of calcium dihydroethylenediaminetetraacetate(2-) dihydrate $Ca(H_2Edta) \cdot 2H_2O$, *J. Struct. Chem.*, 2006, Vol. 47, No. 3, pp. 581–584.
- [27] L. Vella-Zarb, D. Braga, A. G. Orpen, U. Baisch, The influence of hydrogen bonding on the planar arrangement of melamine in crystal structures of its solvates, cocrystals and salts, *CrystEngComm*, 2014, Vol. 16, No. 35, pp. 8147–8159.
- [28] R. Ragul, L. Vikram, B. N. Sivasankar, Preparation, characterization, thermal degradation, and crystal structures of hydrazinium and ammonium salts of ethylenediaminetetraacetic acid and seven coordinated $N_2H_5[Cd(Hedta)(H_2O)] \cdot H_2O$, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, 2015, Vol. 45, No. 7, pp. 1069–1079.
- [29] B. N. Sivasankar, C. Sonia, Structural and insilico studies on hydrazinium and ammonium salts of ethylenediaminetetraacetic acid and 1,2-trans cyclohexanediaminetetraacetic acid, *World J. Pharm. Res.*, 2016, Vol. 5, No. 1, pp. 796–809.
- [30] G. D. Christian, P. K. Dasgupta, K. A. Schug, *Analytical Chemistry, 7th Edition*, 2013, 848 pp., Wiley.
- [31] 坪井正道, 水素結合(<特集>化学の基本概念), 化学と教育, 1994, Vol. 42, No. 5, pp. 322–325.
- [32] 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, 2022, Vol. 36, No. 6, pp. 59–64.
- [33] 野口大介, 高周期 15 族元素(アンチモンおよびビスマス) -EDTA の構造, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, 2023a, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [34] 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, *ibid*, 2022a, Vol. 52, No. 99, pp. 22–29.
- [35] 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), *ibid*, 2022b, Vol. 52, No. 99, pp. 30–37.
- [36] 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—, *ibid*, 2023b, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [37] 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, *ibid*, 2023c, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [38] 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?, *ibid*, 2023d, Vol. 53, No. 100 (準備中).
- [39] 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, 2021, Vol. 28, No. 1, pp. 27–36.