

# エチレンジアミン四酢酸バナジウム (V-EDTA) の 大学入学共通テスト科目「化学」への出題：その配位構造を巡って

Appearance of Vanadium Ethylenediaminetetraacetate (V-EDTA) in the Subject of 'Chemistry' of  
Common Test for University Admissions: Reference to Its Coordination Structures

野口 大介 (Daisuke Noguchi)  
長崎大学 (Nagasaki University)

大学入学共通テスト「化学」で出題されたエチレンジアミン四酢酸オキシドバナジウム (VO-EDTA) に関連し、それらの配位構造を先行研究の結晶構造データに基づいて検討した。EDTA錯体は一般に6配位とされるが、V-EDTAでは配位数(6-7)や配位座数(四-六座)に多様性が見られた。こうした結晶構造データの活用は、将来的にSTEM教育や探究学習の開発に有益であり、物質の視覚的な理解を深める一助とする可能性も検討される必要があるだろう。

キーワード：教材研究, キレート, 高校化学, 錯イオン, 遷移元素

## 1. はじめに

令和7年1月に行われた大学入学共通テストでは、オキシドバナジウムイオンVO<sup>2+</sup>とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)が適切な条件下において1:1の物質量の比で反応した化合物(VO-EDTA)を生成させることで、重油の燃焼灰に含まれるバナジウムVの量を求める問いが出題された。EDTAの4個の陰イオンは六座配位子で、かつその錯イオン(キレート)における中心金属イオンの配位数は6として学ばれることが一般的である(図1左)。VO-EDTA中のバナジウムイオンの配位構造には言及がなかったが、EDTAアニオンの配位座数が六座であるとする、VO-EDTAとしては配位数7の構造が想定され(図1中央)、配位数が6であるとする、EDTAアニオンの配位座数は五座と考えられる(図1右)。では、実際の化合物では、どうなっているのだろうか？

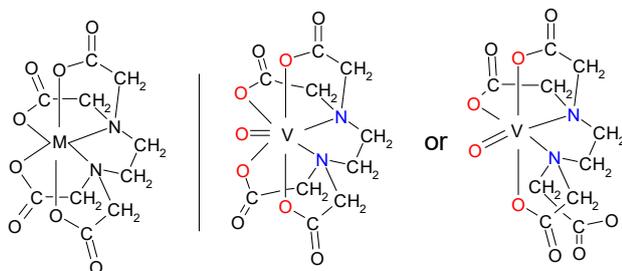


図1：左) 一般的に学ばれるEDTAキレート, 中央) 配位座数六のVO-EDTA, 右) 配位数6のVO-EDTA

## 2. 結果と考察

結晶構造データの活用は、化学の学習指導に有効であると期待されている(Noguchi, 2024a-b)。そこで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VO-EDTAおよびその類縁体を検索し、それらの化学式、配位数、配位座数を表1にまとめた。

表1：V-EDTAの配位数(CN)と配位座数(κ)

化学式	CN	κ
NH <sub>4</sub> [VVO <sub>2</sub> (EDTA-2H)]·3H <sub>2</sub> O	6	四
Na <sub>3</sub> [VVO <sub>2</sub> (EDTA-4H)]·4H <sub>2</sub> O	6	四
Na[VVO(EDTA-3H)]·4H <sub>2</sub> O	6	五
K[VVO(EDTA-3H)]·3H <sub>2</sub> O	6	五
Mg[VVO(EDTA-4H)]·9.5H <sub>2</sub> O	6	五
Mg[VVO(EDTA-4H)]·9H <sub>2</sub> O·0.5(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	6	五
Ba[VVO(EDTA-4H)]·6H <sub>2</sub> O	6	五
Cs <sub>2</sub> [VVO(EDTA-4H)]·2H <sub>2</sub> O	6	五
[VVO(phen) <sub>2</sub> ][VVO(EDTA-4H)]·11H <sub>2</sub> O	6	五
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [VVO(O <sub>2</sub> )(EDTA-3H)] <sub>2</sub>	7	四
K <sub>3</sub> [VVO(O <sub>2</sub> )(EDTA-3H)] <sub>2</sub> ·1.6H <sub>2</sub> O	7	四
[VVO(EDTA-3H)(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O	7	六
NH <sub>4</sub> [VVO(EDTA-4H)(H <sub>2</sub> O)]·2.5H <sub>2</sub> O	7	六
Na[VVO(EDTA-4H)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O	7	六

結晶構造既知のV-EDTAキレート (Vの酸化数は、+3から+5までである) の配位構造はいずれも、配位数6かつ六座配位の一般的な構造とは異なり、配位数には6に加えて7もあるほか、配位座数が四座から六座まであり、その種類は多様性に富むことが確認された。このうち、令和7年度大学入学共通テスト「化学」に出題されたVO-EDTAに最も近いと考えられる $\text{Na}[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{EDTA}-3\text{H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の一部を図2に示す。

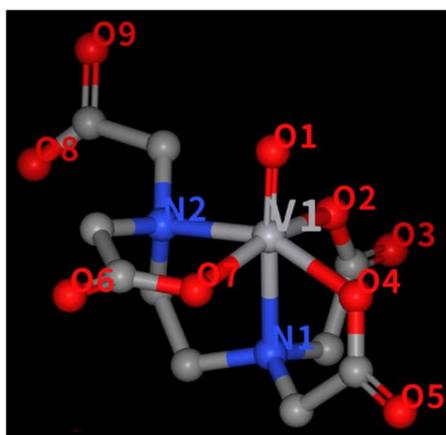


図2 VO-EDTA (Na, H, H<sub>2</sub>Oは非表示) の結晶構造 (Zhou & Li, 1987)

EDTAキレートの結晶構造に関する先行研究 (野口, 2022; 2023; 野口・永田, 2024) およびデータセット (Noguchi, 2025) を活用することで、EDTA錯イオンの不正確な化学構造が学校現場で指導してしまうリスクを避けるためのさらなる基礎研究や、STEM教育の新たな教材開発、および探究学習などへの応用が、今後とも期待される。

## 参考文献

- Antsyshkina, A. S., Sadikov, G. G., Sergienko, V. S., & Poznyak, A. L. (2007). The Crystal Structure of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{VO}(\text{edta})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . *Russ. J. Inorg. Chem.*, 52(4), 510–517.
- Filin, G. I., & Markin, V. N. (1977). Crystal and Molecular Structures of  $\text{BaVOC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Vestn. Lenin. Univ. Fiz. Khim.*, 22(4), 141–143.
- Hanzl, L., Vinklár, J., Litecká, M., Rebei, M., Beneš, H., Eisner, A., Mikysek, T., Krejčová, A., & Honzík, J. (2024). Vanadium-Containing Ionic Liquids Derived from Complexes of

Modified Edta as Catalysts of Epoxy-Anhydride Ring-Opening Copolymerization. *Inorg. Chem.*, 63(36), 16631–16644.

- Lapshin, A. E., Smolin, Yu. I., Shepelev, Yu. F., Schwendt, P., & Depesheva, D. (1992). Crystal Structures of  $(\text{NH}_4)_3\{\text{VO}(\text{O}_2)\text{EDTAH}\}_2$  and  $\text{K}_3\{\{\text{VO}(\text{O}_2)\text{EDTAH}\}_2\}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=1.6$ ). *Sov. Phys. Crystallogr.*, 37(6), 764–768.
- Marsh, R. E. (1997). The Perils of *Cc* Revisited. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 53(2), 317–322.
- Miyoshi, K., Wang, J., & Mizuta, T. (1995). An X-Ray Crystallographic Study on the Molecular Structures of Seven-Coordinate (Ethylenediamine-*N,N,N*-Triacetato-*N*-Acetic Acid)(Aqua)-Titanium(III) and -Vanadium(III),  $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H-edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{V}^{\text{III}}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chim. Acta*, 228(2), 165–172.
- Nesterova, Ya. M., Anan'eva, N. N., Polynova, T. N., Porai-Koshits, M. A., & Pechurova, N. I. (1977). Crystal Structure of Barium Vanadyl Ethylenediaminetetraacetate Hexahydrate. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 237(2), 350–351.
- 野口大介 (2022). マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属-EDTA錯体の配位数と配位座数, 日本科学教育学会研究会研究報告, 36(6), 59–64.
- Noguchi, D. (2022). Analysis of Specialties of Crystal Structure for Non-Chelate Conformations of Ethylene-Diaminetetraacetic Acid and Its Salts with Alkali and Alkaline Earth Metals. *Ukr. Chem. J.*, 88(10), 55–69.
- 野口大介 (2023). 亜鉛-エチレンジアミン四酢酸キレート (Zn-EDTA) の多様な配位構造—高大接続を意識した化学教材として—, 日本理科教育学会九州支部大会発表論文集, 49, 63–66.
- 野口大介・永田芳弘 (2024). エチレンジアミン四酢酸キレートの立体化学—教材における望ましい記載の在り方—, 日本理科教育学会九州支部大会発表論文集, 50, 65–68.
- Noguchi, D. (2024a). Methyl Orange: A Brief Note on Its Structural Changes. *Int. Res. J. Sci. Technol. Educ. Manag.*, 4(2), 50–57.
- Noguchi, D. (2024b). Preliminary Design of

- Learning Material on Kolbe-Schmitt Reaction Mechanism Visualized by Crystal Data. *African Journal of Chemical Education*, 14(3), 54–64.
- Noguchi, D. (2025). EDTA Chelates from Lithium to Uranium Surveyed by Deposited Data of Crystal Structures. *ChemRxiv*.
- Scheidt, W. R., Collins, D. M., & Hoard, J. L. (1971). Stereochemistry of Dioxovanadium(V) Complexes. II. Crystal and Molecular Structures of Ammonium (Dihydrogen Ethylenediaminetetraacetato)dioxovanadate(V) Trihydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(16), 3873–3877.
- Scheidt, W. R., Countryman, R., & Hoard, J. L. (1971). Stereochemistry of Dioxovanadium(V) Complexes. III. Crystal and Molecular Structures of Trisodium (Ethylenediaminetetraacetato)dioxovanadate(V) Tetrahydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(16), 3878–3882.
- Shimoi, M., Saito, Y., & Ogino, H. (1989). Syntheses of  $M[V(edta)(H_2O)] \cdot nH_2O$  ( $M = Na, K, NH_4$ ) and X-ray Crystal Structure of  $Na[V(edta)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ . *Chem. Lett.*, 18(9), 1675–1678.
- Shimoi, M., Saito, Y., & Ogino, H. (1991). Syntheses and Crystal Structures of Seven-Coordinate (Ethylenediamine-*N,N,N,N*-Tetraacetato)aquavanadate(III) Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64(9), 2629–2634.
- Zhang, R.-H., Lu, L.-P., Li, M.-X., & Zhu, M.-L. (2008). Poly[ $\mu$ -Aqua-Diaqua-( $\mu_3$ -*N*-Carboxymethylethylenediamine-*N,N,N*-Triacetato)oxidopotassium(I)vanadium(IV)]. *Acta Crystallogr. Sect. E*, 64(7), m897.
- Zhou, K., & Li, X. (1987). Synthesis and Crystal Structure of Sodium Ethylenediametetraacetatovanadyl(IV) Tetrahydrate  $Na[VO(C_{10}H_{13}N_2O_8)] \cdot 4H_2O$ . *Chin. J. Struct. Chem.*, 6(1), 14–16.
- Zhu, S.-S., Dong, X., & Zhou, Z.-H. (2019). Mixed Ligand Oxidovanadium(IV) Complexes: Synthesis, Spectral, Structural Characterization and Catalytic Degradations of Methyl Orange. *Inorg. Chim. Acta*, 486, 395–400.