

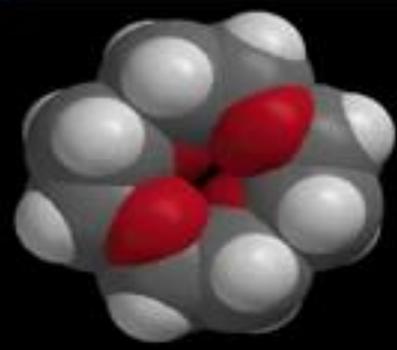
# 2019年 無機化学 第5回

1. Mg系制酸剤 print p.11-13 text p.112
2. 塩化マグネシウムの加水分解 print p.13

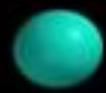
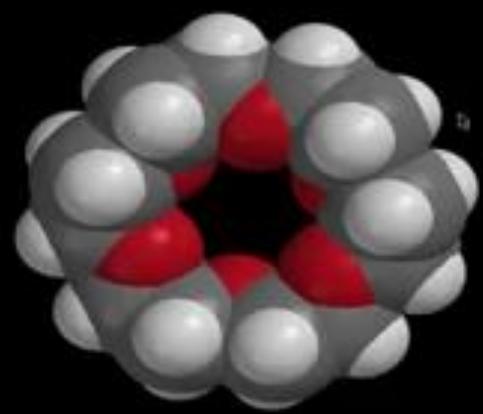
## 13族元素

3. Alを含む制酸剤 text p.114, 189 print p.14-15
4. 錯体とは print p.15 text p.155-160
5. 錯体の命名法の規則 配位子 print p.16  
text p.160-162

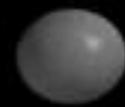
12-crown-4



18-crown-6



Lithium ion



Sodium ion



Potassium ion



0.00 x 10<sup>-12</sup> s

アルカリ金属	Li	Na	K
$\Delta_{\text{vap}}H$ (蒸発エンタルピー)	148 kJ/mol	99 kJ/mol	79 kJ/mol
イオン化エネルギー	520 kJ/mol	496 kJ/mol	419 kJ/mol
$M^+$ のイオン半径	76 pm	102 pm	138 pm



カチオンになるのに必要なエネルギー

酸素イオン	$O^{2-}$	$O_2^{2-}$	$O_2^-$
$\Delta_f H$ (生成エンタルピー)	904 kJ/mol	553 kJ/mol	-43 kJ/mol
イオン半径	140 pm	173 pm	158 pm



よりエネルギー必要

各々をイオン化するのに必要な energy

結晶格子を作って安定化するエネルギー

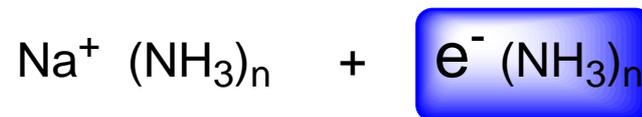
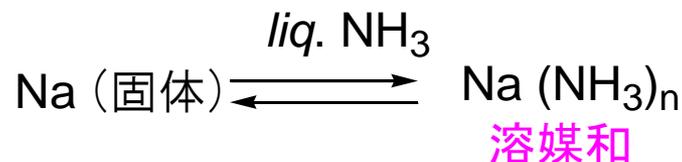
トータルのエネルギー利得

この値が小さいほど、安定化

Product	Energy required for the formation of			Lattice energy	$\Delta_r H$ (reaction)
	metal ions	oxygen ions	total		
Li <sub>2</sub> O	1336	904	2240	-2972	-732
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1336	553	1889	-2578	-689
2 LiO <sub>2</sub>	1336	-86	1250	-1829	-579
Na <sub>2</sub> O	1190	904	2094	-2653	-559
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1190	553	1743	-2335	-592
2 NaO <sub>2</sub>	1190	-86	1104	-1646	-542
K <sub>2</sub> O	996	904	1900	-2309	-409
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	996	553	1549	-2064	-515
2 KO <sub>2</sub>	996	-86	910	-1446	-536

# アルカリ金属

～有機化学への応用～



溶媒和

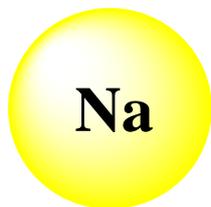


Naは液体アンモニア  
(bp -33°C)に溶けてかなり  
安定な深青色溶液となる

強い還元性を示す

1族, 2族  
共通の性質

**還元剤**として用いられる



反応性の差異をどう説明するか





溶媒和(solvation)された電子



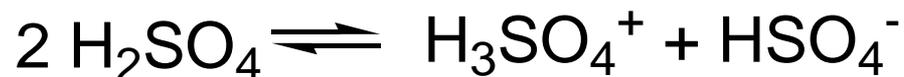
?水和(hydration)された電子?

# 自己イオン化(自己解離)

プロトン性溶媒 (protic solvent) は, プロトンを分子間で移動させて自己イオン化する.



$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$



$$[\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2.4 \times 10^{-4} \quad (25^\circ\text{C})$$



$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1.0 \times 10^{-32} \quad (-33^\circ\text{C})$$

# 胃腸薬

## 制酸剤

(主として胃酸の中和と  
胃粘膜の保護)

水酸化Mg

酸化Mg

炭酸Mg

炭酸水素Na

炭酸Ca

ヒドロタルサイト

メタケイ酸AlMg

水酸化Alゲル

## H<sub>2</sub>ブロッカー

(主として胃酸の分泌を抑制)



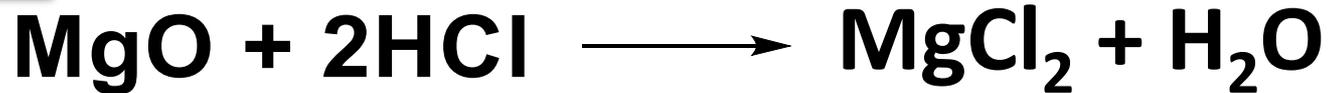
ファモチジン



ニザチジン

## 制酸剤

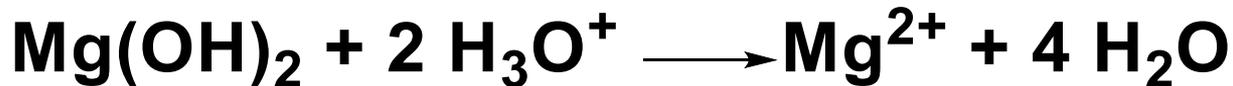
### MgO



水に溶けにくいので、 $\text{NaHCO}_3$ に比べて作用の発現は遅く、持続性である

### MgCO<sub>3</sub>

MgCO<sub>3</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>の混合水和物



### NaHCO<sub>3</sub>



即効性だが、持続性無し

胃痛・もたれ・むかつきに

キャベジン<sup>α</sup>

第2類医薬品



### 胃粘膜修復剤

○ **MMSC (メチルメチオニンスルホニウムクロリド)**

キャベツ汁中の抗潰瘍成分として見つかった成分です。荒れて弱った胃の粘膜を修復し、胃を正常な状態に整えます。

### 制酸剤

○ **炭酸水素ナトリウム** **即効性**

即効性の制酸作用があります。

○ **炭酸マグネシウム** **即効性**

非吸収性アルカリ剤に分類され、即効性の制酸作用をもちます。胃粘膜に対して、被覆的・保護的作用も示します。

○ **沈降炭酸カルシウム** **持続性**

持続性の制酸作用があります。

○ **ロートエキス3倍散**

胃酸やペプシンの分泌を抑えます。

即効性や持続性など性質の異なる制酸剤を組み合わせることで、より効果的に、速く、長く、胃に効く。

興和(株)ホームページより

<http://hc.kowa.co.jp/cabagin/>



## 成分・分量

《第一三共胃腸薬(錠剤)》は、淡灰褐色～淡褐色の素錠で、特異なおいと味があります。9錠中に次の成分を含有しています。

成分	分量 (9錠中)	はたらき
タカチアスターゼN1	150mg	広いpH域で働く消化酵素で、消化を助け、栄養の吸収をよくします
リパーゼAP12	60mg	脂肪消化酵素で、消化作用をあらわします
アカメガシワエキス	63mg (アカメガシワ として504mg)	胃腸の過度の緊張を抑えて、胃粘膜を保護し、胃の炎症を鎮めます
カンゾウ末	150mg	
ケイ酸アルミン酸マグネシウム	720mg	持続的な制酸作用を有し、かつ胃粘膜の炎症面を保護する働きもあります
合成ヒドロタルサイト	300mg	また、合成ヒドロタルサイトは速効性もかねそなえています
水酸化マグネシウム	600mg	速効的な制酸作用を有し、胸やけ、げっぷなどの過酸症状を改善します
ロートエキス	30mg	胃液の分泌を抑制し、胃痛を鎮めます

第一三共ヘルスケア(株)ホームページより

[https://www.daiichisankyo-hc.co.jp/products/details/ds\\_ichoyaku\\_tab/](https://www.daiichisankyo-hc.co.jp/products/details/ds_ichoyaku_tab/)

第2類医薬品



頭痛・発熱に胃にやさしくて速く効く

非ピリン系解熱鎮痛薬

セデス®ファースト

20錠, 40錠

### …… 成分・分量 ……

セデス・ファーストは、白色のフィルムコーティング錠で、1錠中に次の成分を含有しています。

成分	含量	はたらき
エテンザミド	200mg	熱を下げ、痛みをやわらげる
アセトアミノフェン	80mg	
無水カフェイン	40mg	痛みをおさえるはたらきを助けるほか、頭痛をやわらげる
酸化マグネシウム	50mg	胃への負担をやわらげる

添加物として 乳糖水和物、カルメロースカルシウム、ヒドロキシプロピルセルロース、酸化チタン、クロスカルメロースナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ヒプロメロース、クエン酸トリエチルを含有しています。

# 13族 アルミニウム (Al) ～制酸剤～

Print p.14

## アルミニウム含有制酸剤

乾燥水酸化アルミニウムゲル  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

合成ケイ酸アルミニウム  $\text{Al}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_3$

メタケイ酸アルミン酸マグネシウム  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

合成ヒドロタルサイト  $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ の合剤

ゲル状で胃内に分散し、中和作用を生じ、またゼラチン様被膜の形成により粘膜を保護する



アルミニウムカチオンの両性作用を利用

**amphoteric**



pH 3 - 5の間で緩衝作用がある → 制酸剤として理想的な性質



3錠(1回量)中

成分

	上層 (淡紫青色)	アズレンスルホン酸ナトリウム	2mg
		L-グルタミン	133mg
		炭酸水素ナトリウム	150mg
		合成ヒドロタルサイト	125mg
	中層 (淡褐色)	ロートエキス3倍散	30mg
		(ロートエキスとして)	10mg
		ジアスメンSS	20mg
		リパーゼAP6	20mg
	下層 (白色)	スクラルファート水和物	500mg
合成ヒドロタルサイト		75mg	
		(上層の合成ヒドロタルサイトとの合計量…200mg)	

添加物として、ヒドロキシプロピルセルロース、乳糖、マクロゴール、カルボキシメチルスターチNa、CMC、硬化油、ステアリン酸Ca、二酸化ケイ素、セルロース、バレイシヨデンブ、香料を含有します。

※本剤の青みがかかった色は有効成分(アズレンスルホン酸ナトリウム)の色です。服用に支障はありません。

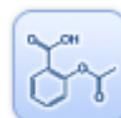
## 解熱鎮痛薬

### バファリンプラスS



第2類医薬品

つらい頭痛・熱に速く効いて、胃にもやさしい。



**すぐれた効き目**  
アセチルサリチル酸



**胃にやさしい**  
乾燥水酸化アルミニウムゲル



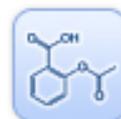
**速さの秘密**  
FASTab

### バファリンA



第2類医薬品

「痛み」「熱」など、さまざまな症状に悩む幅広い層の人に。



**すぐれた効き目**  
アセチルサリチル酸

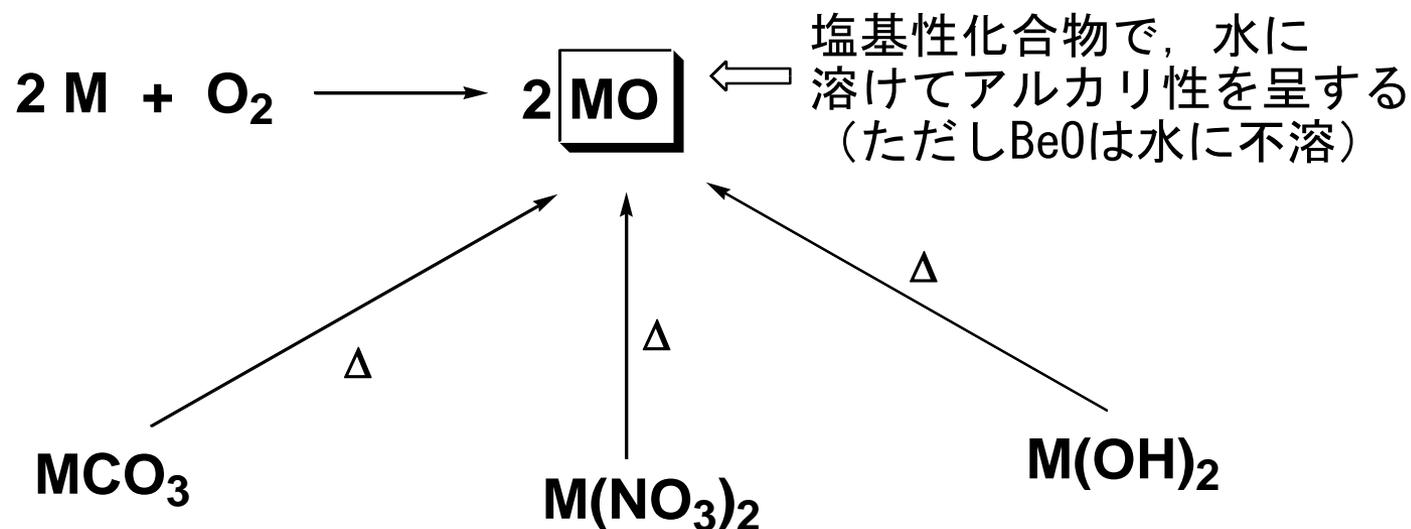


**胃にやさしい**  
ダイパツファーHT



**眠くならない**

## 第II族 ～酸化物MO～



塩基性:  $MgO < CaO < SrO < BaO$

制酸・緩下剤  
**重カマ「ヨシダ」**

日本薬局方  
**酸化マグネシウム**  
Magnesium Oxide

日本標準商品分類番号
872344
872355

承認番号	(61AM)1746
薬価収載	1961年1月
販売開始	1961年1月
再評価結果	1982年1月

貯法：気密容器、室温保存  
使用期限：ラベル等に記載

**【効能・効果】**

下記疾患における制酸作用と症状の改善

胃・十二指腸潰瘍、胃炎(急・慢性胃炎、薬剤性胃炎を含む)、上部消化管機能異常(神経性食思不振、いわゆる胃下垂症、胃酸過多症を含む)

便秘症

尿路尿酸カルシウム結石の発生子防

**【用法・用量】**

制酸剤として使用する場合

酸化マグネシウムとして、通常成人1日0.5～1.0gを数回に分割経口投与する。

緩下剤として使用する場合

酸化マグネシウムとして、通常成人1日2gを食前又は食後の3回に分割経口投与するか、又は就寝前に1回投与する。

尿路尿酸カルシウム結石の発生子防に使用する場合

酸化マグネシウムとして、通常成人1日0.2～0.6gを多量の水とともに経口投与する。

なお、いずれの場合も年齢、症状により適宜増減する。

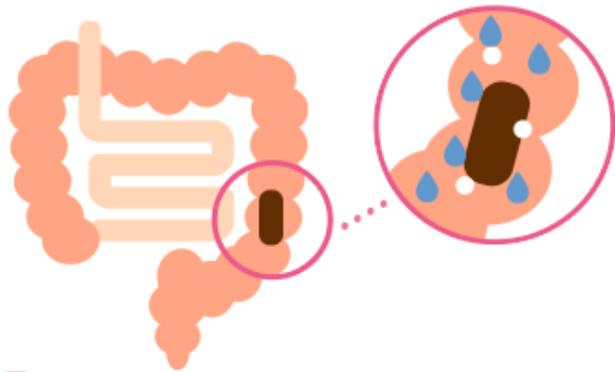


薬価：1.51円/g

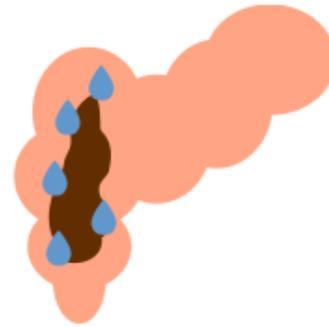


## 酸化マグネシウムが便秘に **E** 理由

酸化マグネシウムは、腸内の水分を集めて便を柔らかくし、スムーズな排便を促します。



**1** マグネシウムが腸管から水分を集める



**2** 集まった水分により便が柔らかくなる



**3** スムーズな排便を促す



or



# 下剤

浸透圧の差により, 水分吸収  
阻害による腸内水分量の増加



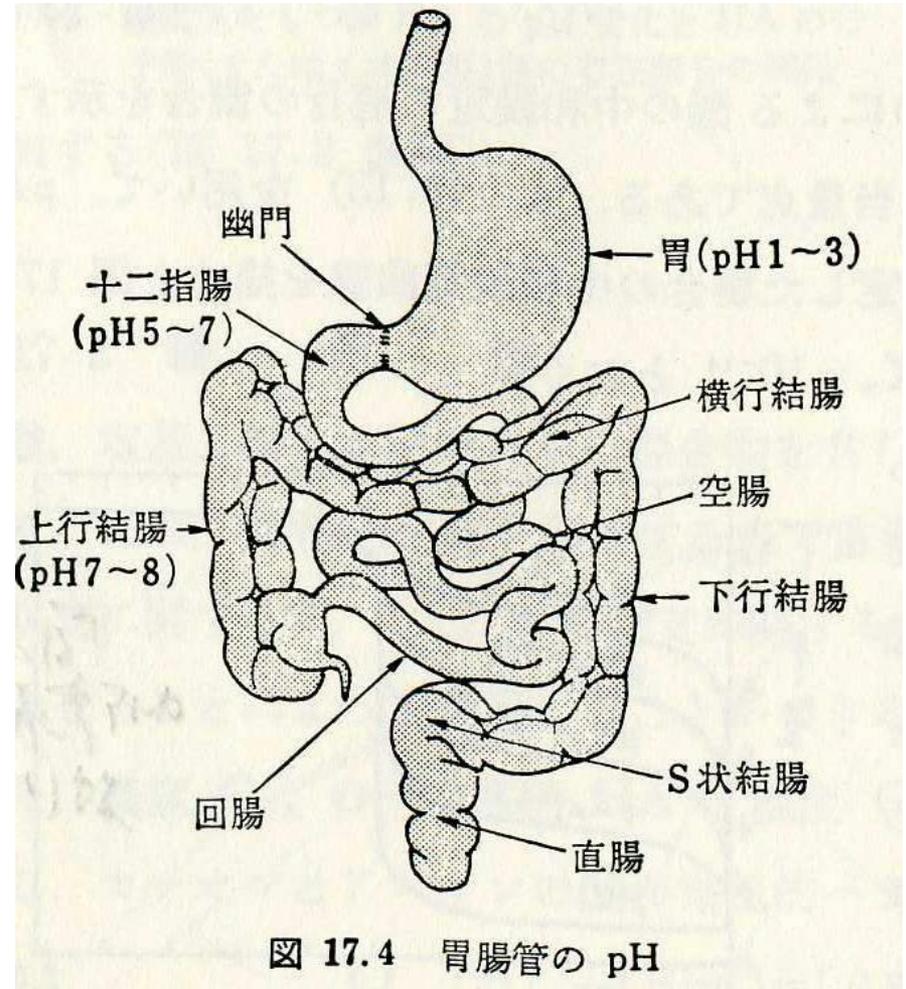
便の膨大・軟化



腸壁の伸展受容器刺激

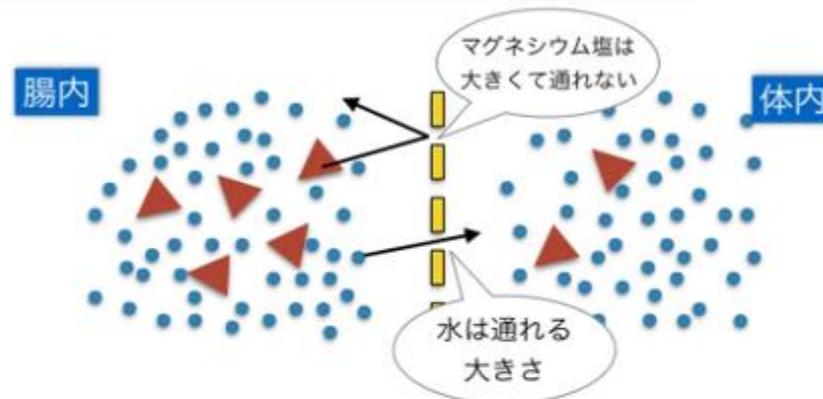


蠕動運動亢進

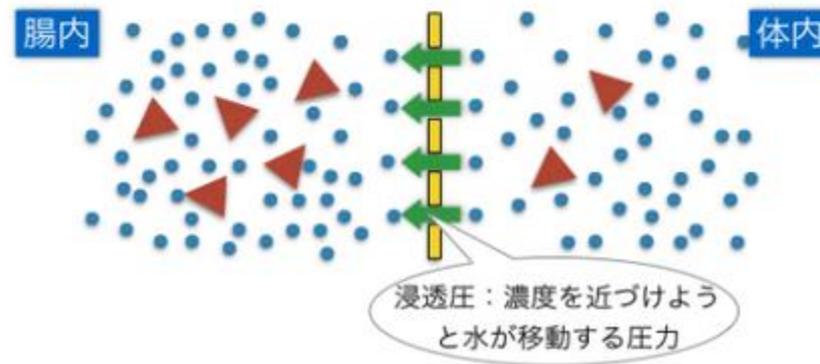


▲ マグネシウム塩    ● 水

①腸内のマグネシウム塩の濃度が高くなると・・・



②体内の水は腸管を通りぬけて、腸内・腸管の濃度を一定に保とうとする



<https://www.kusurinomadoguchi.com/column/articles/opmNU> 便秘薬の定番、酸化マグネシウムってどんな薬？  
より図を引用

制酸・緩下剤

# 酸化マグネシウム錠 250mg, 330mg「モチダ」

Magnesium Oxide Tab. 250mg, 330mg MOCHIDA



# 識別コード

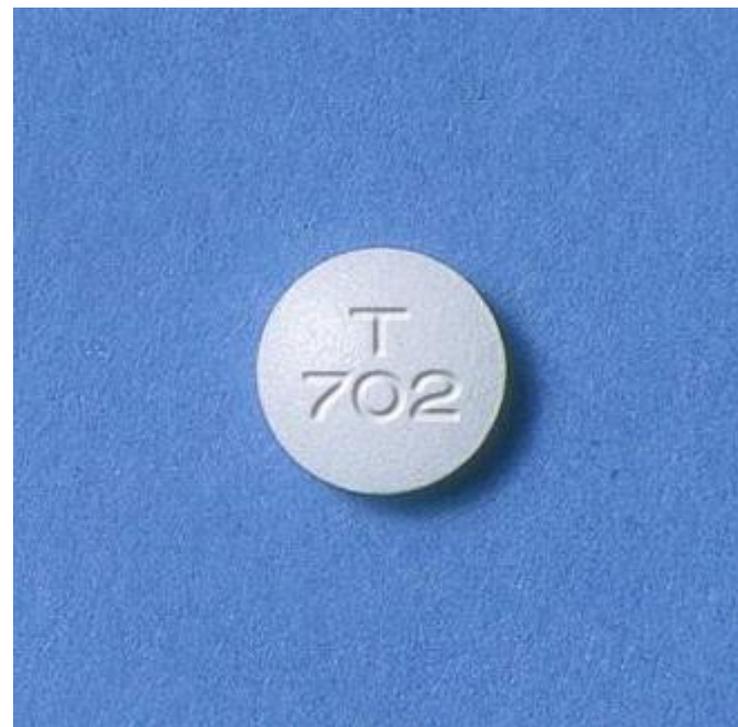
識別を目的として，錠剤，カプセル等に刻印又は印刷される文字又は絵文字

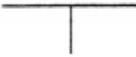


会社コード

製品コード

販売名	識別コード	剤形	外形・サイズ等		
			上面	下面	側面
リーマス錠100	T702	白色～淡黄白色のフィルムコーティング錠			
			直径 (mm)	厚み (mm)	重量 (mg)
			約8	約3.3	約206
			上面	下面	側面
リーマス錠200	T703	白色～淡黄白色のフィルムコーティング錠			
			直径 (mm)	厚み (mm)	重量 (mg)
			約9	約4.3	約295
			上面	下面	側面



<b>T</b>	
 注	アストラゼネカ株式会社
<b>T</b> 注	大正製薬株式会社
 注	武田テバファーマ株式会社

2018/04/01現在

制酸・緩下剤

酸化マグネシウム錠250mg「モチダ」

酸化マグネシウム錠330mg「モチダ」

Magnesium Oxide Tab. 250mg MOCHIDA

Magnesium Oxide Tab. 330mg MOCHIDA

(酸化マグネシウム・素錠)

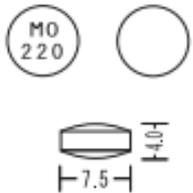
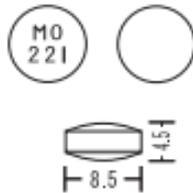
貯 法：室温保存

使用期限：直接容器及び外箱に表示

注 意：「取扱い上の注意」の項参照

	250mg	330mg
承認番号	21900AMX00318000	21900AMX00319000
薬価収載	2007年7月	2007年7月
販売開始	2007年8月	2007年8月

【組成・性状】

販売名	酸化マグネシウム錠 250mg「モチダ」	酸化マグネシウム錠 330mg「モチダ」
成分・含量	1錠中 日局 酸化マグネシウム 250mg	1錠中 日局 酸化マグネシウム 330mg
添加物	カルメロースカルシウム、クロスボビドン、軽質無水ケイ酸、ステアリン酸カルシウム、結晶セルロース	
色調・剤形	白色・素錠	
外形(mm)		
重量(mg)	300	400
識別コード	MO220	MO221

## 【効能・効果】

- 下記疾患における制酸作用と症状の改善  
胃・十二指腸潰瘍、胃炎（急・慢性胃炎、薬剤性胃炎を含む）、上部消化管機能異常（神経性食思不振、いわゆる胃下垂症、胃酸過多症を含む）
- 便秘症
- 尿路シュウ酸カルシウム結石の発生予防

## 【用法・用量】

- 制酸剤として使用する場合：  
酸化マグネシウムとして、通常成人1日0.5～1.0gを数回に分割経口投与する。
- 緩下剤として使用する場合：  
酸化マグネシウムとして、通常成人1日2gを食前又は食後の3回に分割経口投与するか、又は就寝前に1回投与する。
- 尿路シュウ酸カルシウム結石の発生予防に使用する場合：  
酸化マグネシウムとして、通常成人1日0.2～0.6gを多量の水とともに経口投与する。

## 【薬効薬理】

酸化マグネシウムは胃内における制酸作用と腸内における緩下作用を持つ。制酸作用の発現に際して、二酸化炭素を発生しないため刺激が少ない。酸化マグネシウム1gは0.1mol/L塩酸約500mLを中和できる。酸化マグネシウムは水に不溶性なので、炭酸水素ナトリウムに比較すると制酸性は遅効性で作用時間も長い。中和によって生じる塩化マグネシウムは二酸化炭素を吸収する。腸内では難吸収性の重炭酸塩又は炭酸塩となり、浸透圧維持のため、腸壁から水分を奪い腸管内容物を軟化することにより緩下作用をあらわす<sup>1)</sup>。

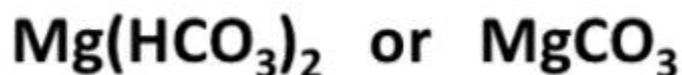
# 酸化マグネシウム



## 1. 制酸剤



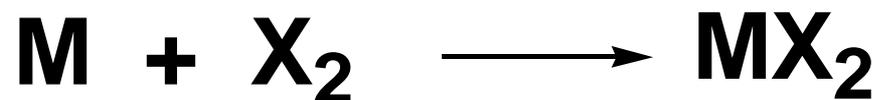
## 2. 緩下剤



## 3. 尿路シュウ酸カルシウム結石の発生予防薬



第II族 アルカリ土類金属  
～ハロゲンとの反応～



Mg, Caでは吸湿性であり、  
水和物を作る

Sr, Ba, Raでは無水物が  
安定

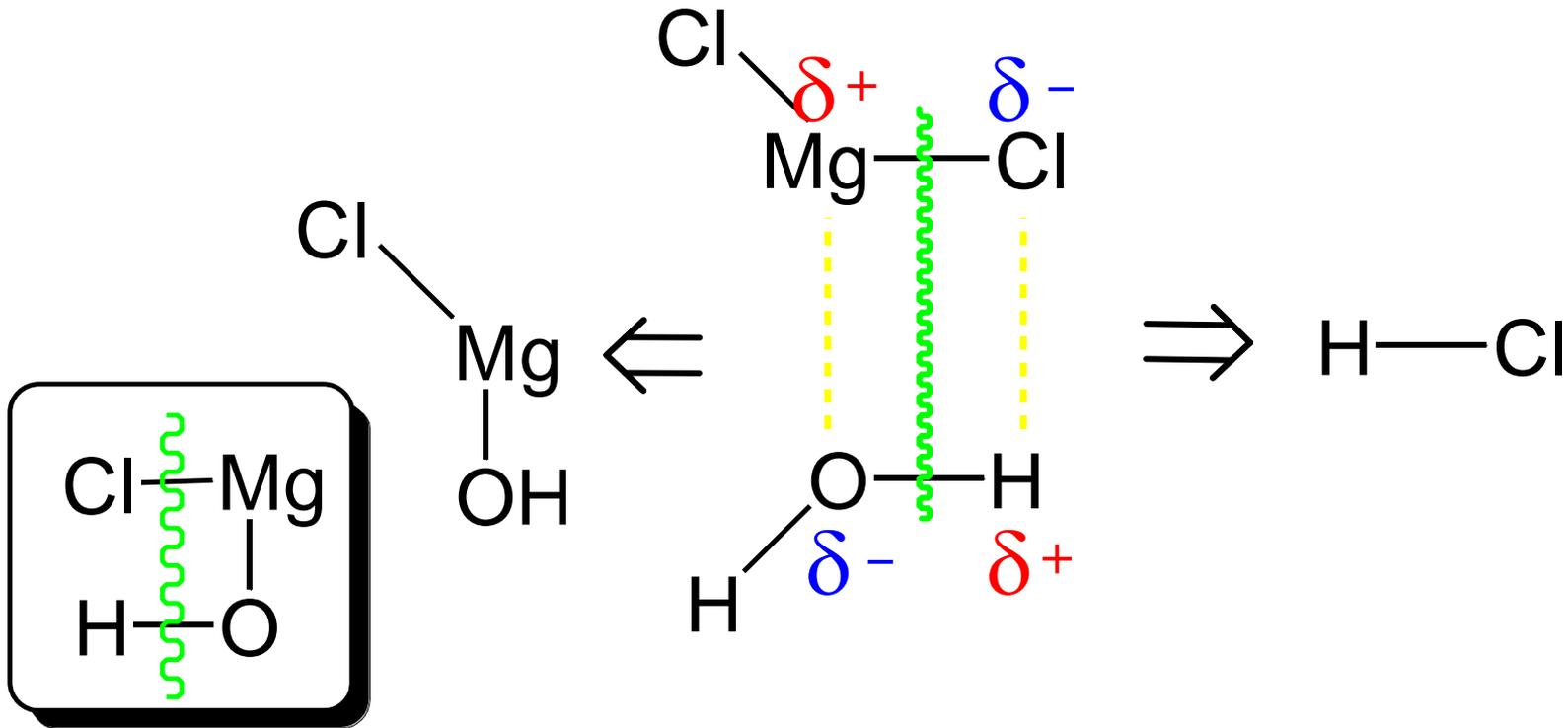


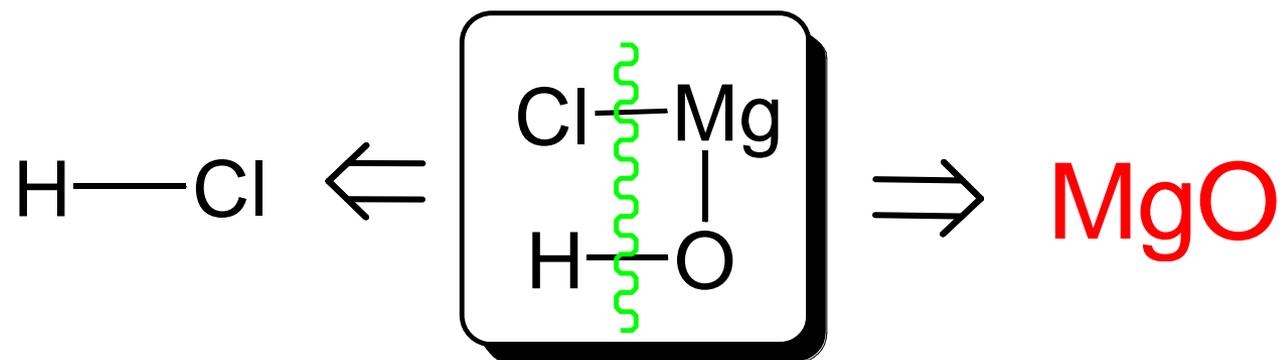
加熱しても  
無水塩にならない



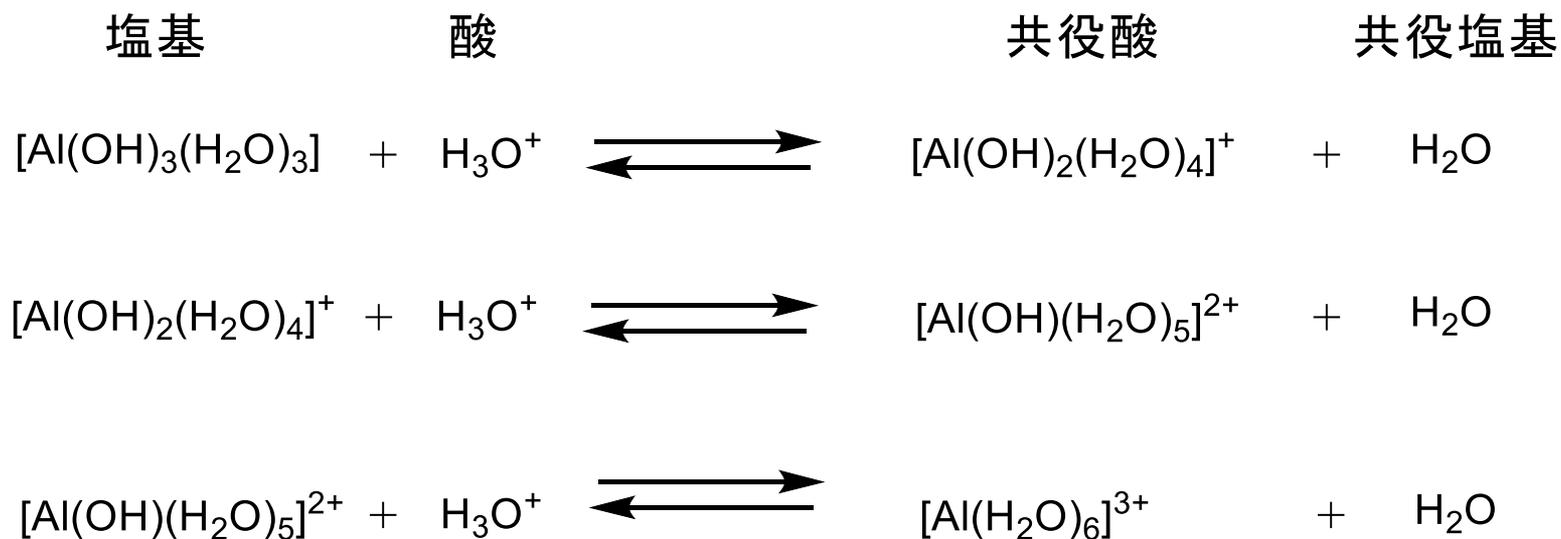
Print p.13

# 加水分解 (hydrolysis)





## 13族 アルミニウム (Al)



$$\text{pK}_a = 4.85$$

$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  triaquatrihydroxidoaluminum(III)  
水酸化アルミニウムゲル

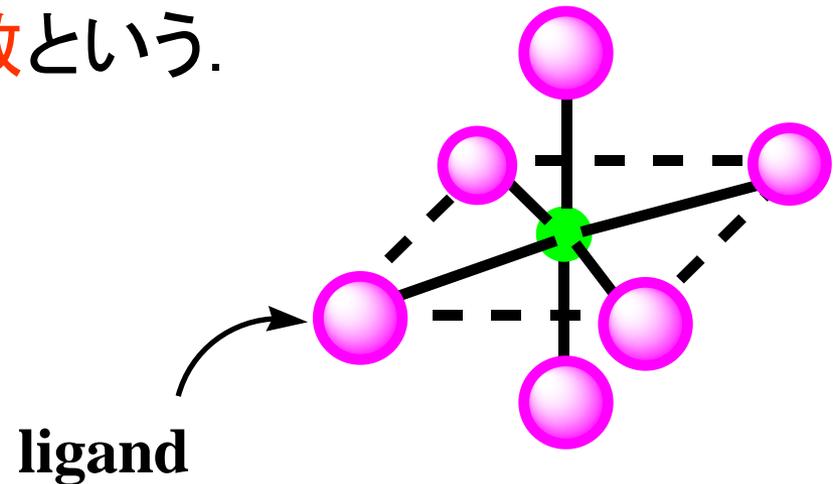
# 錯体

Print p.15

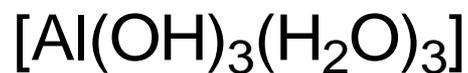
金属イオンは、自分自身の周りに陰イオンや中性分子を規則的に配列させる性質がある。

このような化合物群を錯体(complex)あるいは配位化合物(coordination compound)という。

周りの陰イオンや分子を配位子(ligand)という。  
Ligandの数を配位数という。



化学式



**metal**  
**(cation)**

**ligand**  
**(anion)**

**ligand**  
**(neutral)**

命名

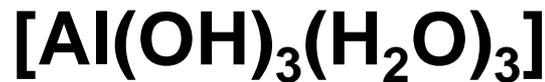
**ligand** **metal** ( )

triaquatrihydroxidoaluminum (III)

- 1 mono
- 2 di
- 3 tri
- 4 tetra
- 5 penta
- 6 hexa

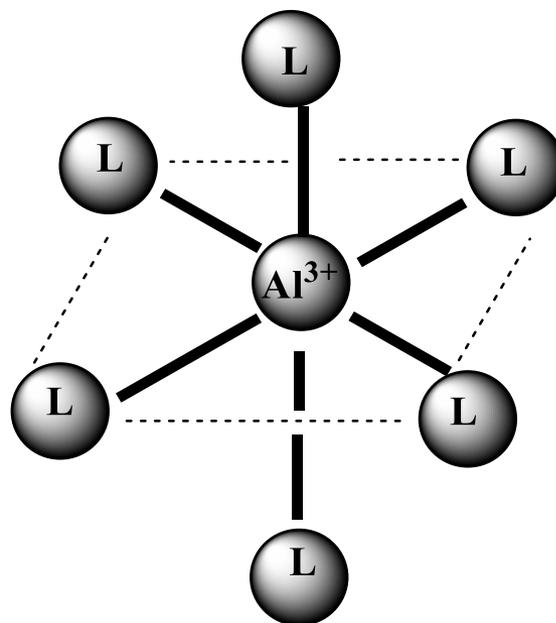
Al含有制酸剤

amphoteric  
両性



乾燥水酸化アルミニウムゲル

$Al^{3+}$ の錯体



metal ion

Lewis acid

Ligand { 電子対 } を供与

Lewis base

錯体

ligandが金属の周りに規則的に配列

complex  
coordination compound

ligandの数

配位数 coordination number

# 配位子(ligand)

(1) monodentate ligand(単座配位子) . . . . . 1つで〔1〕組の〔ローンペア〕を供与

陰イオン	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	H <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
	(fluorido)	(chlorido)	(bromide)	(iodo)	(hydrido)	(hydroxido)
	fluoro	chloro	bromo			
中性	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CO			
	(ammine)	(aqua)	(carbonyl)			

陰イオンの名前の語尾e→o  
 hydroxide → hydroxido  
 chloride → chlorido

(2) multidentate ligand(多座配位子)

i) bidentate ligand(二座配位子) . . . . . 1分子で〔2〕組の〔ローンペア〕を供与

	ethylenediamine (en)	bpy	dppe	gly	oxin
ドナー原子	(N, N)	(N, N)	(P, P)	(N, O)	(N, O)

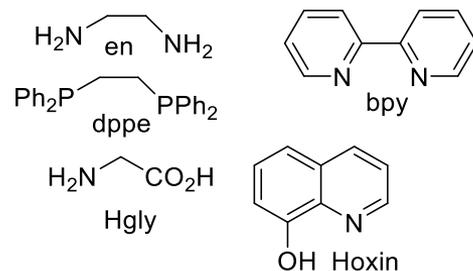
bidentate ligand の略号 : 配位子名

bpy: 2, 2'-bipyridine

dppe: 1, 2-bis(diphenylphosphino) ethane

gly: glycinate

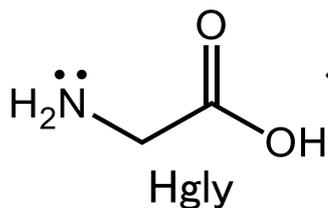
oxin: 8-hydroxyquinolinolato



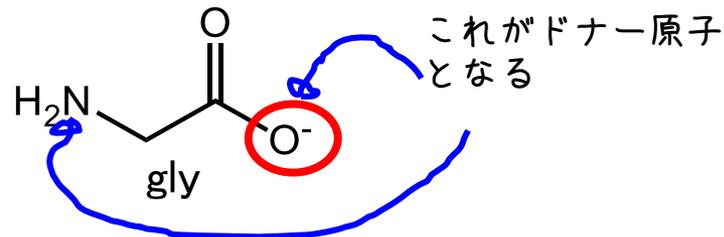
# 配位子(ligand)

注意！

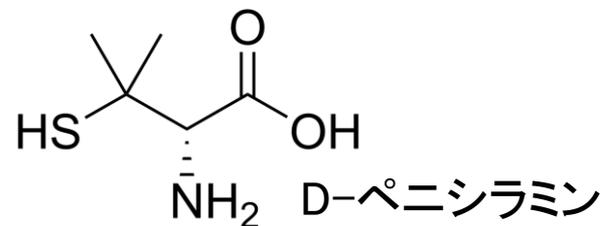
Hgly が ligandとなるのは、カルボキシ基が [陰イオン]の場合



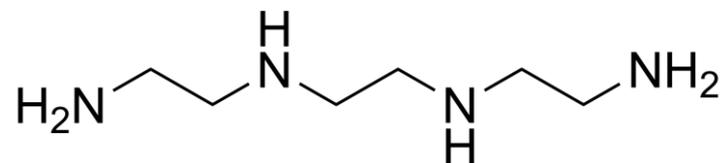
←このままでは  
無理



ii) tridentate ligand (三座配位子)  
D-ペニシラミン

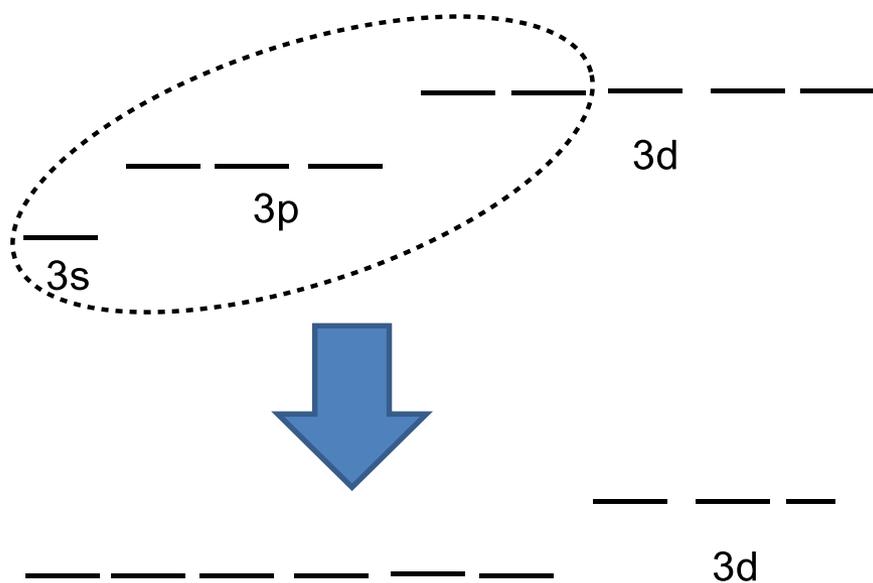
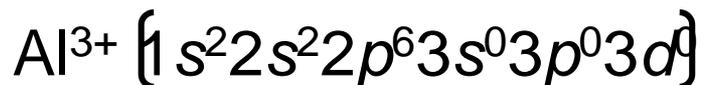
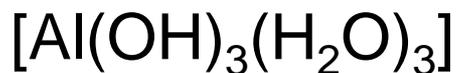


ii) tetradentate ligand (四座配位子)  
triene ポルフィリン



iii) hexadentate ligand (六座配位子)  
EDTA (N,N,O,O,O,O)

triene



等価な6つの軌道を用意して、6対の  
ローンペアを受け入れる



→ [正八面体] 構造をとる

Ligand は

$\text{OH}^-$  (hydroxido) が3つ

$\text{H}_2\text{O}$  (aqua) が3つ

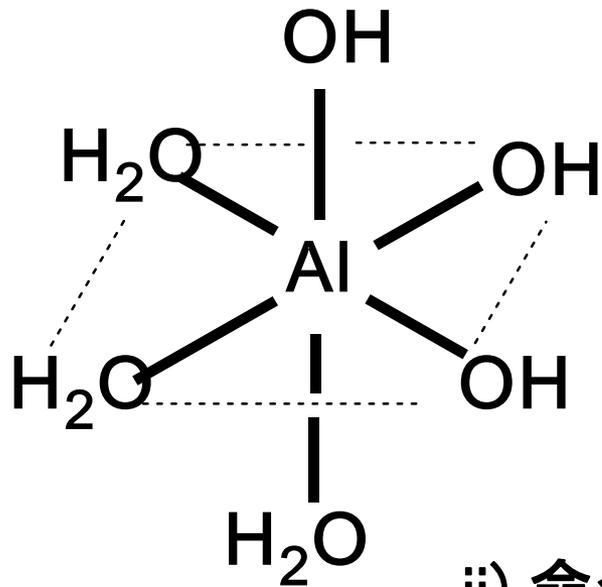
各ligandが1対のローンペアを供  
与するので、計 [6]対のロ  
ーンペアを $\text{Al}^{3+}$ は受け入れな  
ければならない



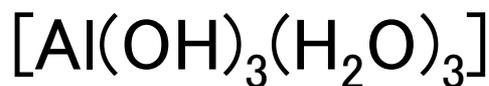
$\text{Al}^{3+}$ は等価な[6]つの空の軌道  
を用意する必要がある



基底状態では不可能なので、混  
成軌道をつくる



### i) 化学式



### ii) 命名 (英名)

[電荷中性錯体の場合]



ローマ数字で酸化  
数を記述

### triaquatrihydroxidoaluminum (III)

OH<sup>-</sup>: hydroxido × 3・・・trihydroxido

H<sub>2</sub>O: aqua × 3・・・triaqua

ligandの頭文字のアルファベット順に書く。

この場合、数詞は考慮しない。

同種の複数ligandがあつた場合は、  
アルファベット順  
例) BrCl

# 例題 1

Pt<sup>2+</sup>: platinum (II)

Cu<sup>2+</sup>: copper (II)



diamminedichloridoplatinum (II)

構造(1)



bis(glycinato)copper (II)

構造(2)



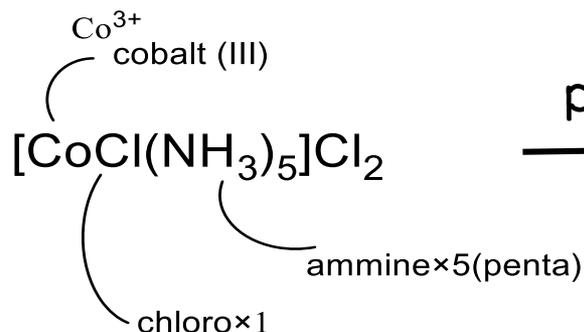
dichlorido(ethylenediamine)platinum (II)

構造(3)

# 錯陽イオン

NaCl sodium chloride

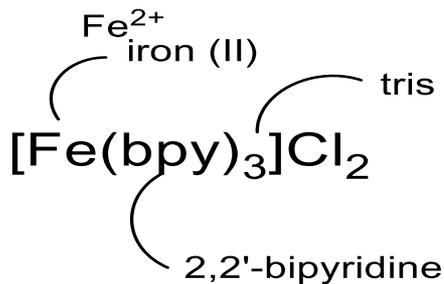
陽イオン 陰イオン



pentaamminechloridocobalt (III) chloride

錯陽イオン部

電荷中性錯体の命名法と同じ



tris(2,2'-bipyridine)iron (II) chloride

# 錯陰イオン

NaCl sodium chloride  
陽イオン 陰イオン

金属語尾  
um → ate

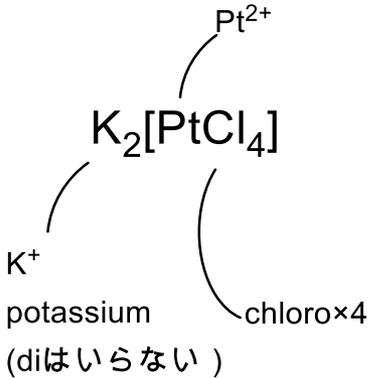
palladium  
↓  
palladiate  
↓  
母音かぶり

palladate

potassium tetrachloro~~platinum~~ (II)

potassium tetrachloroplatinate (II)

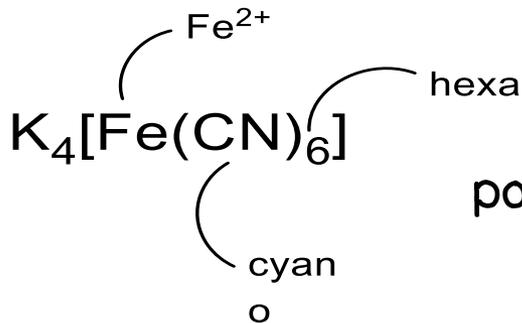
錯陰イオン部



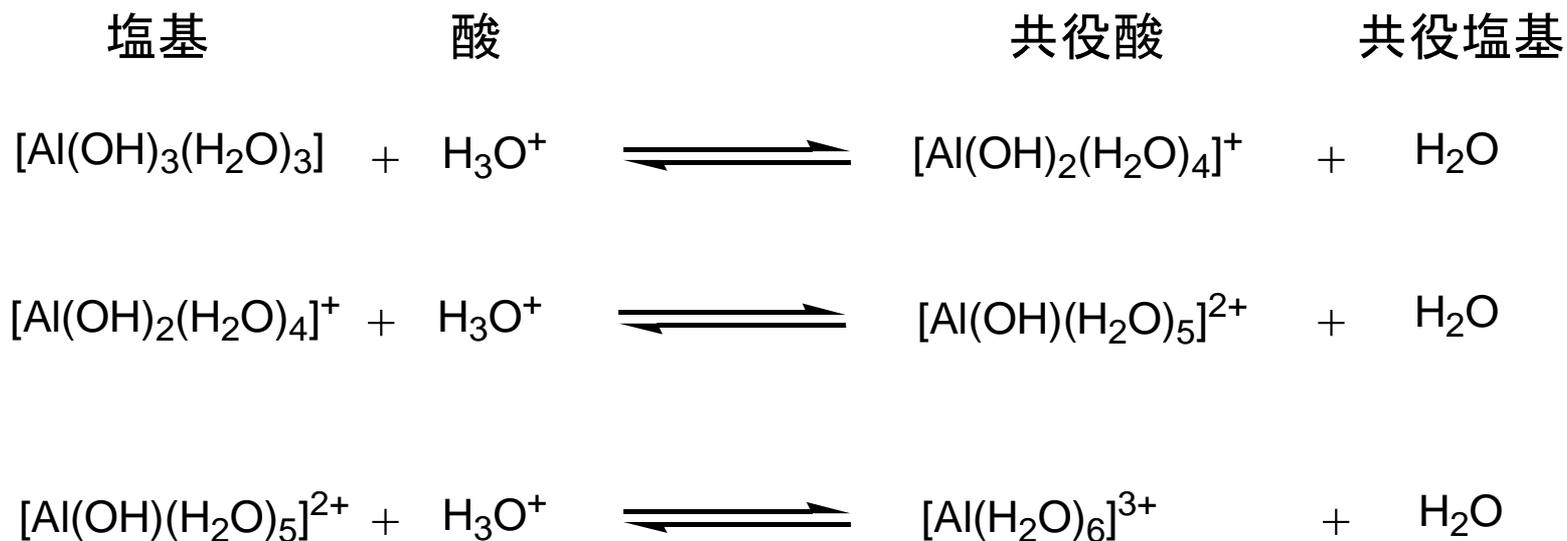
potassium hexacyano~~iron~~ (II)

potassium hexacyanoferrate (II)

特殊変化  
iron → ferrate  
copper → cuprate  
silver → argentite  
calcium → calacite  
など



13族 アルミニウム (Al)  
～制酸剤 (2)～



$$\text{pK}_a = 4.85$$

$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  triaquatrihydroxidoaluminum(III)

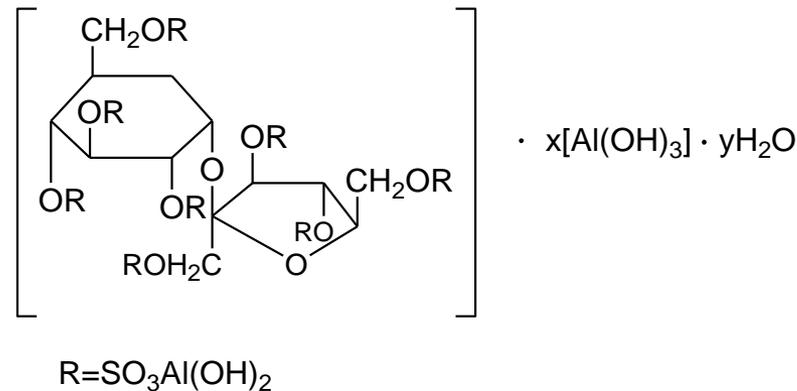
## 13族 アルミニウム (Al) ～制酸剤 (3)～

- 水酸化アルミニウムは過量の胃酸を中和し、胃pHを3 - 5に維持する能力がある。
- 中和速度は $\text{NaHCO}_3$ に比べると遅いが、中和に際して $\text{CO}_2$ を遊離せず、また、アルミニウムイオンは吸収されることも少ないという長所がある。
- さらに、粘膜を被覆保護し、ペプシンやトリプシンなどを吸着し、それらを不活性化するなど消化性潰瘍治療に適している。

# 13族 アルミニウム (Al) ～制酸剤 (4)～

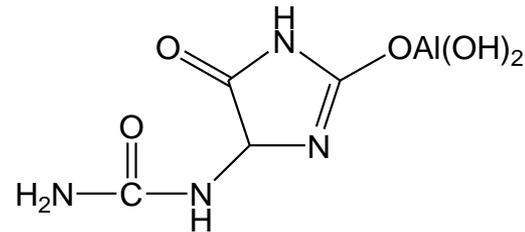
## スクラルファート

胃粘膜表面への付着による粘膜保護作用,ペプシン活性の抑制作用と制酸作用に基づく抗消化性潰瘍作用. 潰瘍部へ選択的に結合して保護膜を作る.

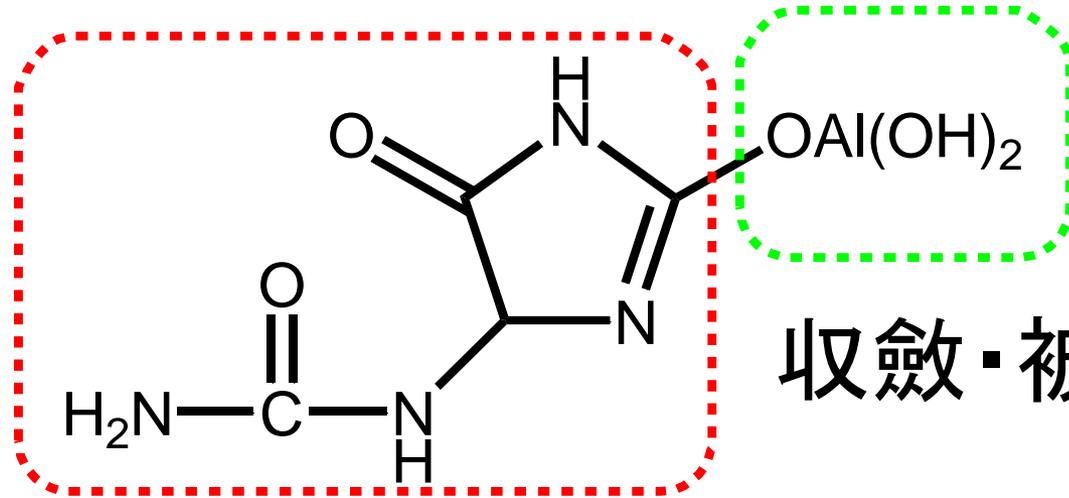


## アルジオキサ

アラントインと水酸化アルミニウムとの縮合物. アラントインの抗潰瘍作用と収斂被覆作用を有する水酸化アルミニウムの双方の効果をねらって考案された.

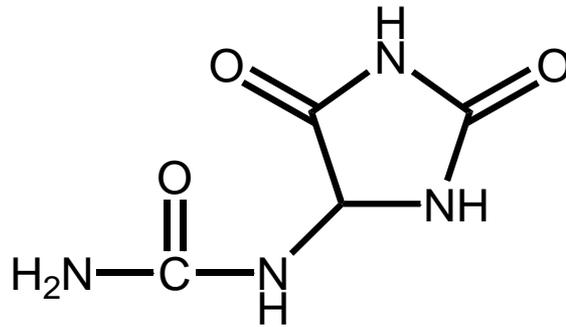


# Aldioxa



收斂・被覆作用

抗潰瘍作用



**allantoin**