

手作り分子模型による有機化学反応機構の学習

笹村 泰昭*・山口 和美**

Study for Understanding of Mechanism of Organic Chemical Reactions Using Handmade Molecular Model in Classroom.

Yasuaki SASAMURA, Kazumi YAMAGUCHI

要 旨

教室で教師が演示に用いるための大きな分子模型を作成した。原子に大きさの異なる市販の発泡スチロール球、結合手にPETボトルのネジ部分を用いた。 sp^2 と sp^3 混成軌道の互換可能な炭素原子を作ることによって反応機構の説明が滑らかになった。二、三年生の有機化学の授業に試用し学生の視線を集中出来、充分実用に役立つ模型が出来上がった。

Abstract

The molecular model which a teacher uses for presentation in a classroom lessons was prepared. The material which used the different size of styrene ball at the atoms, and used the screw portion of a PET bottle at the joint hand. The model which can be used for explanation of a reaction mechanism with devising the carbon which can carry out interchangeable of an sp^2 and an sp^3 -hybrid orbital was done. When tried to the lesson of the organic chemistry of second and third grade students, it was popular also to the student and was useful to practice enough.

1 はじめに

分子模型は分子を立体的に学習するうえで非常に有効で、著者らはball-and-stick型の市販の分子模型（HGS模型B有機化学用、丸善）をクラスの数分用意し長年愛用している。分子模型の使用は、分子の立体構造の理解に大変役立っていると受けとめている。学生それぞれが自分のペースで分子の大きさや結合距離を考えながら理解を深めることが出来る。しかし通常の授業の進行に比べ全体的に時間がかかり過ぎたり、個々の学生の作成に要する時間に差が生じる不都合もあった。また一斉授業の中では同模型での教師の演示は全員に見えないため一斉授業の流れを中断する難点があった。そこで授業の中で使用する演示用分子模型を安価な材料を用いて試作したところ学生の評判が大変良かった¹⁾。本報では更に炭素原子に改良を加え有機化学反応の機構を説明するための演示用模型を追加作成した。有機化学学習の初歩の段階で反応機構に親しめるかどうかは大変重要で、将来有機化学を好きになるかどうかを左右する大切な要素の一つである。

2 取り上げた反応

取り上げた反応は、図1に示した求電子付加反応(1)、芳香族求電子置換反応(2)、求核置換反応(3)、(4)である。図はHGSセットの模型を組み立てた場合の π 電子雲を強調して描いた。

反応(1)では、二重結合を形成している炭素のうち右側の炭素は H^+ の付加によって sp^2 から sp^3 へと変換する。中央の炭素は sp^2 のまま H^+ からの電荷の移動があり電子不足、空軌道の $+$ の符号を書くことになる。その sp^2 軌道に塩化物イオンが結合すると sp^3 軌道に変換し、2-クロロプロパンが生成する。

反応(2)では通常のベンゼン環の sp^2 が、ニトロニウムイオン NO_2^+ の付加によって一旦 sp^3 軌道に変換、次いで起こる H^+ の脱離で元の sp^2 に戻るようになる。それと同時に隣接する炭素のうち的一方では、 NO_2^+ の $+$ の電荷をもらったまま、 sp^2 の空軌道を保ち、 H^+ の脱離で元の芳香環の sp^2 に戻るようになる。(3)、(4)は典型的な S_N2 、 S_N1 反応の例である。(3)では、遷移状態を経てWalden反転を伴う。(4)は反応が2段階で進み、カルボニウムイオン中間体が生成、次いでこの中間体の両方向からの攻撃が可能で基質が光学活性の場合にはラセミ体得られることを示している。

*教授 物質工学科

**教授 一般教科

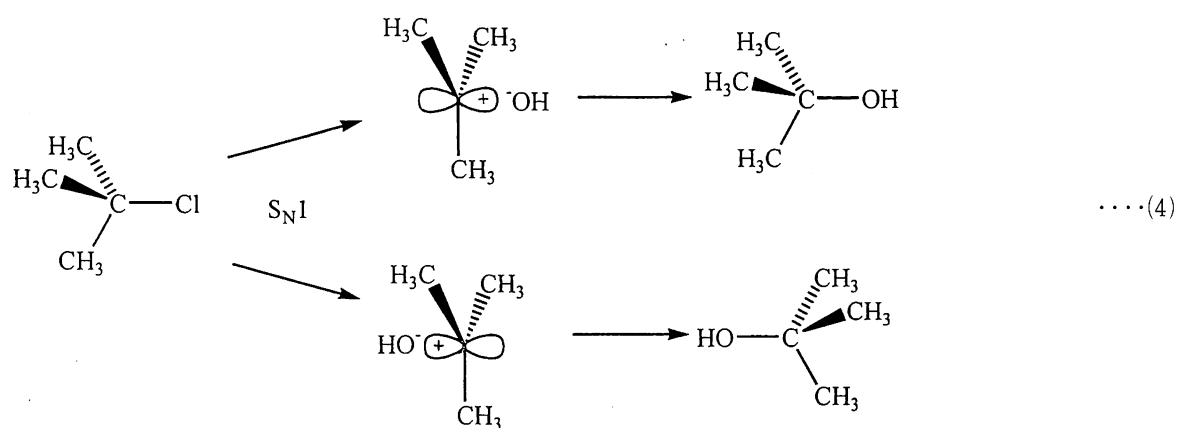
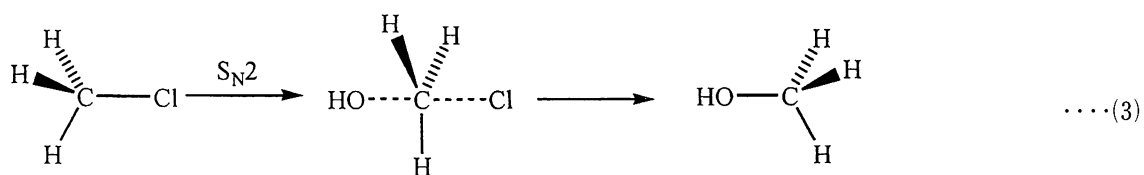
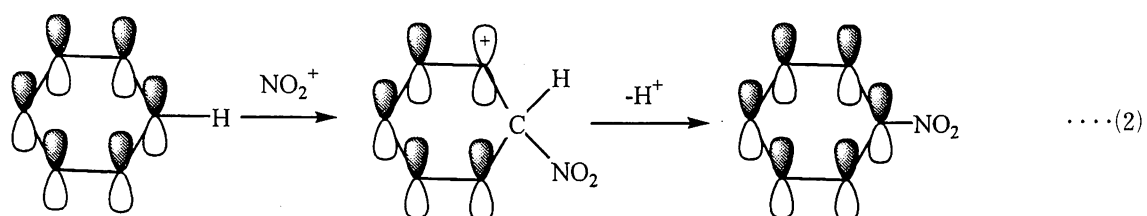
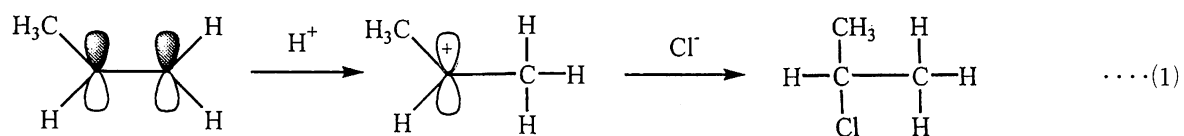


図1 HGS分子模型を想定した有機化学反応機構

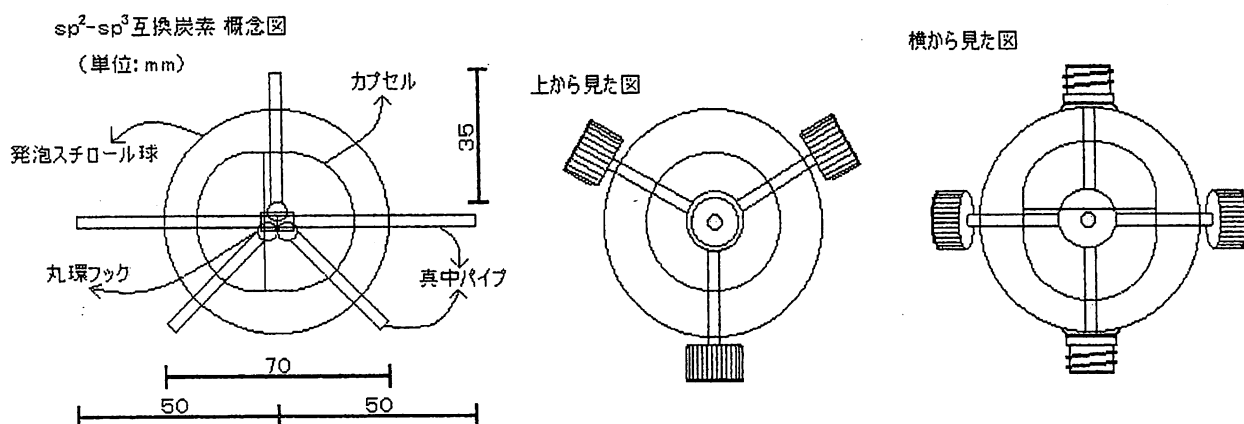
図2 sp^2 , sp^3 互換炭素



写真1 プロペン

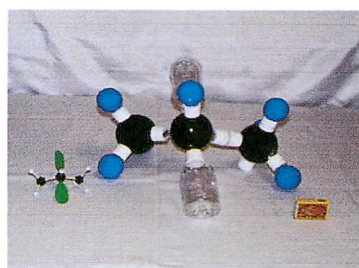


写真2 カルボニウムイオン

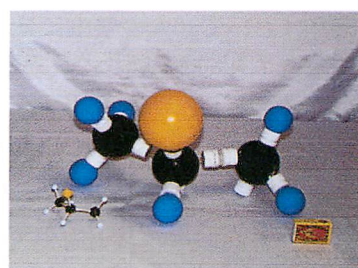


写真3 2-クロロプロパン

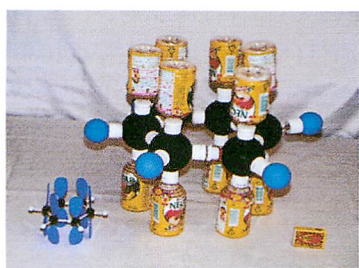


写真4 ベンゼン

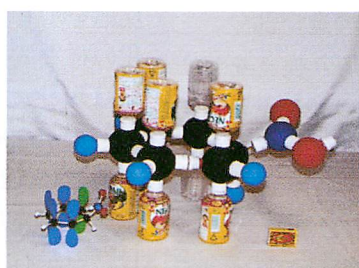


写真5 カルボニウムイオン

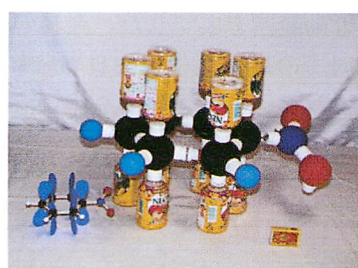


写真6 ニトロベンゼン

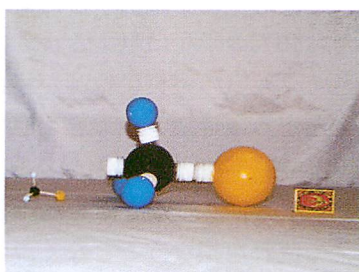


写真7 クロロメタン

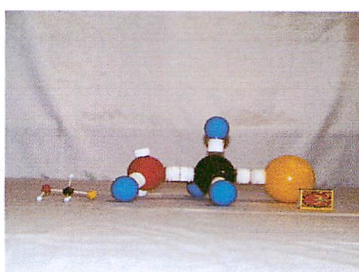


写真8 遷移状態

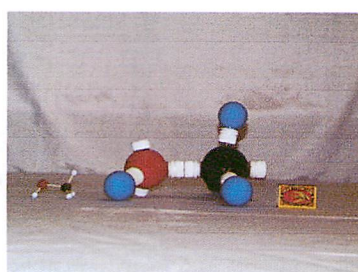


写真9 メタノール

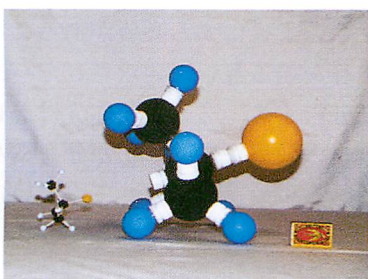


写真10 塩化t-ブチル

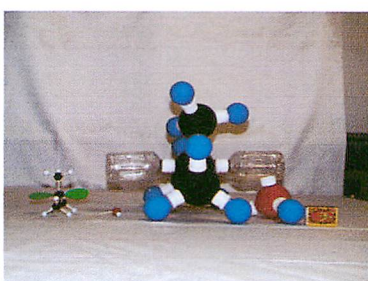


写真11 t-ブチルカチオン

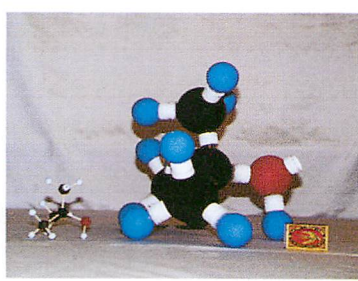
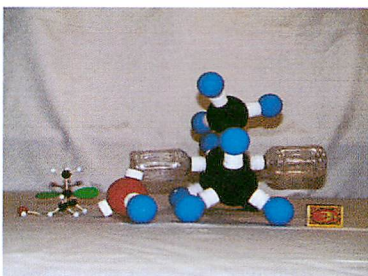


写真12 t-ブチルアルコール



3 手作り分子模型

教室において40人の学生に見えるように充分な大きな原子として前報¹⁾と全く同様の発泡スチロール球を材料とした。二重結合と三重結合の π 電子雲には、 σ 結合との違いの強調するためにPETボトルそのものを用いた。いずれの反応にも共通なのは炭素の軌道が sp^3 から sp^2 、逆に sp^2 から sp^3 へと相互変換が生じていることである。互換炭素原子の作り方の例を図2に示した。炭素原子から出ている結合の遊びを作り、結合手の可動範囲を広くした。金具の輪と輪の遊び部分が同一の炭素原子で sp^3 と sp^2 の切り換えをスムーズにした。この混成軌道の互換の容易さは授業の進行に好都合であった。

手作り分子模型の例を写真1-12に示した。

写真1-3はプロペンへの塩化水素の付加反応(1)を示している。写真1はプロペンで C_1 (右側)と C_2 (中央)の2p軌道電子雲にPETボトルを用いている。 C_1 と C_2 は図2で作成した sp^3 、 sp^2 互換炭素である。 C_1 へのプロトン H^+ の付加で C_1 は sp^2 から sp^3 へと変わる(写真2)。 C_2 は sp^2 のままであるが電子不足の空軌道があると考えられる。ボトルのラベルを取り除き空軌道であることを示した。左下のHGSモデルでは空軌道を緑色の軌道板で示している。次いで塩化物イオンがこの空軌道に近づいて反応し C_2 も sp^2 から sp^3 と変化して反応が完結する(写真3)。塩素原子には直径10cmの黄色球を用いている。

写真4-6はベンゼンのニトロ化反応である。ベンゼン(写真4)は sp^2 固定炭素5ヶと1ヶの sp^2-sp^3 互換炭素(C_1 とする)からなる。 C_6 に相当する炭素は C_1 互換炭素を結合させるためにゴム栓2ヶ(他の炭素と区別するために赤ゴム)を使用している。 C_2 から C_6 までの炭素は予めゴム栓の所で接着剤で固定してある。PETボトルは π 電子雲を表している。写真5はニトロニウムイオン NO^+ が近づいて C_1 の π 電子と結合を作り C_1 は sp^2 から sp^3 炭素に変わることを表している。濃い青の球が sp^2 混成軌道の窒素である。それにとまって C_2 炭素上の π 電子雲は空になるのでラベルの無いボトルに置き変えて強調した。次いで C_1 上の水素がプロトンとしてはずれ共有していた電子対を C_2 の空の電

子雲に渡すことになる。しかし今のところこの表現は出来ないで、ニトロ基と水素原子をすばやく取り替えることにした。元の水素原子の結合していた C_1 にニトロ基を付け変えることとした。 C_1 、 C_2 の π 電子雲は復活しベンゼンの水素Hとニトロ基- NO_2 の置換反応が完了する(写真図6)。

写真7-12は典型的な求核的置換(Nucleophilic Substitution S_N)反応の例である。7-9はクロロメタンの加水分解による S_N2 反応で写真8のせん位状態からWalden反転を伴うハロゲンの脱離反応を示している。この場合はベンゼンのニトロ化の様な置換基等の付け変えはない。写真10-12では塩化t-ブチルが S_N1 反応でt-ブチルアルコールが生成する反応である。典型的な S_N1 反応の例として良く取り上げられている。水酸化物イオンもしくは水分子はt-ブチルカチオン(写真11)の左右どちらからでも攻撃ができる。

4 まとめ

教師が教室において反応機構を説明するための分子模型を作成した。40人の学生に見えるように充分大きく作ること、教室の中央に教師が移動し演示の方向を変えながら一斉授業の形態を崩さずに説明が可能になった。炭素原子の互換 $sp^2 \rightarrow sp^3$ と逆の $sp^3 \rightarrow sp^2$ を可能にしたことによって通常の授業の流れを損なうことなく説明することが出来た。学生の感想は概ね好評で、作成した分子模型は有機化学の初期の学習に役立った。実践した結果改良しなければならない点として、 sp^2-sp^3 互換が完全には自由自在ではないこと。 $sp^2 \rightarrow sp^3$ 互換炭素は接着による固定のため使用中にはがれたりすることもあり完成とまでは至っていない。また演示の際には余分なキャップを見せないようにする必要があること、すなわち手品師の様な振る舞いが要求された。またキャップのネジ部分のオス・メスの使い分けが必要あることなど改良の余地があることが分かった。この分子模型は遅延学生の補習用としても大いに役立った。いずれにせよ“手を変え、品を変え、繰り返し”説明することで知識の定着を計ることは意義があると考えている。

参考文献

- 1) 山口和美・笹村泰昭, 化学と教育, 50巻
6号, pp470-471 (2002)
(平成14年11月21日受理)