

手作り分子模型による有機化学反応機構の学習 (2)

山口 和美*・笹村 泰昭**

Study for Understanding the Mechanisms of Organic Chemical Reactions using a Handmade Molecular Model in the Classroom (2)

Kazumi YAMAGUCHI, Yasuaki SASAMURA

要 旨

反応機構学習のための演示用手作り分子模型を改良した。新たな材料として強力な磁石を用いた結果、 sp^2 と sp^3 との変換が迅速になり学生の集中力を保つことができた。また反応ごとにそれぞれ固有の模型を用意することで一層分かりやすく説明することが可能になった。

Abstract

A handmade molecular model for classroom use was improved. In addition to the styrene foam ball and the PET bottle cap, a powerful magnet was incorporated. As a result, the compatibility of sp^2 and sp^3 orbitals developed rapidly. Moreover, by producing a specific model for each reaction it was possible to explain the reaction mechanism more clearly.

1. はじめに

我々が考案した手作り分子模型は、市販の模型に比べサイズも大きく学生には好評であった¹⁾。しかし、この分子模型を使って反応機構を演示する際には、 sp^2 と sp^3 の変換の時間の短縮が要求されることが分かった。すなわち、既報²⁾³⁾の S_N 反応で用いたような金具の輪と棒を用いた瞬間的な変換でなければ学生の目を引き付けておくことが出来ず、原子の結合位置を変えるのにねじを回して原子を付け替えるような現行の変換方法では、手間取っている間に学生の集中力が低下し、視線が分子模型から離れ、思考も中断してしまう。

そこで、反応機構を演示できるようにするために、これまでの手作り分子模型にさらに改良を加えた。これまでは、同一の $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換炭素で複数の反応を説明することを前提に模型を作成してきたが、それぞれの反応に適した模型を作製することとした。その一つの手段として強力な磁石を使用した結果、実際の授業での使用に耐える良好な模型を作ることができたので、本報ではその作製経過と実践結果について報告する。

2. $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換炭素の作製

反応機構の説明の際には、学生は必ずしも分子全体を知る必要はなく、 $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ の変換に関わる2つの炭素の軌道の変化を丁寧に説明する方が理解しやすいと考えた。

2-1 球の内部にキャップを埋め込む方法

まず炭素用の発泡スチロール球のサイズを直径7 cm から10 cm へと大きいものに変更した。大きな球を用いることで、PET ボトルのキャップを球の内部に埋め込むことができ、同一球での sp^2 と sp^3 との変換が可能になった。さらに大きな球を用いることで模型自体の機械的強度を上げることも出来た。結合手としてはオスねじ2個を背中合わせに接着して、球に埋め込んだキャップとキャップをつなぐようにした。

この方法で作成した $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換炭素で反応機構の説明を行ってみたが、ねじの付けはずしを行わなければならないために、 sp^2 から sp^3 への変換には少々時間がかかり、この時間が学生の集中を妨げることが分かった。

2-2 磁石を用いた方法

2-1の方法の反省を踏まえ、素早く変換が可

* 教 授 一般教科

** 教 授 物質工学科

能な方法を模索し、強力な磁力をもつネオジム磁石（直径10mm、厚さ5mmの円筒形）を使用することにした。

市販の発泡スチロール球には地球に見立てると北極、南極に相当する頂点に印があり、また赤道に相当する線も入っているため、実際の加工に当たってはそれらを目安としてキャップの埋め込み位置を決めた。 sp^3 混成軌道の間隔は8.2cmである。 sp^2 混成軌道と2 p_z 軌道の位置、 sp 混成軌道、2 p_y 、2 p_z の π 結合に相当する結合位置を決めるのも容易であった。

炭素原子や水素原子としては既報³⁾と同じ直径7cm、3cmの球をそのまま使用した。また、 π 電子雲にも既報¹⁾同様250mlのペットボトル本体を用いた。 $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換用炭素原子には、 π 電子雲のペットボトルを取り付けるために、その位置に磁石を埋め込んだ。模型があまり大き過ぎると持ち運びや演示の際に自由さを欠くので、反応機構を学習する際には反応に関係する炭素原子2個のみからなる模型を見せることとした。

3. 有機化学反応機構の演示

扱う反応としては、既報²⁾の求電子付加反応、芳香族求電子置換反応、求核置換反応のほかに脱離反応を追加した。反応の進行に伴う実際の分子模型の変化の様子を写真1～15に示した。

3-1 求電子付加反応

本格的に有機化学の反応機構を学習する最初の反応例として、アルケンへのハロゲン化水素の付加反応がある。この反応の学習には、プロピレンへの臭化水素の付加反応が適切である。左右対称なアルケンやハロゲン分子を例にしたのでは、反応機構の説明の中で攻撃される炭素などを区別することができないため不都合である。また1-ブテンへのハロゲン化水素の付加⁵⁾ではラセミ体を得られるので、初期の学習にはこれも避けたほうが良い。

反応は二段階に分けられる。最初は電子過剰な1-位の炭素にプロトンが付加し、2-位の炭素原子が電子不足になって二級のカルボカチオン中間体が生成する。次いで、その中間体に臭化物イオンが引き寄せられて2-ブロモプロパンが生成する。この時、1-位の炭素は sp^2 から sp^3 へと変化する。2-位の炭素は中間体までは sp^2 のままであるが、臭化物イオンとの反応で新たな結合

が生じると、 sp^3 炭素へと変化する。したがって、模型としては隣接する2つの炭素原子の両方が $sp^2 \Rightarrow sp^3$ の変換が可能であることが要求される。

この反応では、注目される1-位と2-位の炭素同士の結合には通常のペットボトルのキャップを用いた。 π 電子雲の位置にはペットボトルを取り付けるためのマグネットを埋め込んだ。また、 sp^2 、 sp^3 両方の結合位置にメスねじを埋め込み、水素とメチル基を従来からのオスねじで取り付けた。この取り付け方法では、軌道の変換に伴う水素とメチル基の取替えに多少時間を要するが、学生の集中力を保つことはできた。反応の様子を写真1～3に示した。

3-2 芳香族置換反応

この反応は教科書ではベンゼンのニトロ化を例にしているのが一般的である。 sp^2 軌道の炭素原子はニトロニウムイオンが付加することで、 sp^3 軌道に変化する。その結果、ニトロニウムイオンが付加した炭素の隣の炭素は電子不足な炭素になる。次いで、プロトンの脱離が起こって、元の sp^2 軌道へと戻る。したがって、この反応ではニトロ基の結合する炭素の軌道が $sp^2 \Rightarrow sp^3 \Rightarrow sp^2$ へと変換することが要求される。また、ニトロニウムイオンによって攻撃される炭素の結合角は120度から正四面体構造の109.5度に変化することになるが、今のところこの結合角の変化については模型では表現できていない。

この反応を演示するために分子模型のニトロニウムイオンに攻撃される炭素の sp^2 、 sp^3 両方の結合位置に磁石を埋め込み、もともと結合している水素も磁石で取り付けることによって、軌道の形と置換基を迅速に変換できるように工夫した（写真4～6）。

3-3 求核置換反応

いわゆる S_N 反応である。 S_N1 反応、 S_N2 反応ともに、注目される炭素原子は $sp^3 \Rightarrow sp^2 \Rightarrow sp^3$ へと変換する。この変換を素早く行なうことが肝心である。この場合には結合が込み合うために、注目される炭素原子の sp^2 、 sp^3 両方の結合位置にメスねじを埋め込むことはできなかった。そこで反転も考慮して、注目される炭素原子の sp^2 と sp^3 の両方の軌道に対応した位置11箇所に磁石を埋め込んだ。磁石の磁力は水素（直径5cm）やハロゲン原子（10cm）を充分保持できた。また、メチル基の場合には軽く指をそえることで保持で



写真1 プロピレン



写真2 カルボニウムイオン

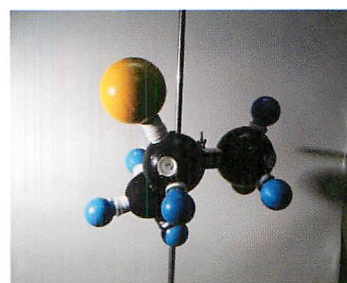


写真3 2-ブロモプロパン



写真4 ベンゼン

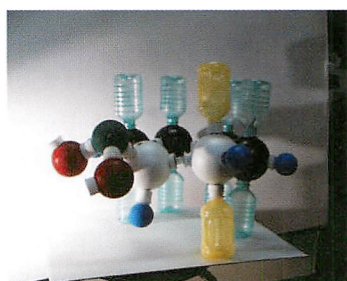


写真5 カルボニウムイオン

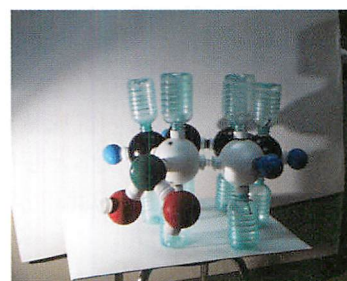


写真6 ニトロベンゼン

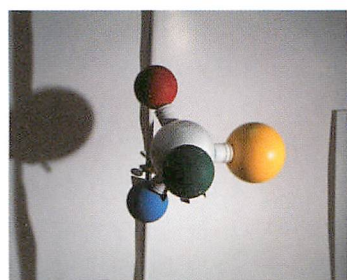


写真7 ハロゲン化アルキル

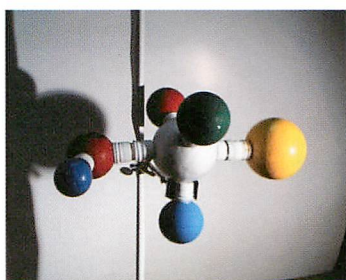


写真8 平面遷移状態

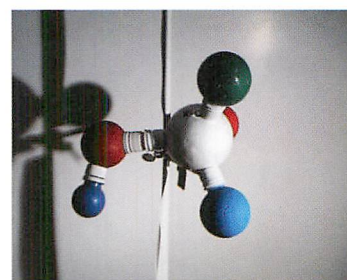


写真9 立体配置反転



写真10 カルボカチオン中間体



写真11 水酸化物イオンの攻撃

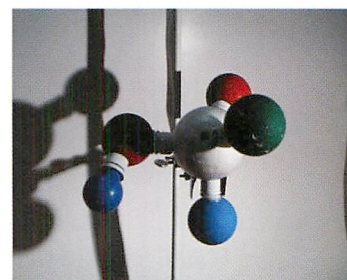


写真12 アルコール

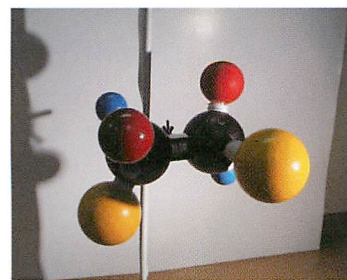


写真13 メソ-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタン

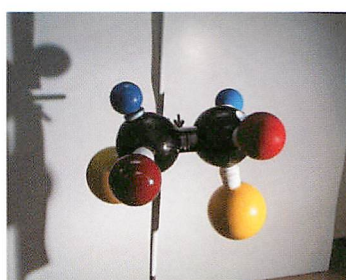


写真14 アンチの遷移状態

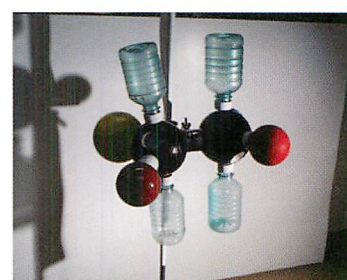


写真15 (E)-1-ブロモ-1,2-ジフェニルエチレン

きた。(写真7～9 S_N2 反応, 写真10～12 S_N1 反応)

3-4 脱離反応

教科書⁵⁾にはE2反応の例としてメソ-1, 2-ジブロモ-1, 2-ジフェニルエタンを塩基で処理し(E)アルケンを得る反応が載っている。この反応についてもフェニル基を赤い球で示した模型を使って演示した。

この模型を使うことによって、脱離がアンチ近平面型から起こることの理解を助け、反応機構についての三次元的な考察を深めることができた。この反応では、炭素の混成軌道の変化に関しては3-1の求電子付加反応と丁度逆の経路をたどることになるので模型の共用が可能であった。(写真13～15)

4. 授業における使用実践と結果

本報の分子模型を使って、求電子付加反応の反応機構の説明を行っている様子を写真16に示した。

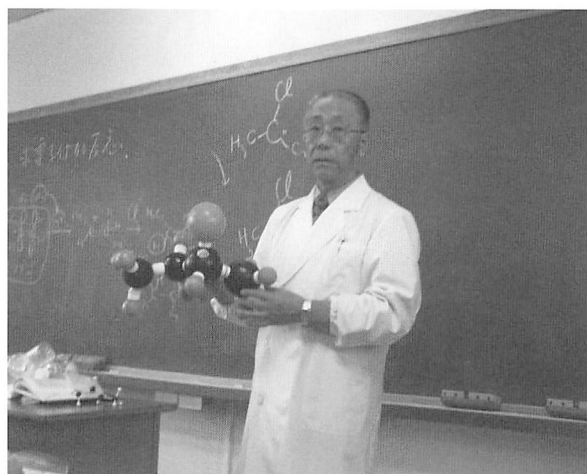


写真16 授業における使用例

本報の方法はおおむね好評であった。3-1の求電子付加反応と3-2の芳香族置換反応は2年生で、3-3の求核置換反応と3-4の脱離反応

は3年生の前期での学習項目である。 sp^2 と sp^3 互換炭素は、求電子付加反応、芳香族置換反応、 S_N1 , S_N2 , E2反応の説明に役立った。また、ペットボトルの π 電子雲が特に好評であった。 S_N2 反応における立体化学の反転については、磁石を使用することによって素早く原子の結合位置を付け替えることができ、学生の目を引き付けることができた。

5. ま と め

有機化学学習の初期の段階で反応機構に親しむことは大切である。その目的のために、ペットボトルキャップおよび磁石を使用して、炭素の混成軌道の形を変換できる教師の演示用の分子模型を作製した。

実際の授業においては、市販の分子模型を個々の学生に自由に使用させながら、教師は自作の大きな模型で反応の進行を説明する。手を変え、品を変えて同じことを繰り返しながら知識の定着を図っている。ただ模型を使っただけの授業は、ややもすると散漫になってしまうきらいがあった。学生の反応を見ながら対応しなければいけない。

今後は、 sp^2 炭素と sp^3 炭素における結合角の違いを表現できるようにするなどの改良を加えて、学生が有機化学反応の反応機構を学習する際により助けになるような分かりやすい分子模型にして行きたい。

参 考 文 献

- 1) 山口和美・笹村泰昭, 高専教育, 第29号, 投稿中
- 2) 笹村泰昭・山口和美, 苫小牧高専紀要, 第38号, p.77~80 (2003)
- 3) 山口和美・笹村泰昭, 化学と教育, 50巻6号, p.470-471 (2002)
- 4) 伊東・児玉訳「マクマリー有機化学概説」(第4版) 東京化学同人, p.204 (2000)
- 5) 4) の p.233

(平成15年11月28日受理)