

手作り分子模型による有機化学反応機構の学習 (3)

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 (3)

Kazumi YAMAGUCHI, Yasuaki SASAMURA

要 旨

発泡スチロール球とペットボトルのねじ口を利用した立体化学や反応機構の学習のための演示用手作り分子模型にさらに改良を加えた。中心となる炭素の結合以外のすべての結合を強力なネオジム磁石にすることによって、 sp^2 と sp^3 との変換がさらに迅速になり、立体化学の学習により役立つ分子模型とすることができた。また、中心の炭素に結合する原子についても、ペットボトルのキャップの中に自由に動く磁石を入れるという工夫によって、分子模型の組み換えが容易になった。

Abstract

A handmade molecular model for classroom use was further improved. The materials were different size of styrene ball, screw portion of a PET bottle and strong neodymium magnet. As a result, the conversion with sp^2 and sp^3 orbitals were more rapidly. By use of non-fixed magnet for another atoms attach to central carbon, the rearrangement of molecule model became more easily.

1. はじめに

有機化学の学習の初歩において立体的な分子構造に親しむためには、分子模型の使用が大変有効である。我々は40人の学生が一斉に見ることができるよう演示用の大型の分子模型を作製し、市販の小型の模型¹⁾と併用しながら、分子の立体的な形、混成軌道の形の学習、反応機構の学習などに役立てている。この一連の分子模型作製の過程で我々は、 π 電子雲をペットボトルで表現する^{2), 3)}、 $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換炭素を作製するなど模型本体の構造および演示の方法に改良や工夫を重ねてきた^{4), 5), 6)}。本報ではペットボトルと磁石を組み合わせることで立体構造をより迅速に変えられる分子模型を作製したので、それらの構造や実際に学生に演示した結果などについて報告する。

2. 使用材料と用具

分子模型作製のための主な材料は、発泡スチロール球、ペットボトル、直径10mm、厚さ5mmのネオジム磁石、エポキシ系接着剤、ペンキなどである。道具はグラインダー、ハンダごて、ノギス、待ち針などを使用した。

3. 分子模型の作製と反応機構の演示

3.1 sp^3 、 sp^2 、 sp 炭素

当初は直径7cmの発泡スチロール球を使用していた²⁾が、前報⁵⁾でも報告したように、より大きな直径10cmのものに変更することによって、模型自体の機械的強度を上げることができた。結合手はボトルの上部のオスねじ部分2個を接着したものを作製し、 π 電子雲としては250mlのペットボトル本体を用いた。これらの工夫によって、電子の軌道の形も含めた分子の立体的な形を学生が理解する助けになるような模型を作製することができた。

作製した分子模型は、正四面体構造のメタン、立体配座の学習のためのエタン、 π 電子雲を誇張

* 教授 理系総合学科

** 教授 物質工学科

したエチレンとアセチレンなどである。これらの分子模型は、アレンと二酸化炭素の結合様式の類似性、1,3-ブタジエンの共役二重結合の説明、シス・トランス異性体、鏡像異性体、R-S表示、E-Z配置の学習など授業の中の様々な場面で役立っている³⁾。

ベンゼンとシクロヘキサンの違い、グルコースのフィッシャー投影式とピラノース構造などを説明するための分子模型も作成したが、これらの模型はあまり大きくなり過ぎるために持ち運びや演示の際に自由さを欠きあまり実用的ではないことが分かった。

3.2 $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ 互換炭素

いくつかの重要な有機化学反応では、反応の進行に伴って炭素原子の軌道の形が sp^2 から sp^3 へあるいはその逆に sp^3 から sp^2 へと変化する。ことがしばしば起こるために、反応機構の説明のためには、1個の球で sp^2 と sp^3 の両方の炭素を表現できるような工夫が必要である。

これについても、前報⁵⁾でキャップを埋め込んだ直径10cmの球と、前述のオスねじ2個を接着した部品を σ 結合として用いることによって、1個の球で sp^2 と sp^3 の互換が可能であることを報告した。今回の報告ではさらに改良を加えて、結合の形が変わる炭素原子のすべての結合に磁石を使うことによって、よりスムーズな分子構造の変換を実現できるようにした。また、中心の炭素原子に結合する原子については、オスねじを接着し、そこに磁石を入れてからペットボトルのふたをするという構造にした。このようにすると、磁石が自由に回転できるように、磁石の極性を考慮することなく自由に迅速に分子模型を組み立てることができた。

反応としては前報と同様に基本的な反応である求電子付加反応、芳香族求電子置換反応、求核置換反応、脱離反応を取り上げた。

3.3 求電子付加反応の説明

求電子付加反応の例として一般的な反応は、プロペンへのハロゲン化水素の付加反応である。また、R-S表示の学習では、1-ブテンへのハロゲン化水素の付加⁷⁾によるラセミ体の生成が取り上げられている(式(1)、写真1~3)。この反応を表す分子模型では、注目される炭素同士の σ 結合としては前述のオスねじ2個を接着した部品を

用いた。そして、前報⁵⁾では、水素原子やメチル基をねじ口で取り付けていたが、それらの結合や π 電子雲をすべて磁石で取り付ける方法に改良した。その結果、塩素や水素の付加とそれに伴う炭素原子の結合様式の変化をより素早く演示できるようになった。

3.4 芳香族置換反応の説明

芳香族置換反応はベンゼンのニトロ化を例にしている教科書が一般的である。この反応ではニトロ基が結合する炭素の軌道は、反応の経過と共に $sp^2 \Rightarrow sp^3 \Rightarrow sp^2$ と変化する。それに伴って炭素の結合角は、120度から正四面体構造の109度に変化することになる。前報⁵⁾まではこの結合角の変化を実現できていなかったが、事務用のバインダーのフレキシブルなバネを利用して結合角の変化も表現できるように改良を加えた。

3.5 求核置換反応の説明

求核置換反応、すなわち S_N2 反応(式(2)、写真4~6)、 S_N1 反応(式(3)、写真7~9)ではともに、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のが肝心であった。さもないと学生目を引き付けることが困難であった。1個の発泡スチロール球の sp^3 、 sp^2 両方の結合位置にキャップのメスねじを埋め込む方法は、実用的ではなかったので、前報⁵⁾でも報告したように中心になる炭素原子に相当する発泡スチロール球の1箇所に磁石を埋め込み、水素原子などに見立てた発泡スチロール球を磁力で保持する方法を考案した。この工夫によって分子構造の素早い変換が可能になった。また、 S_N1 反応の置換基については、教科書に忠実にメチル基やエチル基などを組み立てて使うよりも、色と大きさを変えた球をメチル基、エチル基、ハロゲンに見立てた方が学生にとっては理解しやすいということが分かった。

3.6 脱離反応の説明

教科書⁸⁾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)アルケンを与える反応が載っている。この反応についても、すべての結合に磁石を使った模型を使って演示した(式(4)、写真10、11)。脱離反応の立体化学については、アンチ近平面から脱離が起こることによってメソ体からはE

アルケンが生じる。化学式と写真を見比べると分かるように、実際の分子模型を見せることによって、脱離がアンチ近平面型から起こることが容易に理解できる。その結果、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。また、この反応は、炭素原子の軌道に関しては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、中心となる炭素原子については模型の共用が可能であった。

4. 実践結果

本報で述べた分子模型を使った演示は学生にはおおむね好評であった。前報⁵⁾でも報告したように、ペットボトルで表した π 電子雲が分かりやすく、 S_N2 反応における立体化学の反転についても、すべて磁石を使ったことによって、学生にあたかも反応が目の前で立体的に起こっているかのように示すことができ、学生が反応機構を理解する上で大いに助けになった。

5. まとめ

有機化学学習の初期の段階で、分子の立体的な構造や反応の経過に伴う分子の形の変化などについて学生に分かりやすく説明するために、発泡スチロール球とペットボトル、キャップ、ネオジム磁石を臨機応変に使用した教師の演示用の分子模型を作製した。前報^{4, 5)}ではねじ口を使用していた部分を磁石による結合に変えるなどの改良を加えて、より速やかに分子の形を変えられる分子模型を作製した。

この模型の使用は、学生にとっては有機化合物の三次元的な構造や反応の経過とともに立体構造が変わる有機化学反応の反応機構の理解に大いに助けになった。

参考文献

- 1) 「H G S 分子構造模型 B 型有機化学用セット」丸善を一クラス分用意している
- 2) 山口和美・笹村泰昭, 化学と教育, 50 巻 6 号, p470 (2002 年)
- 3) 山口和美・笹村泰昭, 高専教育, 27 号, p125 (2004 年)
- 4) 笹村泰昭・山口和美, 苫小牧高専紀要, 第 38 号, p77 (2003 年)
- 5) 笹村泰昭・山口和美, 苫小牧高専紀要, 第 39 号, p131 (2004 年)
- 6) 山口和美・笹村泰昭, 日本化学会第 84 春季年会講演予稿集 I, p627, 2PB-006 (2004)
- 7) 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, p204 (2000)
- 8) 7) の p. 233

(平成16年12月15日受理)

求電子付加反応



写真1 1-ブテン
(エチル基を黒い球で表したもの)

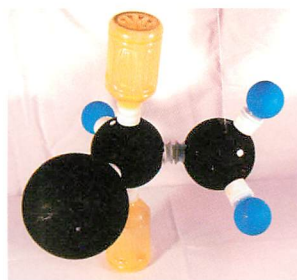


写真2 カルボニウムイオン

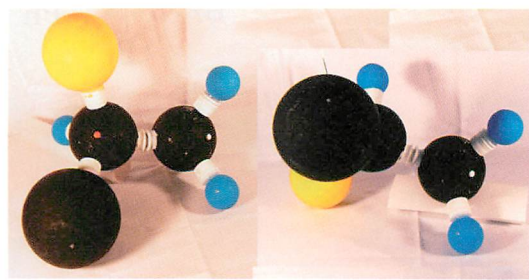


写真3 2-ブロモブタン
(左 S-体、右 R-体)

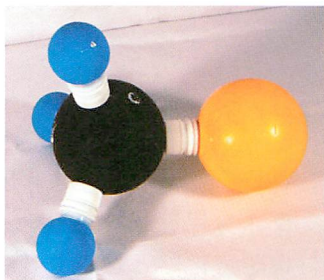
S_N2 反応

写真4 臭化メチル

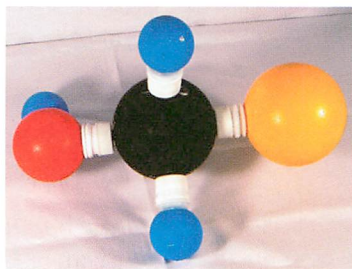


写真5 平面状の遷移状態

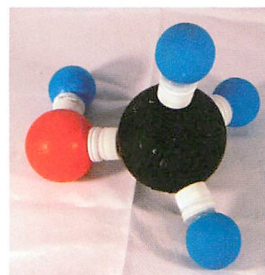


写真6 メタノール

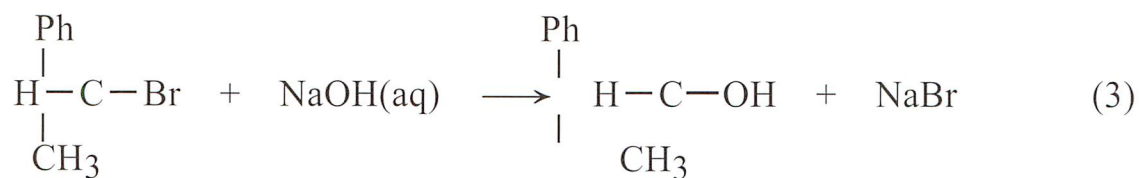
 S_N1 反応

写真7 ハロゲン化アルキル

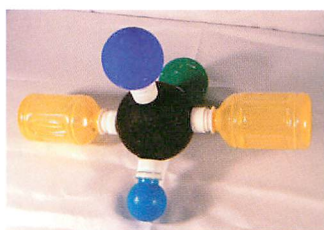
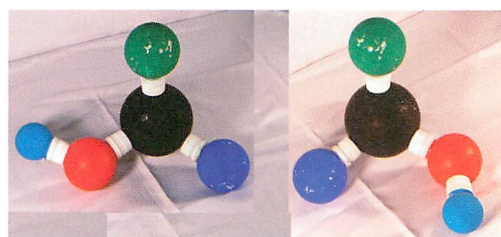
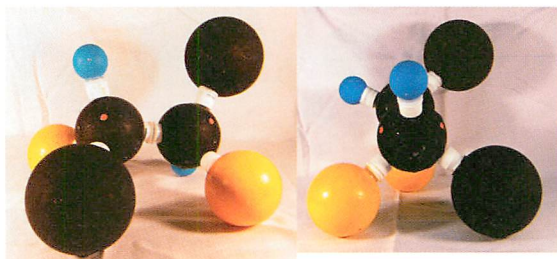
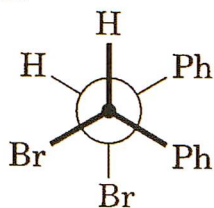
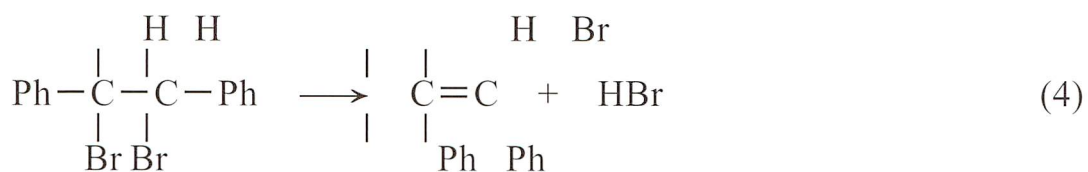
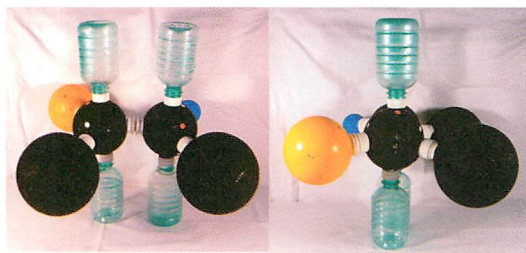


写真8 平面状のカルボカチオン

写真9 アルコール
(光学異性体の混合物)

脱離反応

写真10 メソ-1,2-ジブromo-
1,2-ジフェニルエタン写真11 E-1-ブromo-1,2-
ジフェニルエチレン