



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	極性反応の指導における教育内容の構造 : R. Robinsonの有機電子論の原点に着目して
Author(s)	渡邊, 大輔
Citation	北海道大学大学院教育学研究院紀要, 108, 131-139
Issue Date	2009-07-15
DOI	https://doi.org/10.14943/b.edu.108.131
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/38814
Type	departmental bulletin paper
File Information	108-012.pdf



極性反応の指導における教育内容の構造

— R. Robinsonの有機電子論の原点に着目して —

渡 邊 大 輔*

A Study of the Content Structure to Teaching Polar Reaction

: Focusing on the Cornerstone of the Electronic Theory of Organic Chemistry
by R. Robinson

Daisuke WATANABE

【要旨】本稿は「官能基に着目する有用性」と「反応の条件としての官能基の分極」を統一的に理解させるために、極性反応の指導における教育内容の構造を解明することを目的としている。そのためにまず高校有機化学教育における授業目標を設定した（1節）。次に有機電子論の理論的基礎を与えたロビンソンの理論形成の原点を抽出した（2節）。以上を前提として、極性反応の指導における教育内容の構造を仮説的に設定した（3節）。具体的には以下の要素と順序である。第1に形も大きさも違う化合物であるにもかかわらず、まったく同じ反応がまったく同じ部分に起こることを示す。第2に特定原子団とそれ以外の部分にたいして、分極の大小から反応する部分と反応しない部分を意識づける。第3に反対符号の電荷は引き寄せあうので、求核部分と求電子部分が相互作用することを教える。このような教授仮説の実証に向けた研究課題の整理を行った（4節）。

【キーワード】高校有機化学教育、有機電子論、教育内容、極性反応、ロビンソン

0. 課題の設定と方法

高校化学教育は多くの見直しを必要としている。生徒からは「覚えることが多すぎてわけがわからない」「電子というけれど、そんなものみえないのだからわからない」といった声が噴出している。さらに「物・化・生・地」が必修から選択制に移行されたことによって本格的な化学教育は「すべての子どもたち」に保障されなくなっている。このような中で高校有機化学教育はあとまわしにされる場合が多く、一部の理系進学者が通らなければならない関門——暗記ばかりの苦痛なもの——として位置づけられているように思われる。

これにたいして教育方法学の課題は「たくさんの知識ではなく、たくさんのことが見えてくる知識」（須田2004：298）を明らかにし、楽しくわかるものとして具体的に提示することである。この見地から高校有機化学教育で教えるべき内容は、有機反応の大部分をしめる極性反応である。この反応機構は「分子内の分極という現象」が拠りどころになっており（井本1990：46）、電子豊富な部分と電子不足な部分とが相互作用するものである。

* 北海道大学大学院教育学院 博士課程

電子論による高校有機化学の実践として岡・井野口(2000)および岡・村井・井野口(2001)があげられる。そこでは次のような指導の順序を提示している。第1に電気陰性度を教えて極性分子・無極性分子を説明し、第2に代表的な官能基を紹介し、第3に電気陰性度の違いによって官能基の分極を根拠づけるものである。根拠づけは認められるとしても「官能基に着目する有用性」と「官能基の分極が反応の条件であること」を自明のものとして指導している。したがって両者を十分に結びつけられていないことが、有機反応機構の理解をさまたげる主要な原因であると考えられる。

そこで本稿では「官能基に着目する有用性」と「反応の条件としての官能基の分極」を統一的に理解できる教育内容の構造の解明を目的とする。これを明らかにする方法の1つに実践記録の分析があるが、この領域の記録は蓄積されていない。このような追究は今後の自身の課題として、ここでは有機電子論史—とりわけ理論的基礎を与えたロビンソン(R. Robinson)に着目することによって教育内容の構造を検討する。

本稿の構成は以下の通りである。まず1節で高校有機化学教育における授業目標を設定する。2節では有機電子論の理論的基礎を与えたロビンソンに着目し、理論形成の原点を抽出する。続く3節では、2節を前提として教育内容の構造を仮説的に設定する。最後の4節では本稿のまとめと今後の課題を述べる。

1. 授業プログラム「炭素化合物の化学」の授業目標

1. 0 授業目標の設定

本節では、すべての子どもたちに高いレベルの科学をやさしく教えるという立場から、現代有機化学が明らかにしたもっとも基礎的・基本的な概念・法則を「授業目標」(高村1987:11)として設定する。本授業プログラムで保障しようとする「授業目標」とは、

炭素化合物の化学的性質はその分子がもつ官能基の性質によってきまり、

分極した電子豊富／不足な部分と電子不足／豊富な部分とが反応する

というものである。以下では「授業目標」設定の妥当性を(1)官能基、(2)一般的な反応機構としての極性反応、(3)有機電子論の歴史的意義という側面から明らかにする。

1. 1 官能基とは何か

化合物はおよそ100種類の元素が様々な形で組み合わせることによって生成される。生成された化合物はその成分に炭素を含むか・含まないかによって大別される¹⁾。このとき炭素を含む化合物を「炭素化合物」または「有機化合物」とよび、その構造・反応を研究する学問領域を「有機化学」という。一方、炭素を含まない化合物を「無機化合物」とよぶ。

無機化合物は100種程度の元素から数万種類の化合物が生成される。一方、炭素化合物は炭素を中心としたわずかな元素から数千万種という夥しい数の化合物が生成されるのである(たとえば、泉1985:21)。

夥しい数の炭素化合物にたいして、人類は分類によって化合物への認識を深めてきた。こうして明らかになった分類原理の集大成とでも呼ぶべきものが「官能基」である。つまり「ばらばらの反応性を示す1900万にも及ぶ化合物の代わりに、少なくともその化学を大まかに予言できる数十のグループが存在」(マクマリ—2005a:70)するのである。

分子中の官能基に着目することは炭素化合物の化学的性質を予言できるものであるから、有機化学教育の基礎・基本であるといえる。したがって「すべての有機分子の化学的性質は、その大きさや複雑さに関係なく、それがもつ官能基の性質によって決まる」（マクマリ－2005a:71）という見晴らしの良い知識を形成することが課題となる。このような認識の形成は、官能基を羅列的に提示することで果たされるものではなく、様々な炭素化合物にたいする目的意識的なはたらきかけによってのみ果たされる。したがって、具体的な化合物とのかかわりの中で、官能基に着目する有用性を豊かに形成していくことが、授業全体で目指される必要がある。

1. 2 一般的な反応機構としての極性反応（イオン反応）

炭素化合物の化学的性質は官能基に規定される。その理由は、分子内の分極によって電子豊富／不足な部分と電子不足／豊富な部分とが相互作用するためである。この反応機構を極性反応（イオン反応）という。

極性反応は有機化学反応の大部分を占め一般的にみられる反応（井本1990:46；マクマリ－2005a:144）である。これは「分子内の分極という現象が（中略）大切な有機反応理論の拠りどころ」（井本1990:46）になっており、電気陰性度の差の大小によって説明できる。

図1のような電気陰性度の差が大きい原子間の結合を考える。原子間の共有電子対は電気陰性度の大きい原子に引きつけられる。このようなかたよりを分極といい、分極によって電子豊富な部分（ δ^- ）と電子不足な部分（ δ^+ ）ができる。一方、図2のように電気陰性度に差が無い場合では、共有電子対は対称的に分布していると考えてよい。

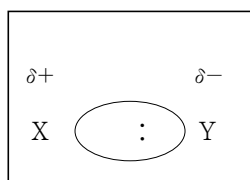


図1
非対称な極性共有結合

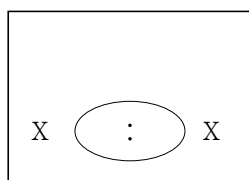


図2
対称的な共有結合

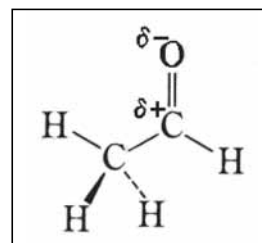


図3
アセトアルデヒド分子の構造
(マクマリ－2005b:707)

分子レベルでみると図3のようになる。アセトアルデヒド分子内では、電気陰性度の差が大きいC－O間に分極が起こり、電気陰性度の差が僅かなC－H間ではほとんど分極が起きない。したがってアセトアルデヒド分子は、C－O間の分極によって電子豊富な部分（求核部分）と電子不足な部分（求電子部分）をもつ構造である。この電子豊富／不足な部分は、別の分子またはイオンの電子不足／豊富な部分と相互作用する。なぜならば反対符号の電荷は引き寄せあうからである。このようなメカニズムゆえ、炭素化合物の化学的性質は官能基に規定されるのである（表1）。

表1 一般的な官能基の分極様式 (マクマリー2005a:147)

化合物の型	官能基の構造	化合物の型	官能基の構造
アルコール	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta-}{\text{O}}\text{H}$	カルボニル	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$
アルケン	$\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}$ 対称, 非極性	カルボン酸	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta-}{\text{O}}\text{H} \end{array}$
ハロゲン化アルキル	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta-}{\text{X}}$	カルボン酸塩化物	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta-}{\text{O}}\text{Cl} \end{array}$
アミン	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta-}{\text{N}}\text{H}_2$	アルデヒド	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \text{H} \end{array}$
エーテル	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta-}{\text{O}}\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\text{---}$	エステル	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \overset{\delta-}{\text{O}}\text{---}\text{C} \end{array}$
ニトリル	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\equiv\overset{\delta-}{\text{N}}$	ケトン	$\text{---}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \overset{\delta-}{\text{O}} \\ \searrow \text{C} \end{array}$
Grignard 試薬	$\text{---}\overset{\delta-}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta+}{\text{MgBr}}$		
アルキルリチウム	$\text{---}\overset{\delta-}{\text{C}}\text{---}\overset{\delta+}{\text{Li}}$		

1. 3 有機電子論の歴史的意義—化学反応における電子のふるまいの確定

1897年, トムソン (J. J. Thomson) によって電子が発見され, 化学反応に電子がかかわっていることが仮定された。しかしながら科学者たちは化合物の多種多様な性質を説明するために特殊な化学力を捨てきれなかった (徳元1987b:181)。複雑な化学反応を電子の概念のみで説明することは困難であったのである。量子力学が誕生したあとでも「基本法則を適用することだけでは, 現代化学への節目は突破できなかった」のであり化学反応の中に簡単に入り込めなかった²⁾。したがって 20 世紀初頭の化学は「原子中の電子は, 複雑な分子やそれらの反応系のなかで, いったいどのような振る舞いをするのか」を説明することが求められていた (徳元1987b:174–5) のである。

ここで登場した理論が有機電子論である。有機電子論の理論的基礎を与えたロビンソンは「有機化学を暗記の学問として批難し得た時代は去り」 (ロビンソン1953:vi) と述べ³⁾, 弟子のデュワー (M. J. S. Dewar) はその意義を「有機化学を統一する上に著しい成功をおさめ, … (中略) …すでに仮定していた電子過程の存在を確定した」 (デュワー1953:vii) と述べるに至った。

この歴史的事実は高校有機化学教育の位置づけを捉えなおす上で示唆的である。つまり「原子は原子核と電子によって構成される」ことを前提にしてイオンの指導がなされたとしても, 複雑な化合物の構造とその反応過程において「電子のふるまい」を確かなものとして認識させることは困難である, という予想を導くからである。

したがって, 高校有機化学の授業プログラムに次のような位置づけを与えうると考えられる。すなわち「もっとも“難しい”炭素化合物の構造と反応を認識させる過程で, “電子のふるまい”を意識づけることができれば, “あらゆる未知の化合物にたいして, 電子論的な眼をもってはたらきかけられる”生徒を育てることが可能である」というものである。

2. ロビンソンの理論形成の原点の抽出

2. 1 ロビンソンの有機電子論とは何か

ロビンソンによる有機電子論の創設は、分子構造と反応性を理論的にとらえることが課題であった中で、反応分子中の原子や原子団の性質から反応を解釈し、そこに法則性を見出した最初の理論である。それまでの頼れる理論が化学親和力という漠然としたものしかない中で、電子レベルで反応をとらえることが可能となった。ロビンソンの有機電子論は次の3本柱から成り立っている（徳元1987a:66-7；徳元1987b:186）。

（1）活性化状態を決定する電荷移動であり、2つの電荷移動が考えられた。

ー 1）分子の反応中心となる原子や原子団の構造から規定される電荷移動であり、誘起効果と名付けられた。

ー 2）反応の際、反応にかかわる諸分子の存在の中で、新たに生じる電荷移動であり、エレクトロメリー効果と名付けられた。

（2）反応する試薬を2種類（プラス分極に近づく試薬とマイナス分極に近づく試薬）に分類した。

（3）活性な原子団である共役系に着目することによって、全有機反応を6種類の共役系に分類した。

徳元（1987b:192）によれば、ロビンソン独自の視点は「試薬のわずかな構造の違いによる収量の差に注目し、分子中の原子や、反応過程での分子の状態で考察したことが理論形成の原点となった。何ができたかという構造をつきとめるだけでなく、いかにして収量に差ができるのか」ということにあるという。そこで2. 2では、ロビンソンが着想を深めた芳香族置換反応における定量的手法について、導入可能性を考察する。

2. 2 芳香族置換反応における定量的手法の導入可能性

徳元（1989:170）は、芳香族置換反応をめぐるロビンソンとインゴルドの論争について「有機反応の理論化を模索するなかで（中略）有機化学が19世紀的概念と方法のなかから現代へと、すなわち有機電子論の基本概念と方法とを形成する転換点として位置づけられる」と結論づけた。ここで明らかにされた内容は「芳香族化合物と置換生成物との研究は、有機分子の反応性を量として測定できる確実性をあたえた。芳香族化合物の研究をとおして、置換基の電気効果を相対的に決定する新たな方法を展開し、有機電子論形成をうながしたところにそのあらわれをみてとることができよう」というものである。

ロビンソンにとって芳香族置換反応の研究が重要であったとしても、高校有機化学教育における初期の学習にこの反応を扱うことは不可能である。それは次の理由による。

第1に芳香族求電子置換における反応性と配向性は、誘起効果（図4）と共鳴効果（図5）の相互作用によって制御される（マクマリー2005b:570-1）からである。したがって、この反応以前に、誘起効果と共鳴効果を教える必要がある。

第2に芳香族化合物の一般的性質は極めて安定であるため、反応を速めるために FeBr_3 のような触媒が必要である（マクマリー2005b:528-30,557）。それゆえ図6のようにベンゼン、臭素（ Br_2 ）、臭化鉄（ FeBr_3 ）という三者の関係を認識させなくてはならない。

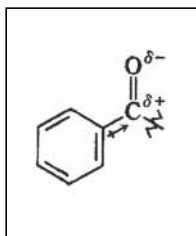


図4 誘起効果

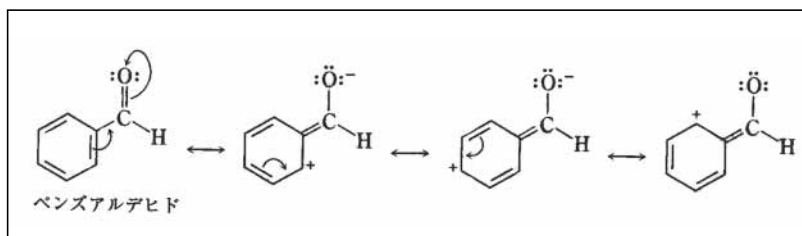


図5 ベンズアルデヒドの共鳴構造

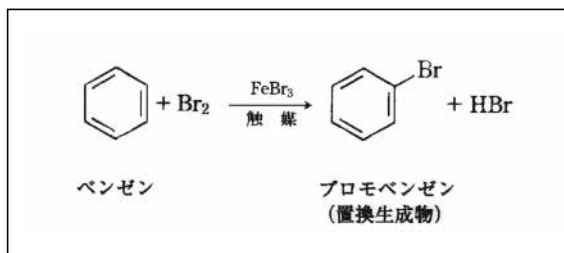


図6 ベンゼンの置換における触媒の役割

これら2つの理由から、特定の原子団だけに着目させることが非常に困難である。したがって芳香族置換反応を初期の学習に持ち込むことはできない。初期の学習では、誘起効果そのものだけを問う典型的事実を示す必要がある。そこで次節ではロビンソンの有機電子論における理論形成の原点を抽出する。

2. 3 ロビンソンによる理論形成の原点の抽出

ロビンソンの理論は「反応に規則性があることから考察」（徳元1987a:67）がはじまり、次の2つの仮説が理論形成の原点（徳元1987a:67；徳元1987b:187-9）であった。

- 1) 活性原子団への着目であって、
反応がはじまる最初の条件を分子中の特定原子団にもとめた。
- 2) 反応する分子の構造をわずかに変化させ、その結果、合成される化合物の量を変えて、そこから逆に、反応過程における分子の状態を推定した。両分子の反応の過程で、「弱いつながり」が生じているため、…（活性化した基の存在によって—引用者注）このつながりを強め、反応しやすくなり、生成量も多くなると考えた。

「反応の規則性」を前提として2つの仮説が提示されたことに注意する必要がある。人間はそれ以前にも基の原理や型の原理といった分類を行ってきた。人間にとって「違う種類の化合物が同じ反応を起こす」という事実認識がいかに重要であることを示している。このような反応の規則性がわかる問題を、初期の学習に意図的に組み込む必要がある。

第1の点は、反応する部分と反応しない部分を区別したところにポイントがある。構造と反応が複雑である炭素化合物にはたらきかけるなかで、活性化した特定原子団だけに反応の原因を求めたことは、人類にとって重要な認識の結節点であった。

第2の点は、第1の点を基礎にして分子間の相互作用を考察したものである。定量的手法の導入可能性は2. 2で検討したように生徒の認識対象として組み込むことは困難である。

3. 極性反応の指導における教育内容の構造

本節では2. 3で抽出したロビンソンによる理論形成の原点を軸として、教育内容の構造を検討する。2. 3の検討から「反応の規則性」の原因として、活性原子団に着目させることが最初の認識として重要である。その上で、分子間の相互作用を教えるという筋道を構想することができる。このような立場から、極性反応における教育内容の構造を以下のように設定する。

- (1) 形も大きさも違う化合物であるにもかかわらず、
まったく同じ反応がまったく同じ部分に起こることを示す。
- (2) 特定原子団とそれ以外の部分にたいして、
分極の大小から反応する部分と反応しない部分を意識づける。
- (3) 反対符号の電荷は引き寄せあうので、
求核部分と求電子部分が相互作用することを教える。

3. 1 典型的事実の提示

分子中の特定原子団だけに着目する有用性を理解させる必要がある。そのためには認識発展の契機となりうる典型的事実を用意する必要がある。このような見地から形も大きさも違う化合物であるにもかかわらず、まったく同じ反応がまったく同じ部分に起こることを示す。これはロビンソンの理論形成の原点を内包するものである。

常識的な考えからは「分子の大きさも形もちがうから、化学反応性は異なるはずだ」という予想を想定できる。こうした認識をうちやぶり、分子内の特定部分が反応性を規定することを意識づける必要がある。このような問題を組み込むことで「科学の論理にもとづく判断の方が、常識的直観的な判断よりもはるかに有効である」(板倉1966:176-9)という本質的な教育内容に生徒を誘うことが可能となろう。

具体的にはメタノール(CH_3OH)とペンタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)のように、CH鎖の数だけが違う化合物に共通な反応が起こることを提示する。

3. 2 活性化部分と非活性化部分にたいする根拠づけ

次に特定原子団とそれ以外の部分にたいして、分極の大小から活性化部分と非活性化部分を意識づける。(1)で学ばせた典型的事実にたいする根拠づけを電気陰性度から認識させる。特定部分だけが反応することを分極によって根拠づけることで、反応の条件としての分極を認識させることができる。したがって、以降の問題において分子中の分極部分だけに着目できる「考える手だて」として機能しうると思われる。

3. 3 求核部分と求電子部分の相互作用

分極部分を特定させた上で、求核部分と求電子部分が相互作用することを教える。反対符号の電荷は引き寄せあうからである。分子間の相互作用を教える段階である。

4. まとめと今後の課題

本稿は「官能基に着目する有用性」と「反応の条件としての官能基の分極」を統一的に理解できる教育内容の構造の解明を目的とした。そこでロビンソンによる理論形成の原点に着目することで教育内容の構造を仮説的に設定した。具体的には以下の要素と順序である。

(1) 形も大きさも違う化合物であるにもかかわらず、まったく同じ反応がまったく同じ部分に起こることを示す。(2) 特定原子団とそれ以外の部分にたいして、分極の大小から反応する部分と反応しない部分を意識づける。(3) 反対符号の電荷は引き寄せあうので、求核部分と求電子部分が相互作用することを教える。

今後の課題としては3点挙げられる。第1に3. 1で示したアルコールの具体的な反応として何をとりあげるかという課題である。第2に一連の授業過程の具体化である。第3に具体化した授業過程によって行われた授業の分析を行い、仮説的に設定した教育内容の構造の妥当性を検証することである。

注

- 1) 炭素の酸化物、金属元素の炭酸塩はふつう無機化合物に含めるが、シアンの化合物、炭素の硫化物、ハロゲン化物などはどちらにも入れられることがある(長倉ほか編2006:1359)。
- 2) 高校自然科学教育において化学教育が物理学教育に還元されるものではなく、独自の位置づけをもつ科目として定義する意義を明らかにしている。物理学教育と化学教育の関係については、今後の大きな課題である。
- 3) 統一的な理論が提示される以前には「有機化学は人を発狂させるに十分です。まるで熱帯のジャングルのように、目を奪うものが一杯あり、奇怪な際限のない密林であり、出口がわからず、その中にはいるのを誰しもためらうでしょう—1835年、F.WöhlerがJ. J. Berzeliusに送った手紙」(フィンドレイ1972:18)という認識はまったく当然の帰結といえる。電子論から指導過程が再構成されないかぎり、F.Wöhlerのいう「密林」に生徒を迷い込ませ続けていることに注意する必要がある。

参考文献

- ・泉邦彦(1985)『化学結合と物質のしくみ』大月書店
- ・板倉聖宣(1966)『未来の科学教育』国土社
- ・井本稔(1990)『有機電子論解説 第4版』東京化学同人
- ・岡博昭・井野口弘治(2000)「電子論を導入した有機反応の指導—反応の様式を中心に—」大阪教育大学附属天王寺中高等学校編『大阪教育大学附属天王寺中高等学校研究集録』第42集
- ・岡博昭・村井信夫・井野口弘治(2001)「電子論を導入した有機反応の指導(その2)—授業の実践と評価—」大阪教育大学附属天王寺中高等学校編『大阪教育大学附属天王寺中高等学校研究集録』第43集
- ・須田勝彦(2004)「基礎・基本」日本教育方法学会編『現代教育方法事典』図書文化
- ・高村泰雄(1987)『物理教授法の研究』北海道大学図書刊行会
- ・デュワー(1953)小方芳郎訳『有機化学の電子説』南江堂
- ・徳元琴代(1987a)「R. Robinsonによる有機電子論の歴史的役割について」『科学史研究』No162, 岩波書店
- ・徳元琴代(1987b)「科学の現代的展開」山崎正勝・兵藤友博・奥山修平・大沼正則編著『科学史 その課題と方法』青木書店
- ・徳元琴代(1989)「芳香族置換反応をめぐるRobinsonとIngoldの論争」『科学史研究』No171, 岩波書店
- ・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋・岩村秀・佐藤文隆・久保亮五編(2006)『岩波 理化学辞典 第5版』
- ・フィンドレイ(1972)都築洋次郎・塩川久男訳『近代化学史』講談社

- ・マクマリー（2005a）伊東椒・児玉三明訳『マクマリー 有機化学（上）第6版』東京化学同人
- ・マクマリー（2005b）伊東椒・児玉三明・荻野敏夫・深澤義正・通元夫訳『マクマリー 有機化学（中）第6版』東京化学同人
- ・ロビンソン（1953）「序文」デュワー著・小方芳郎訳『有機化学の電子説』南江堂