



Title	炭素化合物の化学の指導における教育目標の構造
Author(s)	渡邊, 大輔
Citation	教授学の探究, 27, 71-98
Issue Date	2010-03-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42793">https://hdl.handle.net/2115/42793</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	kyouju27_005.pdf



# 炭素化合物の化学の指導における教育目標の構造

渡 邊 大 輔

(北海道大学大学院教育学院博士後期課程)

## 目 次

0. はじめに
1. 炭素化合物の化学とは何か
2. 先行実践の到達点と課題の設定
3. 「極性反応とは何か」の教育目標の構造
4. おわりに—本稿の概要と研究課題の整理—  
註・参考文献

## 0. はじめに

本稿は、高校有機化学教育の「構造と反応を統一的に捉えさせる領域」における教育目標の構造について論じるものである。

この領域を集中的に扱う授業プログラム「炭素化合物の化学—極性反応とは何か—」では、到達目標を「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」(渡邊 2009 : 132) と設定している。

上記の到達目標を前提として、本稿では、教育内容の骨子となる要件を検討し、到達目標の下位区分を明らかにする。授業プログラム全体で目指す到達目標を上位目標とし、それに接近させるための目標の下位区分を下位目標とする。下位目標を明確にすることは、何をどこまで認識させるのかを明確にすることであり、上位目標の中身を実体化することになる<sup>1)</sup>。

まず1.で炭素化合物の化学の特質を述べる。先に述べた到達目標を念頭におき、炭素化合物の反応機構・反応形式から官能基を体系的に整理する。2.では、教育内容構成という立場から、先行実践から引継ぐ有効な知見を明らかにするとともに、本稿で解決する課題について論じる。3.では、課題の解決方法を示した上で、授業プログラムの教育目標の全体構造を提示する。4.では、本稿の概要と今後の研究課題を整理する。

## 1. 炭素化合物の化学とは何か

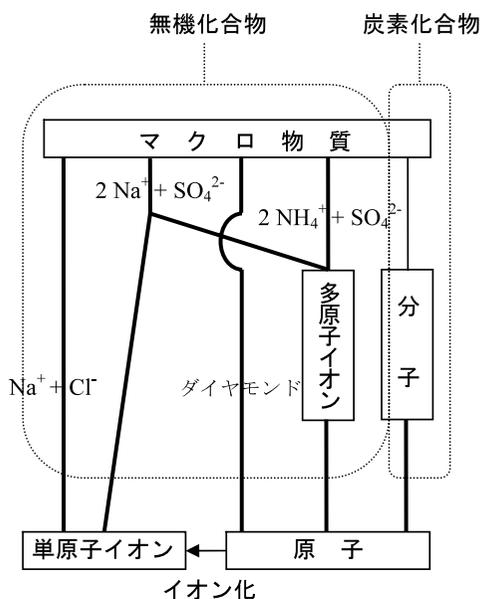
炭素化合物の特質は分子内の官能基にある(1.1)。炭素化合物の大部分の反応は、極性反応機構によって理解可能であり、3つの反応形式によって官能基を分類・整理することができる(1.2)。官能基の体系的整理を主に McMurry (2008) および櫻井 (2002) に基づいて行う(1.3)。

### 1.1 炭素化合物とは何か

化学は「物質における電子の科学である」(喜多・市川 1985)といわれ, あらゆる化学の領域において「電子のふるまい」をさぐることが重要である。それは化学が「諸原子が核外電子を媒介とする相互作用をすることによって起こる諸原子の結合と分離を研究する自然科学の一部門」(田中実 1967)という特質による。

原子からマクロ物質へ至る結合の筋道は, 電子をなかだちとして[0]のように分類される。[0a]は無機化合物であり[0b]は炭素化合物の世界で圧倒的に多くみられる。

- [0] a. 多数の原子を直接次々につないで, そのままマクロ物質をつくる方式
- b. 比較的少ない数の原子をたがいに結びつけて, いったん分子という安定な物質系をつくる。ついでこの分子を多数つなぎあわせてマクロ物質をつくる方式



———泉 (1985) をもとに作成

[0b]の原子-分子-マクロ物質へ至る筋道の典型が炭素化合物である。炭素化合物は, C, H, O, N (炭素・水素・酸素・窒素の各元素)を中心とした僅かな元素から, 複雑で多様な構造をもつ分子を形成することができる<sup>2)</sup>。分子という階層は, 安定した存在で化学的反応の基本単位(田中一 2006)という特徴をもつ。分子の化学的性質はその大きさや複雑さに関係なく, それをもつ官能基-特定原子(団)の性質によって決まる(McMurry 2008: 73)。官能基に着目することで, 数千万種という夥しい数の炭素化合物を分類することができるのである。したがって[1]が炭素化合物の特質であるといえる。

- [1] 炭素化合物の化学的性質は分子内の官能基に規定される

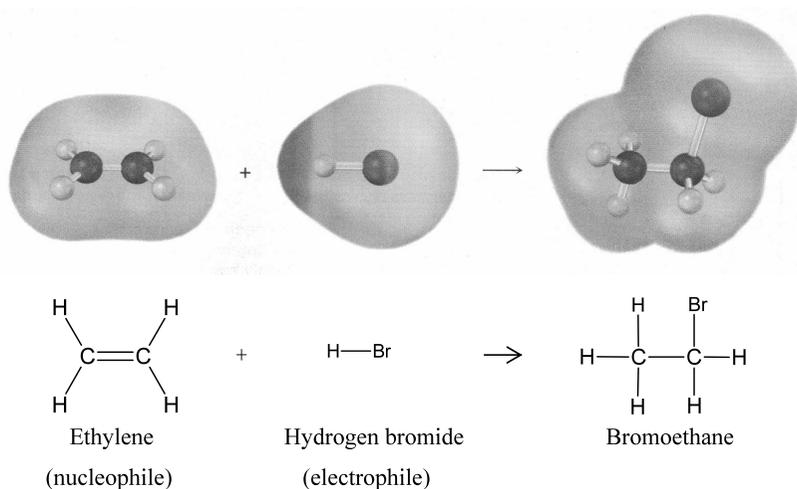
## 1.2 官能基とは何か—炭素化合物の反応機構・反応形式—

官能基の有用性は、炭素化合物の反応機構・反応形式—それがなぜ・どのように—と結びついている。反応機構によって炭素化合物の化学反応を統一的に、反応形式によって官能基を体系的に捉えることができるからである。

### 1.2.1 一般的な有機反応機構としての極性反応

有機化学反応の大部分を占め一般的にみられる反応機構は[2]の極性反応である(井本 1990 : 46 ; McMurry 2008 : 139)。これは「分子内の分極という現象が…大切な有機反応理論の拠りどころ」(井本 1990 : 46)となっており、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。官能基は分子内で電子豊富／不足な部分である。

[2] 分子内の分極した電子豊富／不足な部分に、別の分子(またはイオン)の電子不足／豊富な部分が反応する



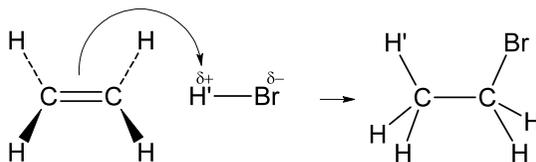
————— McMurry (2008 : 147)

### 1.2.2 極性反応の多様なあらわれとしての3つの反応形式—付加・置換・脱離—

官能基は、3つの反応形式—付加・置換・脱離—の何れかに該当するか、組み合わせることによって説明することができる。官能基の化学的性質は、反応形式によって特徴づけられる。付加・置換・脱離の各反応形式<sup>3)</sup>の典型例を[3]に示す。これらは何れも極性反応である。つまり各反応形式は、極性反応機構の多様なあらわれとして理解できる。

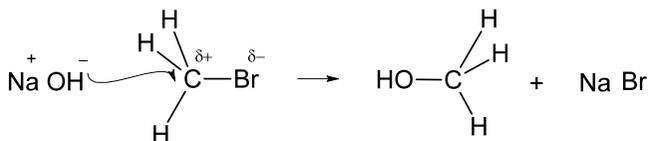
[3] a. 付加反応 (addition reaction)

どの原子または原子団も“取り残される”ことなく、付け加わる型の反応



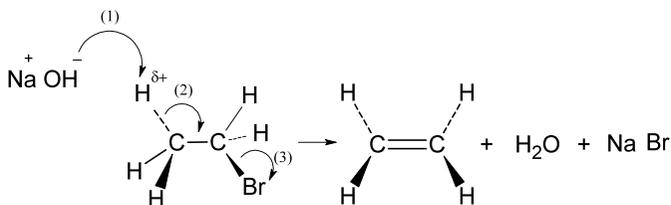
b. 置換反応 (substitution reaction)

原子または原子団が、ほかの原子または原子団で置き換わる型の反応



c. 脱離反応 (elimination reaction)

原子または原子団が、除去される型の反応



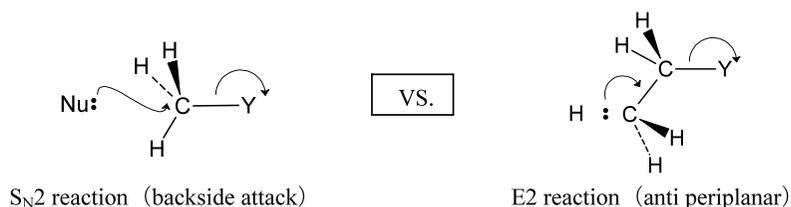
—————McMurry (2008 : 133-4, 350, ) をもとに作成

[3 b] と [3 c] の反応の分かれ道は、求核試薬が C<sup>+</sup> に攻撃するのか H<sup>+</sup> なのかによる (井本 1990 : 124)。[3 b] のような二分子による求核置換反応を S<sub>N</sub>2 (substitution nucleophilic bi-molecular) 反応という。一方 [3 c] のような脱離反応を E2 (elimination bimolecular) 反応という。

### 1. 3 官能基の体系的整理

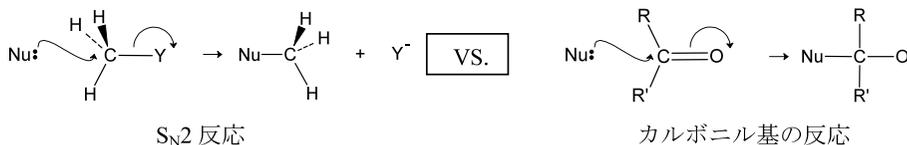
官能基に着目する有用性は、炭素化合物をグループ化できるところにある。それゆえ個々の官能基を脈絡のない事実の集合として扱うことはできない。それらを結びつける体系的な捉え方がどうしても必要になる。この立場は新たに学ぶ官能基の反応性について予言的な能力を発揮しうる。そこで 1.3 では、1.1 と 1.2 の検討に加えて McMurry (2008) および櫻井 (2002) に依拠することで官能基の体系的整理を行う。[4] は 1.3 の結論—体系的な官能基の捉え方—である。その論拠を以下で明らかにする。

- [4] a. 不飽和炭化水素（アレーンを除く）の一群の化学は、求電子付加反応である  
 具体例は [3 a] を参照のこと
- b. C-Y 型と C=O をもつ一群の化学は、S<sub>N</sub>2 反応か S<sub>N</sub>2 反応と対比可能である  
 （ここでは Y を電気的陰性な原子として総称する）
- 1. C-Y 型をもつ一群の化学は、S<sub>N</sub>2 反応か S<sub>N</sub>2 反応と対比可能な E2 反応である



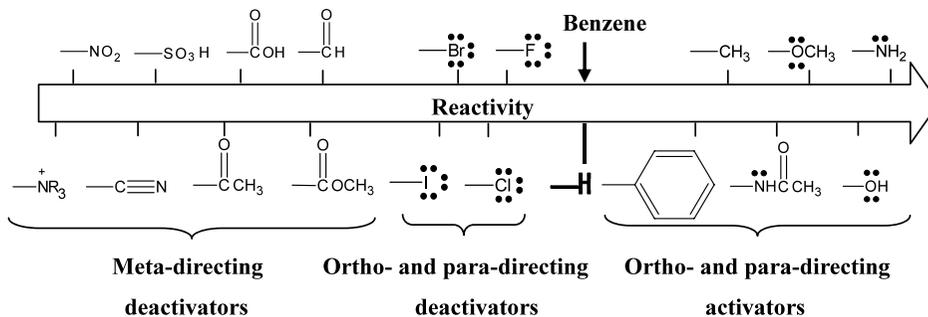
—————McMurry (2008 : 388) をもとに一部改変して作成

- 2. C=O をもつ一群の化学は、S<sub>N</sub>2 反応と対比可能な求核付加反応の化学である



—————櫻井 (2002 : 114) をもとに一部改変して作成

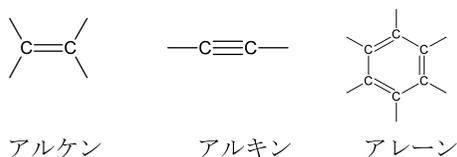
- c. アレーンは、求電子置換反応の化学である。反応性と配向性は、置換基の性質（誘起効果と共鳴効果によって制御）によって決まる。



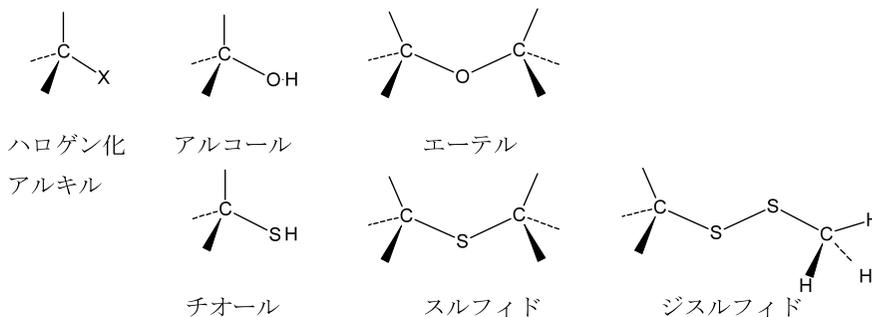
—————McMurry (2008 : 561) をもとに作成

McMurry (2008 : 73-9) は構成元素と結合次数から官能基を [5] のように分類している。

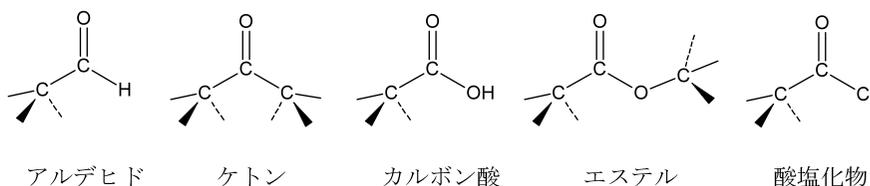
[5] a. 炭素-炭素多重結合をもつ官能基



b. 電氣的に陰性な原子と炭素との単結合をもつ官能基



c. 炭素-酸素二重結合 (カルボニル基) をもつ官能基



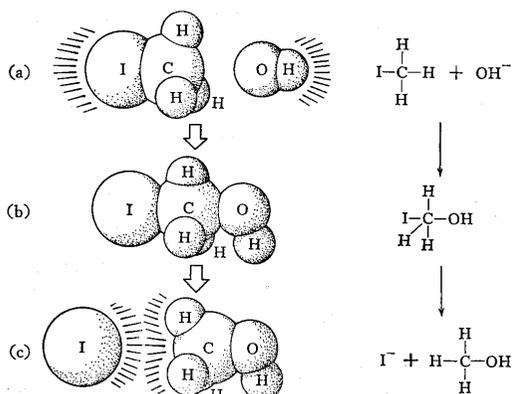
—————McMurry (2008 : 74-5, 78) をもとに作成

まず [5 a] を, [4 a] [4 c] のように別の体系とする根拠を述べる。[5 a] の一群は不飽和炭化水素化合物とよばれ, 電子豊富な部分をもつ。そのため求電子試薬 (電子不足) と反応する一般性をもっている。このときアルケンとアルキンの化学は, 求電子付加反応が支配的 (McMurry 2008 : 279) である。しかしアレーンは明らかに不飽和であるにも関わらず, アルケンに特徴的な求電子付加反応をまったく行わない。そのかわりにゆっくりとした求電子置換反応を行う (McMurry 2008 : 547) のである。それはアレーンが極めて安定で反応性が乏しいという独自性による。それゆえ求電子置換反応という一般性をもちながら, 置換基の性質によって反応性と配向性に影響を及ぼすのである [4 c]。

このように同じ不飽和炭化水素化合物であっても, 反応形式が異なるだけでなく新たな論理を必要とする以上, 別の体系として扱うべきである。

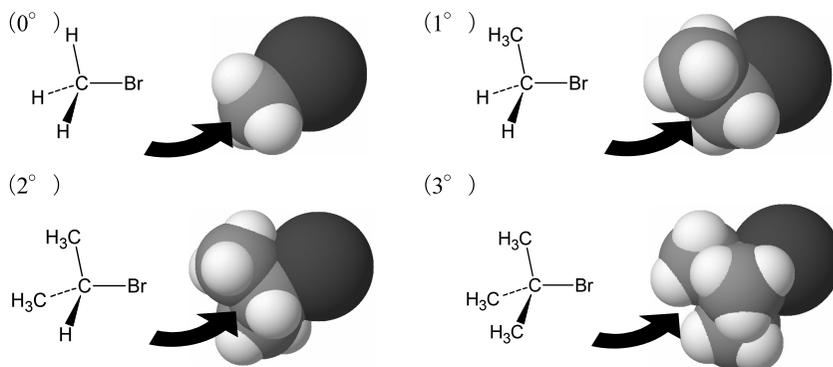
次に [4 b] の体系とその構造 [4 b-1 ; 4 b-2] について述べる。適用範囲の広い  $S_N2$  反応を基軸とすることで、[4 b] を統一的な体系として理解することができる。 $S_N2$  反応の特性と影響を及ぼす最も重要な因子<sup>4)</sup> は [6] のようにまとめることができる。

- [6] a.  $S_N2$  反応では、求核試薬は離れていく脱離基から 180 度離れた方向から背面攻撃し基質の立体化学は反転する（風で反転する傘のイメージ）



——長倉 (1958)

- b.  $S_N2$  反応に寄与するもっとも重要な因子は立体障害である。相対的に障害の少ない部位に起こる



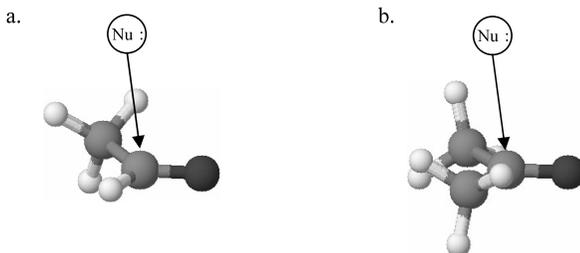
——McMurry (2008 : 366) をもとに作成

[5 b] の一群において一般的にみられる反応は、 $S_N2$  反応と  $E2$  反応である<sup>5)</sup>。 $E2$  反応は [4 b-1] の例で示したように  $S_N2$  反応と対比可能である (McMurry 2008 : 388 ; Sykes 1995 : 129)。

[6] によって [5 c] のカルボニルの化学も理解可能である。カルボニルの反応の見方は  $S_N2$  反応と対比可能 (櫻井 2002 : 114) なのである。それは [6 a] の背面攻撃と反転のイメージに

起因している。[6 b] の立体障害の概念は、カルボニルの反応性を予測するのに有効である。[7] はアルキル基の置換数にともなう立体障害の大きさを示している。[7 a] のアルデヒドは、[7 b] のケトンに比べて立体障害が小さい。攻撃する求核試薬は [7 a] のカルボニル炭素の方が容易に接近しやすい。したがって [7 a] は [7 b] に比べて相対的に高い反応性を示すのである。

[7]



———McMurry (2008 : 703) をもとに作成

このように [6] によって特徴づけられる  $S_N2$  反応は、 $E2$  反応を、カルボニルの化学の反応を考える手立てとして機能しうる。求核試薬とカルボニル基の相互作用を、ダイナミックな過程としてイメージすることも可能となろう。したがって [4 b] を統一的な体系としてみなすことができる。

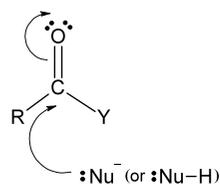
最後に [4 b-2] に記したカルボニルの化学の一般性とカルボン酸誘導体の化学の特殊性について述べる [8]。[8 a] に示すように、カルボニルの化学は求核付加反応からはじまるものである。アルデヒドやケトンの化学は、求核付加反応であるのに対して、カルボン酸は、求核付加反応と脱離反応を行う。これは [8 b] のように脱離基 Y が存在するからである。したがって、カルボニルの化学の一般性は求核付加反応であり、カルボン酸誘導体の特殊性は脱離基 Y による脱離である。

以上の検討によって [4 b] の主要な骨格を明らかにした。[4 b] の体系を維持するためには、[4 b-2] の前提となる付加反応を [4 b] の前に扱う必要がある。そのため [4 a-c] という順序をもった構造として整理することができる。

[8]

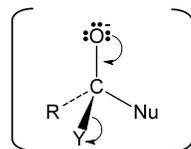
a.

- (1) Addition of a nucleophile to the carbonyl group occurs, yielding a tetrahedral intermediate.

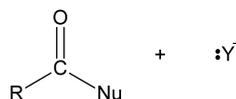


(1) ↓

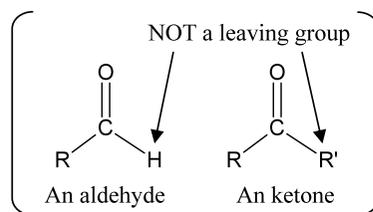
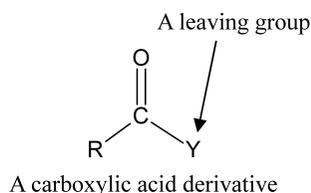
- (2) An electron pair from oxygen displaces the leaving group, generating a new carbonyl compound as product.



(2) ↓



b.



———McMurry (2008 : 789-90) をもとに作成

## 2. 先行実践の到達点と課題の設定

本章では教育内容構成一何を・どのようなまとまりで・どのような順序で—という観点から、先行実践から引き継ぐ有効な知見と、解決する課題を明らかにし、教育内容構成の要件を抽出する。

個々の検討に入る前に、主要先行実践の位置づけ、および本稿との関係を概観しておく。先行実践は2つのグループに分けることができる。

第1のグループは、構造論—有機化合物は炭化水素基と官能基である—に力点が置かれ、反応機構・反応形式を扱わない実践である。そのようなものとして、高橋(1967)の整理に基づく、中学校の鈴木(1969 a-d)、高校の谷井(1986)、盛口(1984)、山本(1994)などの実践を挙げることができる。高橋(1967)は中学校の有機化学教育を念頭に置いているが、高校化学の内容構成の方法としても検討すべき中身が多く含まれている。

第2のグループは、官能基の指導を前提として、極性反応機構と反応形式を認識させるものである(岡・井野口2000; 岡・村井・井野口2001)。内容構成の特徴は、反応機構の指導の後、

反応形式の分類に従って, 既習の官能基を組み込むものである。

以上の整理からわかるように, 官能基と反応機構・反応形式の教育は, それぞれ独立したものとして位置づけられている。

## 2.1 高橋(1967)に基づく実践の検討

有機化学の教育内容構成において, もっとも有効とされてきた指針は高橋(1964)である。その骨格は[9]のようにまとめることができる。[9a]は[9b-d]によって根拠づけられている。以下では[9b-d]とそれに基づいた実践(鈴木1969a-d; 谷井1986; 盛口1984; 山本1994)を中心に検討を試みる。

- [9] a. 代表的な有機化合物は, エチルアルコール( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )である
- b. 分子の中の一部だけが変化することにより, 原物質と共通した性質, 違った性質ができる。変化しない部分は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (Alkyl Group)のような油っ気であり, 変化する部分はOHのような水っ気(Functional Group)の部分である
- c. 有機化学反応の特色はひとつの物質から多様な物質が生成することであり, 一定の反応条件で大体特定の化合物が生成する
- d. Functional Groupが変化して, これ以上変化できなくなったのが石油などのパラフィン類( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ )であり, 「死んだ有機物」である。有機化合物の特色である多様な変化を起こさないことから, パラフィン類は特殊な有機化合物である。一方「死んだ有機物」である石油に極性グループがつけられ復活した種々の有機化合物は純物質に分離され, 石油化学は現在もっとも重要な有機化学工業である

—————高橋(1967: 87-93)をもとに作成

### 2.1.1 変化する部分と変化しない部分— [9b] に関して—

[9b]の変化する部分としての官能基, 変化しない部分としての飽和炭化水素基の区別という枠組みは, 授業プログラム全体を貫く構成論理として有効であろう。その根拠は, 1. で述べた炭素化合物の特質と化学史の成果に求めることができる。

炭素化合物の特質は[1]—炭素化合物の化学的性質は分子内の官能基に規定される—である。したがって, 未知の複雑な炭素化合物であっても, 官能基に着目できる概念を獲得させることが重要であるといえる。官能基に着目できることは, 変化しない部分を特定できることと不可分であるから, この区別は妥当である。

化学史の成果も参考になる。複雑な構造をもつ炭素化合物の場合, 電子のレベルでその構造と反応を統一的にとらえることは容易ではなかった。それゆえ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り舞いをするのか」を解明することが求められていた(徳元1987a: 174-5)のである。ここで登場した有機電子論によって, 複雑な化合物であってもその構造と反応を統一的にとらえることが可能となった。こうした人間の認識過程の分析からも, 「変化する部分と変化しない部分の区別」を指導上の重要なモメントとしてみなすことができるだろう。

しかし問題もある。以下に述べる2つの問題は、教育内容の構成論理と構成単位の検討を必要としている。

第1に、高橋（1967）に依拠した鈴木（1969 a-d）や谷井（1986）の実践では、「変化する部分としての官能基」というように捉えさせられていない。鈴木（1969 c : 24-5）では「アルコールが水的であるのはOH基が存在するからであろうという考え方はそうスナリと得られなかった」「OHが存在し、OHからHがはなれてH<sub>2</sub>になるという考え方はでなかった」とされる。谷井（1986 : 53-4）でも「“Naは反応性が強いので少しの構造のちがいで反応する”とまでは考えているのですが、OHの官能基の存在を明確には意識できてはいない」とされている。

問題の所在は、溶媒の学習—似たものどうしは溶ける—を軸にして[9 b]の教育内容を構成<sup>6)</sup>する点にある。化合物の構成要素—炭化水素+OH—を認識させるために、初期の学習段階で炭化水素どうしの反応を扱うことになる。そのため「変化しない部分としての炭化水素基、変化する部分としての官能基」という認識が成立しないものと考えられる。

そこで[9 b]を授業プログラム全体の構成論理とする点で継承しつつ、具体的な扱いは[10]とする。この立場は[1]の炭素化合物の特質にも合致している。

[10] 変化する部分と変化しない部分の区別は、それぞれを特定できてはじめてわかる。ここで官能基の反応性だけを扱う

第2に[9 b]や[10]の枠組を保持しつつ、官能基による「反応の規則性」を捉えさせる必要がある<sup>7)</sup>。この点において、もっとも優れた試みは山本（1994）である。山本（1994 : 35-6）は、初期の学習で[11]の（学習）課題を提示する。

- [11] 1 ア～クの物質は次のような示性式で表わされる。それぞれを構造式にしなさい。
- ア. CH<sub>3</sub>CHO    イ. CH<sub>3</sub>COOH    ウ. CH<sub>3</sub>OH  
 エ. HCOOH    オ. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>    カ. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH  
 キ. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>    ク. HCHO
- 2 ア～クの水溶液について、液性をリトマス試験紙で調べ、さらに還元力の有無をフェーリング反応で調べなさい。
- 3 実験結果と構造式を見比べ、化学的な性質と構造とはどんな関係があるかを考えなさい。

—————山本（1994 : 35-6）をもとに作成

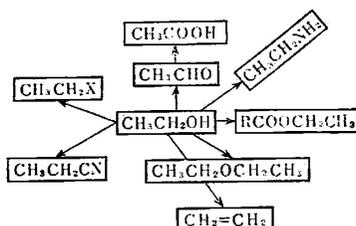
[11]の課題と実験結果から「-CHOがあれば還元力があり、-COOHは酸性で、-NH<sub>2</sub>は塩基性を示す部分だとまとめ、官能基の違いが有機化合物の化学的性質の違いになることをまず印象づける」（山本 1994 : 36）としている。[2] [3]の反応機構・反応形式によって官能基を教えるという点<sup>8)</sup>、[9 b]の変化しない部分としての炭化水素基という点では課題が残るものの、反応の規則性を捉えさせる点では有効であろう<sup>9)</sup>。そこで[12]を設定することができる。

[12] 「異なる化合物の間に, 反応の規則性がある」ことを反応機構・反応形式のレベルで教えると同時に「変化しない部分としての飽和炭化水素基」を認識させる

### 2.1.2 炭素化合物の学習を何から始めるか—[9 c-d]に関して—

先行実践の多くが, アルコールから炭素化合物の学習をはじめると主張する (鈴木 1969 a-d; 盛口 1984: 184; アルケミストの会編 1982)。これは [9 b] を前提として [9 c] —有機化学反応の特色はひとつの物質から多様な物質が生成することであり, 一定の反応条件で大體特定の化合物が生成する ([9 c'] を参照) —および [9 d] —パラフィン類は「死んだ有機物」であり, 特殊である—に基づいている。

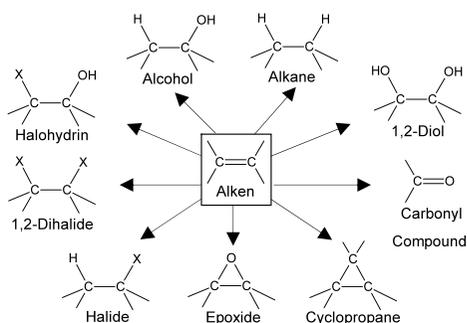
[9 c']



—————高橋 (1967: 89)

確かに [9 c] や [9 c'] のように, アルコールはカルボニル, エーテル, アミン, ハロゲン化アルキルなどに変化可能である。しかし, あらゆる有機合成の出発物として典型的な位置を占めるのはアルケンである [13]。

[13]



—————McMurry (2008: 213) をもとに作成

アルケンがこのような位置づけを担う以上, 重要なのは [9 d] の「“死んだ有機物”である石油に極性グループがつけられ復活した種々の有機化合物は純物質に分離され, 石油化学は現在もっとも重要な有機化学工業である」という点にあるだろう<sup>10)</sup>。つまり, われわれは, 炭素化合物にたいしてどう化学的に働きかけてきたのかという視点から, 内容構成の論理を検討する必要がある。

一般に, 知性体 (人間) の活動は, 常に目的的であって, この目的性こそ知性体に特有な点

(田中一 1985) である。われわれは、燃料精製過程の副生成物である不飽和炭化水素の高い反応性を目的的に利用し、新たなマクロ物質を合成してきた。つまり官能基の化学的認識は、目的的なマクロ物質の合成と深くかかわっているのである。このような特質からみて、燃料物質と合成物質の生成を、区別と連関をもって捉えさせることは認識形成上のモメントになりうると考えられる。

燃料物質は変化しない飽和炭化水素の化合物の一群であり、合成物質の典型は官能基アルケンをもつ。したがって [12] - 「異なる化合物の間に、反応の規則性がある」ことを反応機構・反応形式のレベルで教えると同時に「変化しない部分としての飽和炭化水素基」を認識させる必要がある - を損なわない形で [14] を設定することができる。

[14] 化石燃料に対する目的意識的なはたらきかけによって、燃料ルートと合成ルートの炭素化合物を区別することができる

ただし、燃料生成過程から副生成物が生成される過程はラジカル反応機構であり、極性反応とは異なる<sup>11)</sup>。したがって、授業プログラムでは化石燃料の熱分解の過程についてはふみこまず、主にアルケン生成の事実とその反応性の区別を教えることになるだろう。

## 2.2 岡・井野口 (2000) および岡・村井・井野口 (2001) の検討

岡・井野口 (2000) および岡・村井・井野口 (2001) では、官能基の指導を前提とした、反応機構・反応形式の学習指導案 (4 時間) が示されている。学習指導案における目標と指導計画は、それぞれ [15] と [16] となっている。

- [15] a. 今までに学習した有機化学反応の多くは、置換，付加，脱離で説明できることを理解させる  
 b. 多くの有機化学反応の第一段階は，分子中の電子不足の部分にアニオンが求核攻撃するか，分子中の電子豊富な部分にカチオンが求電子攻撃するかであることに気づかせる  
 c. 未知の有機化学反応を予想する能力を身につけさせる

————— 岡・村井・井野口 (2001 : 4-5)

[16]

時間	学習内容
第1時	反応の種類，化学反応種
第2時	求核置換反応，求電子置換反応
第3時	付加反応
第4時	脱離反応，付加と脱離による反応

————— 岡・村井・井野口 (2001 : 5) をもとに一部改変して作成

[15 b-c] は授業目標の基軸たりうる中身であり、本稿でもこの立場をすすめる。ただし [15 c] については、[15 a] や [16] の具体的な内容を検討した後に改めて検討する。

さて [15 a] と [16] からは、「反応形式に従った教育内容の構成」という特徴を理解できる。確かにそれぞれの官能基の化学は、置換・付加・脱離の各反応によって説明することができる。しかしこれを教育内容の構成論理としてそのまま採用すれば、官能基の一般的性質と [4] で示した官能基の体系的な捉え方を放棄することになる。以下では、3つの問題点を指摘する。

### 2. 2. 1 官能基の一般性の問題

第1の問題点は、[4 c] -アレーンは、求電子置換反応の化学である。反応性と配向性は、置換基の性質（誘起効果と共鳴効果によって制御）によって決まる一が説明できないところにある。

岡・村井・井野口（2001：8-9, 11-3）では、アレーンの化学が第2時（求電子置換反応）と第4時（付加と脱離反応）で扱われている。そのためある場合は求電子置換反応であり、別の場合は付加反応と脱離反応によって説明される。したがってアレーンの化学の一般性を捉えさせられないだけでなく、反応性の違いを説明することができない。

第2に、カルボニルの化学の一般性を明示的に扱っていないことが挙げられる。

[16] の第4時「付加と脱離の反応」では、カルボン酸の反応が扱われている（岡・村井・井野口 2001：15）。カルボン酸の化学は、[8] のカルボン酸誘導体の化学の典型的な位置を占める。その意味でこの反応を扱うことは妥当といえる。しかし [4 b-2]  $\text{-C=O}$  をもつ一群の化学は、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応と対比可能な求核付加反応の化学である一という体系的視点が欠けているため、カルボニルの化学の一般性を放棄することになる。

### 2. 2. 2 官能基間の内的連関の問題

第3の問題点は、[5 a] の不飽和炭化水素の化合物の一群における区別と連関である。[4 a] と [4 c] に示したように、アルケン・アルキンとアレーンは異なる体系に位置づけられる。このときアレーンの特殊性は、アルケン・アルキンのような付加反応を起こさないという事実を端緒にして理解される。

ところが岡・村井・井野口（2001：8-10）では、第2時にアレーンの求電子置換反応、第3時にアルケン・アルキンの付加反応が扱われている。それゆえ、第2時の「指導者の活動」では「ベンゼン環は安定で、付加反応よりも置換反応のほうが起こりやすいことを確認」（岡・村井・井野口 2001：8）した上で求電子置換反応を教え、第3時で改めて付加反応を扱うことになる。

これは全体としては [4 b] の体系を破壊することになる。なぜならば、[16] の順序構造一求核置換反応 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )、求電子置換反応、(不飽和の) 付加反応、脱離反応、付加反応と脱離反応一では、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応を適用できない反応一求電子置換反応と不飽和の付加反応一を途中で扱うことになるからである。

以上の検討から、先行実践の到達点と教育内容構成の課題を2点指摘することができる。

第1に、[15 c] -未知の有機化学反応を予想する能力を身につけさせる一ことの実体は、[15 b] の電子豊富な部分と電子不足な部分が反応する、ということに限定されよう。すでに学んだ官能基の反応形式を適用して、新たな官能基の一群に働きかけられるような順序構造の解明は今後の課題といえる。そこで本稿では [4] に基づき、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応を基軸として、 $\text{E}2$  反応、カルボニルの化学に適用させる「教育内容のまとまり」を設定する。

第2に、[15 a]と同様の立場から反応形式を理解させるとしても、官能基を体系的に捉えさせなければならないという基本的視点を確認する必要がある。それは官能基と反応機構・反応形式の教育を統一的に扱うという、授業プログラムの構成単位の妥当性を明らかにしている。したがって、官能基と極性反応を統一的に扱うために、生徒の概念形成に有効と思われる「わかり方の筋道」を検討し、教育内容の論理構造を仮説的に設定することが課題といえる。

### 3. 「極性反応とは何か」の教育目標の構造

1. および2.での検討から、授業プログラムの課題は「官能基と極性反応の概念を統一的に、官能基を反応形式によって体系的に捉えさせる」ことに集約される。官能基の化学的性質は、極性反応機構と3つの反応形式によって理解できる[2][3]。そこで授業プログラム「極性反応とは何か」では、扱う官能基の一群を[4 a-b]に限定して教育内容の構成を行う。[4 c]のアレーンの化学は、[4 a-b]を前提としたまとまりとして位置づけることになる。

したがって指導過程の基本構造は、官能基と極性反応の概念形成を最初の段階で行い、[4 a-b]に基づいて、 $S_N2$ 反応を基軸として、新たな官能基と反応形式を獲得させる形になるだろう。

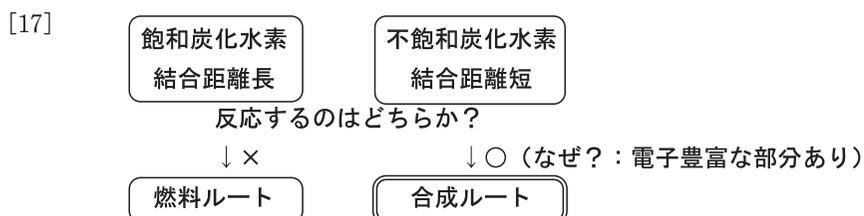
そこで3.では、これまでに検討した教育内容構成の要件を足場にしながら、さらに以下の点について検討を行う。まず導入部（炭素化合物の化学の世界へいかに誘うか）から本体部の核となる官能基と極性反応の概念形成に関して、化学史の成果に基づいて教授仮説を設定する(3.1)。次に $S_N2$ 反応および $S_N1$ 反応と対比可能なGrの教育内容構成について、その論理構造を述べる(3.2)。以上の検討より、「極性反応とは何か」における教育目標とその構造を明らかにする(3.3)。

#### 3.1 官能基と極性反応の概念形成に関する教授仮説

##### 3.1.1 導入部の教育内容構成のアプローチ

[9 b][10]では、変化する部分としての官能基、変化しない部分としての飽和炭化水素基の区別という、授業プログラム全体を貫く教育内容の構成論理を述べた。官能基の反応性だけに注目させて、反応機構と反応形式を教えるためには、この区別を最初の段階で認識させる必要がある。変化しない飽和炭化水素にたいして、最初に扱うべき官能基はアルケンである。その根拠は[4 a][13][14]に求めることができる。

この区別を認識させると同時に、化学反応における電子の役割を認識させる必要がある。化学にとって「電子のふるまいを探る」ことが決定的である以上、導入部では電子によって化学反応を考えざるえない状況を保障し、先々の学習に適用できるようのものでなければならぬからである。そこで[17]のようにして「反応する・反応しない部分を区別する考える手立て」を与えることができる。



### 3. 1. 2 化学史の成果にもとづく教授仮説の設定

化学教育における極性反応の概念形成研究では、未だ積極的な教授仮説が提示されていない。実践の到達点は「出来上がったもの」としての極性反応を説明するものであって、それを客観的な授業プログラムと見做すことはできない。

「出来上がったもの」としての科学は、その発生的な過程を捨象することによって成立している。それゆえ教科教育を基盤とした教授学研究では、母体学問をめぐる認識論的考察—科学史的分析、科学的認識の成立過程についての研究—が必要になる。したがって、化学教育における概念形成研究では、化学史的分析ないしは化学史研究に依拠することによって、教育内容の論理構造を仮説的に設定することが有効である。

以下で具体的に検討しよう。

徳元 (1987 a) および徳元 (1987 b) は、R. Robinson の認識過程の分析を通して、有機電子論の形成に果たした仮説の役割を指摘している。その認識過程は [18] のように整理することができる。

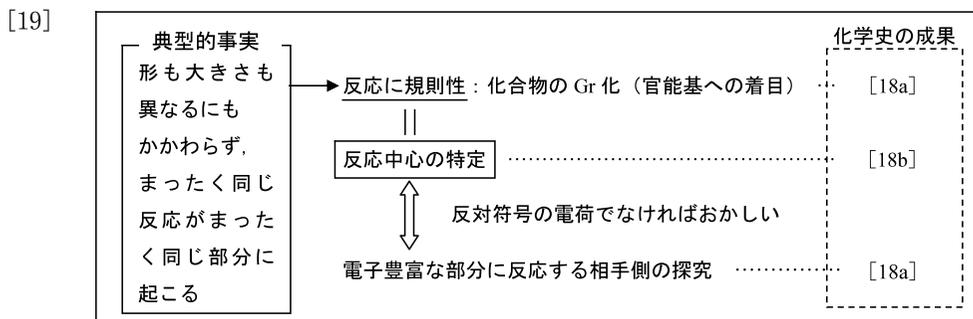
- [18] a. 有機電子論着想は、反応の規則性の考察からはじまった  
 b. 原子価の修正によって化学反応を説明するのではなく、分子中の活性だと思われる部分 (反応中心) を指摘した [仮説 1]  
 c. 反応にかかわる諸分子の構造の違いによる反応過程中の弱いつながりを指摘した [仮説 2]

—————徳元 (1967 a : 67) をもとに作成

この Robinson による有機電子論の着想は、芳香族置換生成物の合成研究を中心に進められた。芳香族置換生成物の配向性と反応性は、[4 c] で述べたように誘起効果と共鳴効果によって制御されている。しかし、初期の学習段階で芳香族置換生成物の反応を扱うことは適切とは考えられない。それは、誘起効果と共鳴効果という2つの区別を必要とし、しかも芳香環の安定性の理解が必要だからである。したがって、初学者にとっては、特定原子団に着目することが困難 (渡邊 2009 : 135-6) であると思われる。

それでも [18] が有効と考えられるのは、Robinson における認識の結節点と生徒に提示すべき認識対象が合致しているからである。認識対象とは、反応の規則性から化合物をグループ化できること、反応中心を電子で考えること、反応を支配する分極状態の考察が反応機構を理解することにつながることである。

そこで官能基と極性反応の概念形成過程に関する教授仮説を、[19] のように仮説的に設定する。



[19] は [17] の区別を前提としている。つまり不飽和炭化水素の反応性を前提として、ここではさらにシクロメンテンー環状構造と官能基アルケンをもち、しかも炭素数の多い一のような炭素化合物に、まったく同じ反応が起こることを示す。つまり「形も大きさも異なるにも関わらず反応に規則性がある」ことを典型的事実として、二重結合に着目する有用性を捉えさせ、反応する部分としての官能基、反応しない部分としての飽和炭化水素基という概念を導入することができる。次に、反応に規則性がある ([18 a]) ことは、反応中心の特定 ([18 b]) と結びついていると考えられるので、[17] での化学反応における電子の役割がさらに明確に意識できると考えられる。これらを前提に、弱いつながり ([18 c]) に対応させて、反応する相手側の探究へと進む。「電子豊富な部分に電子豊富な部分が反応するとは考えられないので、電子不足な部分が反応するのではないか」といった考えを引き出し、分極状態の考察へと進むことができるだろう。

上記のような指導過程を経て、さらに官能基アルキンに適用させ、不飽和炭化水素の化学は求電子付加反応であることを一般化する。こうして極性反応と官能基の概念を形成すると同時に、[4 a] を理解することができると考えられる。

以上のような指導過程による教育内容の骨子を [20] のように設定することができる。

- [20] a. 炭素化合物の反応しない部分は飽和炭化水素基で、反応する部分は電子豊富/不足な部分をもつ官能基である
- b. 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決まり、炭素化合物をグループ化することができる
- c. 炭素化合物の化学反応のメカニズムは、分子内の分極した電子豊富/不足な部分に、別の分子（またはイオン）の電子不足/豊富な部分が反応するものである
- d. アルケンとアルキンの化学は、電子豊富な部分が求電子試薬に攻撃する求電子付加反応である

### 3.2 Sn2 反応および Sn1 反応と対比可能な Gr の教育内容構成

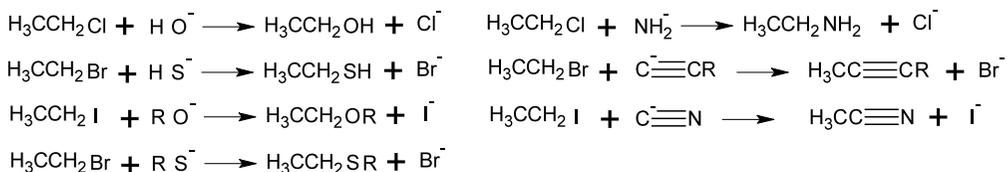
[4 b] の整理にしたがって、[4 b-1] および [4 b-2] の教育内容構成を行う。この一群の化学における認識の柱となるのは Sn2 反応である。以下では、もっとも典型的な反応を抽出する。生徒に提示可能な実験としての考察は、今後の課題である。

#### 3.2.1 C-Y 型の官能基の化学をもつ教育内容構成

[4 b-1] 一電気的陰性な原子と炭素の単結合を持つ官能基の化学は、Sn2 反応か Sn2 反応と対比可能な E2 反応である一のような官能基の体系的認識を形成するために、ハロゲン化アルキル、エーテル、アルコールの典型的な反応を抽出しながら、Sn2 反応と E2 反応の教育内容の構成を行う。

第 1 に、ハロゲン化アルキルは C-Y 型の典型的な官能基である。ハロゲン化アルキルは、Sn2 反応によって様々な炭素化合物を合成することができる [21]。

[21]



—————Bruice (2007 : 357) をもとに作成

$\text{S}_{\text{N}}2$  反応の特性と反応に影響を及ぼす因子は, [6 a-b] のように整理される。基本的には, 極性反応の理解を前提として, 電子豊富な試薬が電子不足な炭素へと攻撃することを予想できるだろう。残された課題は [6 a] の脱離基から  $180^\circ$  離れた方向から背面攻撃するイメージと, [6 b] の立体障害の概念を相対的な反応性の違いによって形成することである。アルキル基の大きさに応じて反応性の違いを示す比較実験としては [22] がある (Mohrig et al. 1999 : 71-3 ; Bell Jr. & Taber & Clark 2001 : 188 ; Vollhardt & Schore 2007 : 241-3)。

[22] 以下の溶液を入れた試験管に NaI 溶液を加える

- a. (第1級) 1-ブロモブタンのアセトン溶液  
… 直ちに NaBr の生成 (白色沈殿) がみられる
- b. (第2級) 2-ブロモプロパンのアセトン溶液  
… 試験管を温めてはじめて NaBr の沈殿がゆっくりと生成する
- c. (第3級) 2-ブロモ-2-メチルプロパンのアセトン溶液  
… 長時間加熱しても NaBr はまったく生成しない

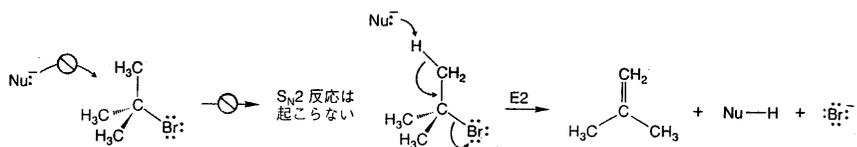
—————Vollhardt & Schore (2007 : 243) をもとに作成

[22 a-c] については, 第1級から第3級のハロゲン化アルキルだけでなく, 認識対象はメチル基まで含めるべきであろうが, このような比較実験によって立体障害の概念が捉えられ, 背面攻撃のイメージも可能となる。

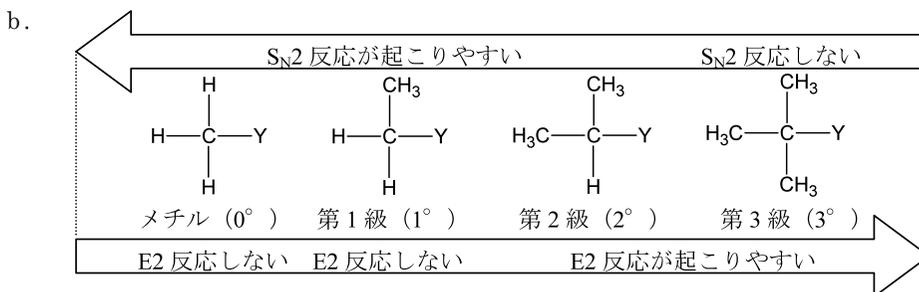
$\text{S}_{\text{N}}2$  反応と対比可能な  $\text{E}2$  反応については, 次のように捉えさせることができる。

$\text{S}_{\text{N}}2$  反応は, アルキル基の置換数が大きくなるにつれて行われなくなる。一方,  $\text{E}2$  反応はアルキル置換数が小さくなるにつれて行われなくなる。これは  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応と  $\text{E}2$  反応が競争的な反応であることを示している。立体障害という観点から,  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応と  $\text{E}2$  反応の相互関係は [23] のように理解される。

[23] a.



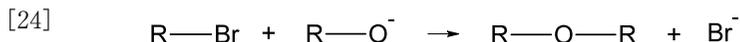
—————ジョーンズ (2000 : 239-40)



———— ジョーンズ (2000 : 239-40) をもとに一部改変して作成

S<sub>N</sub>2 反応が遅くなるにつれて、これと競争して起こる E2 反応が重要になってくる。臭化 t-ブチルのような代表的な第 3 級化合物においては、E2 と S<sub>N</sub>2 反応の起こる条件でも、E2 反応のみが進行する。臭化 t-ブチルの炭素 - 臭素結合の後方から攻撃が立体的に起こりにくいに対し、プロトンの引き抜きはさほど立体的な制約を受けないからである (ジョーンズ 2000 : 239-40)

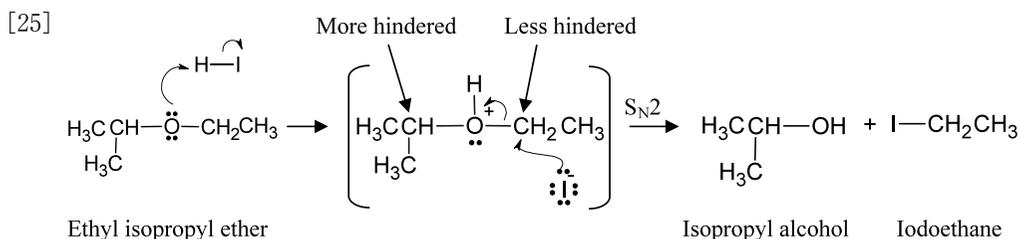
[23] の概念を最もよく示すものが、Williamson エーテル合成だろう (ベイリー 1992)。この反応は、S<sub>N</sub>2 反応における一般則にすべてしたがっている (McMurry 2008 : 675) だけでなく、現在でもエーテルを合成する最も優れた反応の一つである [24]。



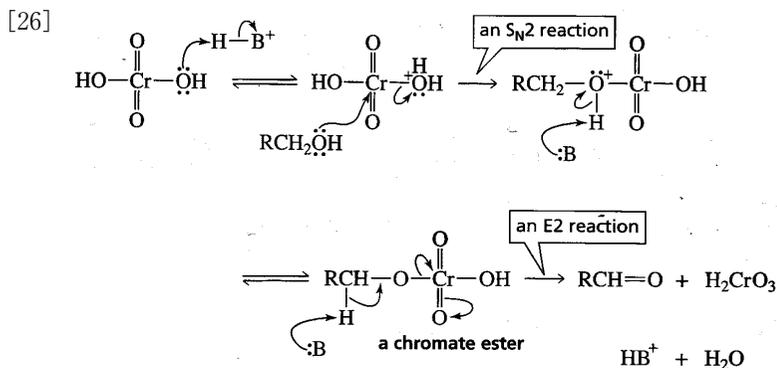
———— Bruice (2007 : 418) をもとに作成

この反応は [23 b] のように、メチル基、第 1 級、第 2 級にしたがって収率が低くなり、第 3 級ではエーテルを少しも得ることができない。そのかわりに第 3 級のハロゲン化アルキルによるアルケン合成は、最も高収率で得ることができる<sup>12)</sup>。

第 2 に、生成物であるエーテルの化学において、主要な反応は酸によるエーテル開裂である。これは典型的な S<sub>N</sub>2 反応である。たとえば、第 1 級と第 2 級のアルキルエーテルは、S<sub>N</sub>2 経路で反応し、I<sup>-</sup> や Br<sup>-</sup> が、立体障害が小さい側からプロトン化されたエーテルを攻撃する [25]。



第3に, 生成物のアルコールの化学において, もっとも有用で価値のある反応は酸化反応 (McMurry 2008 : 623-4) によるカルボニルの生成である [26]。酸化反応全体に  $S_N2$  および  $E2$  反応が関与して (Bruice 2007 : 446) おり, 第1級と第2級に反応が限定される。この反応は, 血中アルコール濃度の測定に使用されている。



以上の検討によって, [4 b-1] の教育内容を, [27] のように設定することができる。

[27] 電気的陰性な原子と炭素の単結合を持つ官能基の化学は, 求核置換反応か脱離反応である

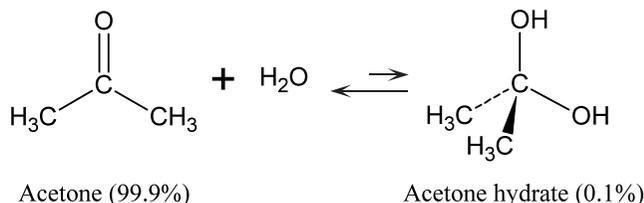
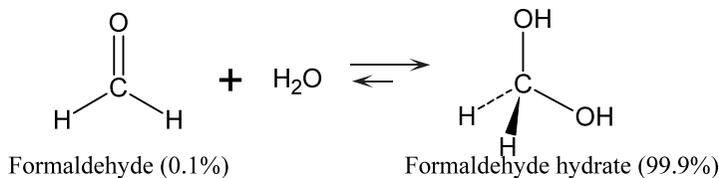
- a. ハロゲン化アルキルの化学は, 電子不足な炭素 ( $C^+$ ) に求核試薬が背面から攻撃して求核置換反応をする (雨傘が反転するイメージ) が, アルキル基が多くなるほど  $C^+$  に攻撃できず, 電子不足な水素 ( $H^+$ ) を引き抜く脱離反応を行う
- b. エーテルは,  $H-I$  などによる求核置換反応の化学である。O は電子不足な H と反応して電子不足な  $O^+$  になり, 電子豊富な  $I^-$  が立体障害の少ない側から攻撃して, 求核置換反応を行う
- c. アルコールは, 求核置換反応と脱離反応の化学である。電子豊富な部分をもつアルコールは反応剤の電子不足な部分と求核置換反応を行い, さらに反応混合物が  $H^+$  に攻撃して脱離反応を行う

### 3. 2. 2 C=O 型の官能基をもつ化学の教育内容構成

[4 b-2]  $C=O$  をもつ一群の化学は,  $S_N2$  反応と対比可能な求核付加反応の化学である。のような官能基の体系的認識を形成するために, アルデヒドとケトンの求核付加反応およびカルボン酸誘導体の典型的反応を抽出することによって,  $C=O$  型の官能基をもつ化学の教育内容の構成を行う。

第1に, アルデヒド・ケトンの求核付加反応において, 立体障害とのかかわりで理解可能な反応は,  $H_2O$  の求核付加 (水和) 反応である [28]。この反応は可逆的である。ホルムアルデヒドとアセトンでは, 平衡は立体障害の少ないホルムアルデヒドの方が有利である。

[28]

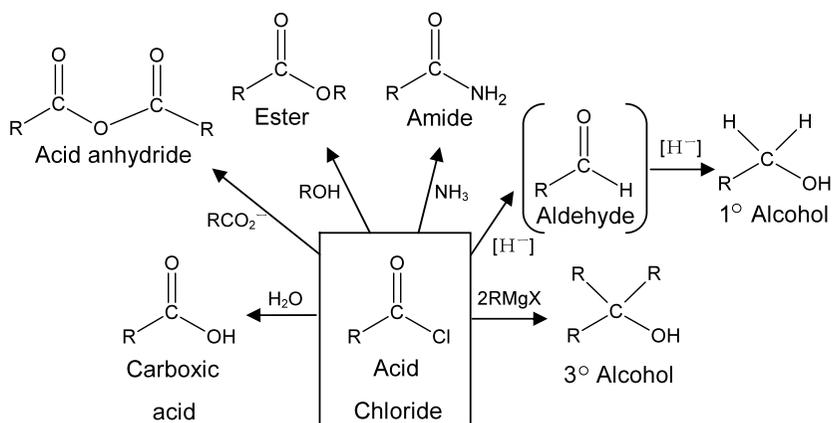


—————McMurry (2008 : 705) をもとに作成

この段階では [27] の指導を前提としている。したがって  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応と同様に、電子豊富な試薬が電子不足な  $\text{C}^+$  に攻撃し、基質の立体化学が反転するというイメージを適用できるものと考えられる。

第 2 に、カルボン酸誘導体の求核付加・脱離反応（全体としては置換反応）の典型は、酸ハロゲン化物の化学である。たとえば、酸ハロゲン化物のうち酸塩化物では、Cl という電気的陰性な原子を持つためもっとも強く分極している。したがって他のカルボン酸誘導体の中で、相対的にもっとも高い反応性を示す。酸塩化物は [29] のように、カルボン酸・エステル・アミドのような主要なカルボン酸誘導体に変換することができる。

[29]



—————McMurry (2008 : 800) をもとに作成

ここで重要な反応は、酸塩化物とアルコールによってエステルを合成するものである。酸塩化物でもアルコールのどちらの側であっても、かさ高い基は反応速度をかなり低下させる。したがって、アルコールによる反応性の順序は、第 1 級 > 第 2 級 > 第 3 級となる。

以上の考察から, C=O 型の官能基をもつ化学の教育内容の骨子は [30] のようになる。

- [30] カルボニルの化学は, 求核試薬が  $C^+$  へ攻撃することからはじまる求核付加反応である。ただし脱離基 Y を持つ場合は, 最後に Y が脱離反応する。
- アルデヒドとケトンの化学は, 電子豊富な試薬が電子不足な  $C^+$  に攻撃し, 基質の立体化学が反転する求核付加反応である。
  - カルボン酸誘導体の化学は, アルデヒドやケトンと同様に求核付加反応がはじまるが, 最後に Y が脱離反応する

### 3.3 「極性反応とは何か」における教育目標とその構造

最後に, 以上すべての考察を踏まえて, 授業プログラム「炭素化合物の化学—極性反応とは何か—」における教育目標 [31] とその構造 [32] を提示する。

[31]

#### 上位目標

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

#### 下位目標

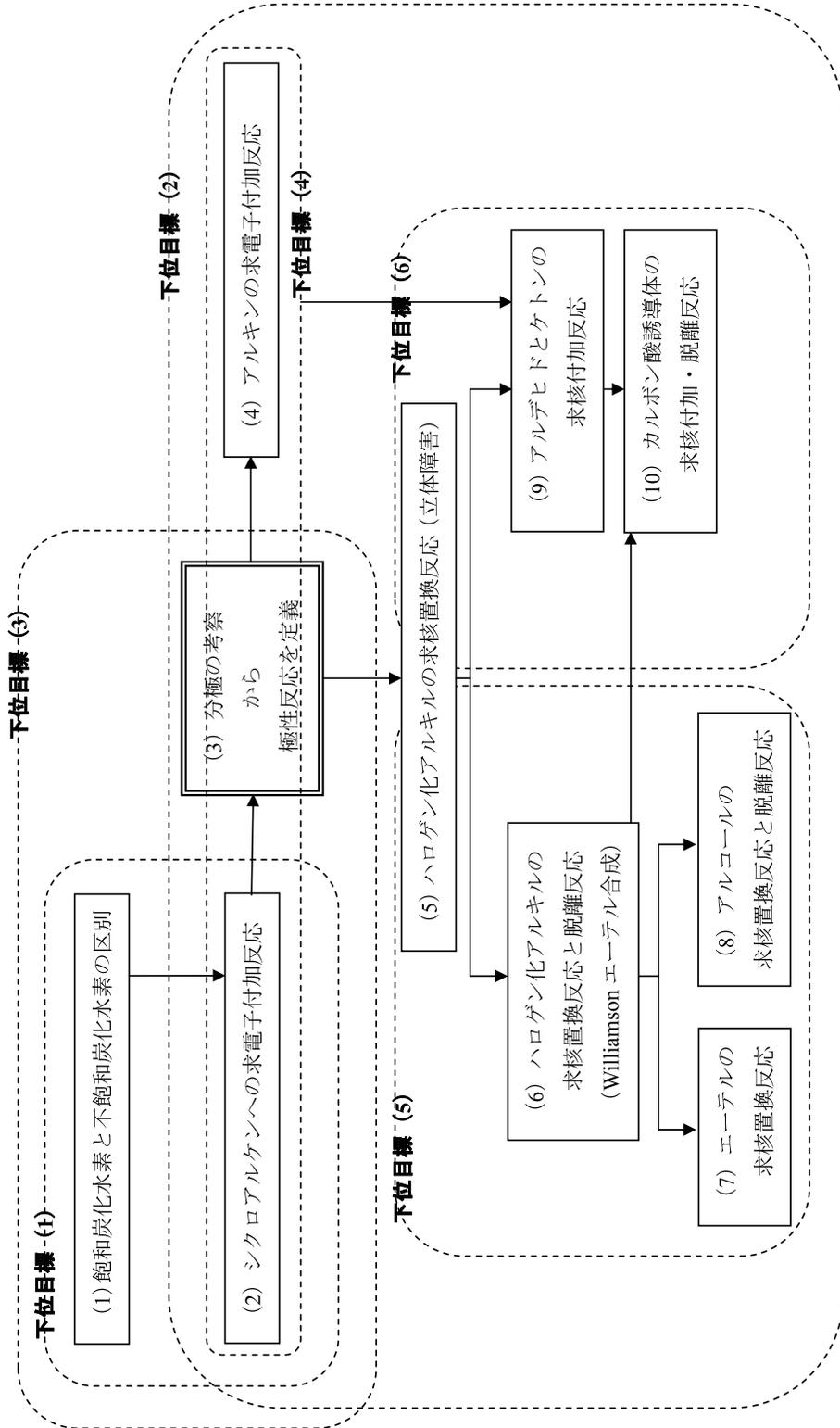
- 炭素化合物の反応しない部分は飽和炭化水素基で, 反応する部分は電子豊富/不足な部分をもつ官能基である
- 炭素化合物の化学的性質はその分子がもつ官能基の性質によって決まり, 炭素化合物をグループ化することができる
- 炭素化合物の化学反応のメカニズムは, 分子内の分極した電子豊富不足な部分に, 別の分子 (またはイオン) の電子不足/豊富な部分が反応するものである
- アルケンとアルキンの化学は, 電子豊富な部分が求電子試薬に攻撃する求電子付加反応である
- 電氣的陰性な原子と炭素の単結合を持つ官能基の化学は, 求核試薬が  $C^+$  へ攻撃する求核置換反応か,  $H^+$  を引き抜く脱離反応である
- カルボニルの化学は, 求核試薬が  $C^+$  へ攻撃することからはじまる求核付加反応である。ただし脱離基 Y を持つ場合は, 最後に Y が脱離反応する

[31] の目標は [32] の構造をもつものと考えられる。

[32] の見方について 4 点説明する。第 1 に, 実線の枠内の数字は指導順序を, 文字はその内容を示している。第 2 に, 二重の実線は極性反応を強調するためのものである。第 3 に, 点線の枠は下位目標との対応関係を示している。第 4 に, 矢印は実線枠内や点線の中身を適用させることを示している。

ここで, 下位目標の(1)と(3)は, (4-6) の獲得によって豊かに認識されるといえるが, 図の簡略化のために, 明示的に指導する部分に限定してあらわした。

[32]



#### 4. おわりに—本稿の概要と研究課題の整理—

本稿では、炭素化合物の化学の特質および先行実践の検討から教育内容構成の要件を整理し、その要件を満たす教育目標とその構造を仮説的に提示した [31-2]。

教育内容構成としての到達点は、以下の3点を挙げるができる。第1に、指導の内容と順序を規定する基本的な骨格を示した [31-2]。第2に、導入部から本体部の核となる官能基と極性反応の概念を統一的に扱うための教授仮説 ([17] [19]) を設定した。第3に、S<sub>N</sub>2 反応を基軸として、E2 反応、カルボニルの化学に適用させる「教育内容のまとめり」 ([27] [30]) を提示したことである。これらによって、19世紀的認識<sup>13)</sup>を生徒に追体験させるのではなく、真に学ぶに値する文化遺産を教授するアプローチを示すことができたと考えている。

一方で課題も残されている。生徒に提示する分子モデル (ミクロな思考) と実験 (マクロな事実) の結合、具体的な問題の設定と配列の順序を論じるためにはさらなる検討が必要である。つまり教材の構造および教授過程の考察を経た上で、教育内容の論理的脈略を明らかにする必要がある。したがって、授業過程構成に有効な教育内容構成を進めると同時に、授業プログラムを具体化することが今後の課題である。

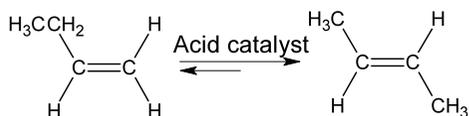
#### 注

- 1) 本稿では、このような枠組として玉田 (1990) に依拠している。
- 2) 炭素化合物と無機化合物を、成分元素と生成化合物の数からみると以下ようになる。

	成分元素	炭素と結びつく元素	生成される化合物の数
炭素化合物	Cを中心として	3種 (H, O, N) が主要構成要素	10 <sup>7</sup> のオーダー (数千万種)
		最大9種程度 (S, P, ハロゲンなど)	
無機化合物	C以外の100種程度		10 <sup>4</sup> のオーダー (数万種)

炭素化合物は、炭素を中心としたわずかな元素から 10<sup>7</sup> のオーダーの種類を有する。これは炭素原子の配向性によって複雑化・多様化するためである。

- 3) McMurry (2008 : 138) では付加反応・置換反応・脱離反応に加えて、転位反応を提示している。



東郷 (2004 : 170-4) によれば、転位反応は、電子欠損原子上で起こり、その原動力はカルボカチオンの相対的安定性にある。電子欠損した炭素への転位反応が起こるとしている。したがって、転位反応は官能基を特徴づける反応形式と見做すことはできない。そこで本稿では Sykes (1995 : 2) に基づいて、置換・付加・脱離の3つの反応形式によって官能基を特徴づける。

- 4) S<sub>N</sub>2 反応に影響を与える因子は以下の a-d. にまとめることができる。
  - a. 基質の立体効果 (立体障害)
  - b. 求核試薬
  - c. 脱離基
  - d. 溶媒

a-d. の因子による S<sub>N</sub>2 反応の影響を統一的に理解するためには、化学熱力学と反応速度論を教育内容に組み込む必要がある。一般に、化学反応の速度は一出発物の基底状態と遷移状態の間のエネルギーの差に相当する  $\Delta G^\ddagger$  によって規定される。基底状態のエネルギー準位を変化させるか、遷移状態のエネルギー準位

を変化させることにより  $\Delta G^\ddagger$  が変化する。これら因子の相互作用によって  $\Delta G^\ddagger$  が変化し、反応速度、収率に影響を及ぼすのである。(McMurry 2008 : 365-72)

しかし、 $S_N2$  反応に大きく影響する第 2 の主要因子、b. 求核試薬でさえ、その反応性を説明することは容易ではない。求核試薬の反応性は反応ごとに多少変化しうるし、基質、溶媒および出発物の濃度にさえも依存している。つまり、a-d. の因子を統一的に理解させたとしても、反応性を予言できるとは限らない。

そこで本稿では、 $S_N2$  反応に寄与する第一の因子 (McMurry 2008 : 366) である a. 立体障害に限定する。限定の根拠は「二分子であればほとんど例外なく立体障害の影響を受けると考えてよい」(伊藤 1993) を前提として、立体障害の大小で  $S_N2$  反応の相対的な反応性を予言できることによる。

従来の実践では「第 1 級アルコールからアルデヒド、第 2 級アルコールからケトン」というように、生成される物質 (この例は官能基である) の区別のために、アルキル基の違いを教えていたにすぎない。立体障害の概念を明示的に扱うことで、相対的な反応性を予言できるようになる。

- 5) 本稿で考察の対象としているのは、炭素化合物の化学的性質を電子で考えさせるプログラムの教育内容構成である。すなわち集中的に扱う教育内容は、電子のふるまいをさぐらせることによって、分子内の電子豊富/不足部分を特定させ、化学的性質を予測させることである。そこで授業プログラム「極性反応とは何か」では、求核置換反応として  $S_N2$  反応、脱離反応として E2 反応に限定する。つまり  $S_N1$  反応、E1 反応、E1cB 反応は扱わない。以下にその根拠を述べる。

$S_N2$ 、 $S_N1$ 、E2、E1、E1cB の各反応を区別させることをねらう場合、反応速度論が必要になる。すべての化学反応において、反応速度と出発物の濃度との関係には直接的な関係があるからである。たとえば  $S_N2$  反応と E2 反応では、反応速度が二つの試薬の濃度に直接的に影響する。これを二次反応という。一方、 $S_N1$  反応と E1 反応、E1cB 反応では、反応速度は一つの試薬の濃度にもみ依存する一次の過程である (McMurry 2008 : 362-5, 372-3)。

それでも C-Y 型の大部分の主要な反応は、 $S_N2$  反応と E2 反応で理解可能である。エーテル・チオール・スルフィド・アルコールについて具体的に述べる。酸によるエーテルの開裂は典型的な  $S_N2$  反応であり、立体障害の影響を受ける (McMurry 2008 : 657-8)。チオールの反応では、チオールと NaH によってチオラートイオンを生成し、ハロゲン化アルキルとの反応によってスルフィドを合成するものがある。この反応は、3. で考察する Williamson エーテル合成と同様に、 $S_N2$  反応である (McMurry 2008 : 668-9)。スルフィドのヨウ化メチルとの反応も  $S_N2$  反応である (McMurry 2008 : 669)。アルコールのもっとも有用な反応であるアルコールの酸化は、 $S_N2$  反応と E2 反応に深くかかわっている (Bruice 2007 : 445-6)。アルコールからハロゲン化アルキル、トシラートの生成もまた  $S_N2$  反応である。

以上のように  $S_N2$  反応が主要な合成にかかわり、E2 反応は最も一般的に起こる脱離の経路 (Sykes 1995 : 129 ; McMurry 2008 : 386) であることから、 $S_N2$  反応と E2 反応に限定しうるものと考えられる。

- 6) 鈴木プランの第 3 時では、石油の相互溶解性を中心にして「炭化水素の性質」を教えている。

有機化合物は生物体を構成したり生物のはたらきでつくられる物質であるから、「生物と水」という関係の中で「水にとける」ということが極めて重要な特性の一つである。また合成物質、材料という点から何にとけないか<sup>ア</sup>ということも重要な特性である。現在の溶解教材は「水中心」であり、だから逆に「水にとける」ことの意味をわからなくしてしまっている。「水にとけないこと」「水にとけないものが他の溶媒にとけること」がわかって、「水にとける」意味もはっきりするのである。

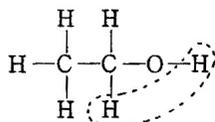
—————鈴木 (1969 b : 65-6)

第 3 時は、第 5 時の「アルコールの性質と分子の構造」で官能基を導入する考える手立てとしても位置づけられている。

それまでの実験結果に基づいて、炭化水素的、水的、両性をそなえていることをアルコールの分子中に、炭化水素と水の両グループが存在することであることを気づかせたいと考えた。

—————鈴木 (1969 c : 24)

- 7) 徳元 (1987 b : 67) は, R. Robinson の認識過程の分析をとおして「反応に規則性があることから (有機電子論の) 考察」(括弧は引用者) がはじまったことを明らかにしている。本稿 3.1 では徳元 (1987 a) および徳元 (1987 b) による化学史の成果に基づき, 極性反応機構と官能基の概念形成に関する教授仮説を提示している。
- 8) 有機反応の教授法として, 盛口 (1984 : 189-91), アルケミストの会編 (1982 : 230-1), 盛口・野曾根編 (1989 : 135-45) などによる次のような説明が挙げられる。



——— 盛口 (1984 : 190)

この説明は, 反応部分を線で囲うことによって単純化できる一方で, 付加・置換・脱離の各反応によって特徴づけられる官能基の化学を放棄することになる。

さらに, 上記の説明は適用範囲がせまいことにも注意する必要がある。たとえば「アルコールの酸化によるアセトアルデヒドの合成」につづく「アセトアルデヒドの酸化による酢酸の合成」にはすぐに適用できないからである。同様の順序で, 囲み線を  $-2H$  として説明する千原 (1999) の実践記録がある。生徒と教師のやりとりと生徒の感想文からは, 肯定的な感想が多数みられる一方で, 必ずしも説得的なものとして受け入れられていないことがわかる。以下に該当部分を引用する。

(授業中の質問)

Si : 酸化といっても, アルコールからは水素をとって, アルデヒドには酸素を入れるというのは, どうなっているのですか。

T : 考え方としては, どちらの場合も酸素が極性のある炭素と水素の間に入る。これで酸化されたことになる。だからアルデヒドが酸化されるとカルボン酸になる。ところがアルコールの場合は, 同じ炭素 OH が 2 個ついた化合物になる。これは水中でしか存在できない物質, あまり安定なものではないので  $H_2O$  がとれ, 結果としてアルデヒドができる。

板書  $+O-H_2O = -2H$

だから酸素が入っても水素が取れても, 酸化されることには変わらない。

(わかったこと, 感想)

Si : 化学が少しおもしろくなった。今の化学は楽しい。だけど頭に残っていない気がする。でも本当に楽しい。

...

Ss : …アルデヒドからカルボン酸になるときは, アルコールからアルデヒドになるときのように  $-2H$  にはならないのかなと思った。

- 9) それ以外の実践—たとえば盛口 (1984 : 184-6) では, 炭素鎖の長さによって沸点・水溶性などが決まることを教えているが, OH による反応の規則性を示すものではないことに注意する必要がある。そこでは沸点の異なるアルコールの存在から, 炭素数の異なるアルコールを紹介し以下の (学習) 課題を提示している。実験によって次の表を完成させアルコール間にみられる性質の規則性をみつけよう。

アルコール	分子量・沸点	水にとけるか	灯油にとけるか	もえ方	ススのでかた
*CH <sub>3</sub> OH	32 *64°C	○	×	青い炎	でない
*C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46 *78°C	○	○	黄色の炎	でない
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60 97°C	○	○	オレンジ色の炎	少し
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74 *117°C	×	○	オレンジ色の炎	でる

\*印のみあらかじめ示しあとは空らんに班競争でうめる。

——— 盛口 (1984 : 186) をもとに作成

- 10) 石油化学工業と合成化学の相互作用については、渡辺 (1972) の次の記述が参考になる。
- ガソリンの収率を高めるかが問題であった中で、化学者たちは石油からガソリンを蒸留したあとに残る大量の残留物をガソリンに転化する手段を探し求めた。この残留物の化学構造へのアプローチが行われた結果、残留物の大きな分子を熱分解によって破壊して、ガソリンと同程度の沸点をもつ炭素化合物を生成する。これによってガソリンの収率は著しく高まると同時に、炭素数 1 から 4 までの炭化水素の分子が生成する。それら分子は大部分が非常に反応性の高い不飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなどからなっている。それを出発点として石油精製企業の石油化学工業への巨大な展開がはじまり、化学企業の大規模な高分子合成化学への前進がその第一歩を踏みはじめることになる
- 11) クラッキングやオゾン層の破壊のメカニズムは、ラジカル反応機構によるものである。オゾンホールのはじめは、地球史からみても深刻な問題であり、それは化学工業の発展と結びついている。このような知見から、化学工業の発展を捉えさせる領域を設定しようと思われる。
- 12) このような反応を扱うことによって、目的化合物の収率が最大になるように条件を整える必要があることを教授することも可能である。
- 13) 1835 年、F. Wöhler は J. J. Berzelius に次のような手紙を送っている (Findlay 1965)。
- 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

#### 参考文献

- ・ Bell Jr., Charles E. & Taber, Douglass F. & Clark, Allen K. (2001). *Organic chemistry laboratory- with qualitative analysis standard and microscale experiments-3<sup>rd</sup> ed.*: Pacific Grove, CA: Brooks/Cole Thomson Learning.
- ・ Bruice, Paula Yurkanis (2007). *Organic Chemistry 5<sup>th</sup> ed.*, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall.  
[大船泰史・香月昴・西郷和彦・富岡清訳『ブルース有機化学 (上・下)』化学同人]
- ・ Findlay, Alexander (1965). *A hundred years of chemistry (Duckworth's 100 years series)*. London: Gerald Duckworth. P.23  
[都築洋次郎・塩川久男訳 (1972) 『近代化学史』講談社]
- ・ McMurry, John (2008). *Organic Chemistry 7<sup>th</sup> ed.* Belmont, Calif.: Thomson Brooks/Cole.  
[伊東椒・見玉三明・萩野敏夫・深澤義正・通元夫訳『マクマリー有機化学 (上・中・下) 第 7 版』東京化学同人]
- ・ Mohrig, Jerry R. & Hammond, Christina Noring & Morrill, Terence C. & Neckers, Douglas C. (1999). *Experimental organic chemistry-a balanced approach, macroscale and microscale*: New York: W. H. Freeman and Company.
- ・ Sykes, Peter (1995). *A primer to mechanism in organic chemistry*. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical.  
[奥山格訳 (1996) 『基本有機反応機構』東京化学同人]
- ・ Vollhardt, K. Peter C. & Schore Neil E. (2007). *Organic chemistry: structure and function 5<sup>th</sup> ed.* New York: W. H. Freeman and Company.
- ・ アルケミストの会編 (1982) 『化学と教育—その実践』地歴社, pp.228-30.
- ・ 泉 邦彦 (1985) 『化学結合と物質のしくみ』大月書店, pp.28-32.
- ・ 伊藤眞人 (1993) 「アルコールとナトリウムの反応と有機電子論」『化学と教育』vol.41, No.7, pp.461-2.
- ・ 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
- ・喜多英明・市川和彦 (1985) 『大学の基礎化学』学術図書出版社, p.34.
- ・櫻井英樹 (2002) 『有機化合物の反応』〔岩波講座 現代化学への入門8〕岩波書店, p.114.
- ・ジョーンズ (2000) 大石茂郎・奈良坂紘一・山本 学・中村栄一・尾中 篤・正田晋一郎・武井 尚訳  
『ジョーンズ有機化学』東京化学同人
- ・鈴木清龍 (1969 a) 「中学校における有機化合物の学習(1)」『理科教室』No.130, 国土社
- ・——— (1969 b) 「中学校における有機化合物の学習(2)」『理科教室』No.131, 国土社
- ・——— (1969 c) 「中学校における有機化合物の学習(3)」『理科教室』No.132, 国土社
- ・——— (1969 d) 「中学校における有機化合物の学習(5)」『理科教室』No.133, 国土社
- ・高橋金三郎 (1967) 「化学入門 (第14回) 有機化学とは何か」『理科教室』No.103, 国土社  
第1回から15回までの連載は以下にまとめられている。  
高橋金三郎 (1977) 『化学入門—授業からうまれ 授業をつくる—』新生出版
- ・田中 一 (1985) 『未来への仮説』培風館, p.98.
- ・——— (2006) 「自然の累層性」唯物論研究協会編『ジェンダー概念がひらく視界—バックラッシュを超えて』唯物論研究年誌 No.11, 青木書店, p.393.
- ・田中 実 (1967) 「化学教育序論」大竹三郎編『化学教育の体系と方法』明治図書, pp.16-7.
- ・谷井淳一 (1986) 「官能基学習の第一歩」『理科教室』No.359, 新生出版
- ・玉田泰太郎 (1990) 『理科の到達目標と教材構成』〔双書・理科授業の創造と理論化②〕あずみの書房, pp.46-7.
- ・千原由紀子 (1999) 「酸素を含む有機化合物」『理科教室』No.535, 新生出版, pp. 61-4.
- ・東郷秀雄 (2002) 『有機反応のしくみと考え方』講談社
- ・徳元琴代 (1987 a) 「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
- ・——— (1987 b) 「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』No.162, 岩波書店
- ・長倉三郎 (1958) 「化学反応とは何か I—分子構造の側からみた化学反応」『科学』Vol.28, No.2, 岩波書店, p.93.
- ・ベイリー (1922) 古賀憲司・富岡 清訳 『ベイリー有機化学』東京化学同人, pp. 230-1.
- ・盛口 襄 (1984) 『高校化学教育—その視点と実践』新生出版
- ・盛口襄・野曾原友行編 (1989) 『たのしくわかる化学 100 時間 (下)』あゆみ出版
- ・山本喜一 (1994) 「有機は官能基 そしてアルキル基」『理科教室』No.470, 新生出版
- ・渡邊大輔 (2009) 「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—」  
『北海道大学大学院教育学研究院紀要』No.108
- ・渡辺徳二 (1972) 『石油化学工業 第二版』岩波書店, pp.24-6.