

高校化学で反応機構を有機電子論で指導する意識調査および留意点

Questionnaire of teaching organic reaction mechanisms with electronic theory in high school chemistry and what need to be kept in mind

野口 大介*・永田 芳弘**

長崎大学大学院工学研究科*・長崎大学教育開発推進機構アドミッションセンター**

高校化学では有機化学を学ぶ際にそのしくみにはほとんど触れられず、ただ暗記するだけとの指摘があった。しかし現行の学習指導要領のもとでは、反応機構にまで踏み込んで説明した教科書が出版されている。現職の高校教員に対してアンケートによる意識調査を行ったところ、有効性を支持する意見と、どちらとも言えないとの意見が、ほぼ半数ずつを占めた。実際に起きているとは考えづらい反応機構に留意しつつ、今後も有効性を議論する必要があるだろう。

キーワード：化学結合，教材研究，構造式，高大接続，発展的な内容，巻き矢印

1. はじめに

高等教育における有機化学では、有機電子論に基づく反応機構が学ばれている。ここでいう有機電子論とは、有機化合物の性質や反応性を、その構成分子のもつ電荷や極性に基づいて、電子の移動により説明する方法であって、その呼称には、理論体系というよりは説明のことが想定されている（野村，2022）。有機電子論は簡便で、きわめて高い一般性を持つため、量子化学が発展する以前に体系化された古典的で定性的な考えながら、学習上の利点から記載され、有機化学を学ぶ大学生にとって必須である（村田，2013）。有機電子論では電子対の移動を曲がった矢印の「巻き矢印」で表す。例として、フェノールが水素イオン H^+ を失ってフェノキシドイオンが生成する反応を示す（図1）。

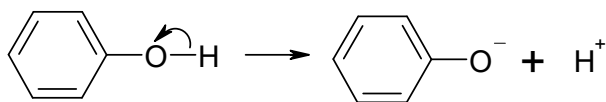


図1：巻き矢印を含む有機反応機構の例

令和4年3月11日検定済の高校化学の教科書のうち、実教出版のものでは巻き矢印を用いた有機電子論に基づく反応機構の説明が掲載されている（木下ら，2023, pp. 436-447）。ただし、構造式に非共有電子対が示されていない。一方、東京書籍の教科書では、エステル化を例に、一部の構造式に非共有電子対が示されているものの巻き矢印を用いることなしの反応機構が掲載されている（小川ら，2023, p. 162）。

新興出版社啓林館，第一学習社および数研出版の教科書には、有機電子論に基づく反応機構が示されていない。このように、最近では一部の高校化学の教科書に、有機電子論に基づく反応機構が発展として掲載されるようになっている（長田，2021）。

高校までの化学では数多くの反応が取り上げられるが、そのしくみについてはほとんど触れられず、ただ暗記するだけになっている、との指摘がこれまでになされてきた（加部，1999；時任，1999；高尾，只野，2017）。そうした状況を改善すべく、有機電子論を取り入れた高校化学の教育実践の試みが一部の教員から報告されている（阿部，1978；渡邊，2009；梶山，2017）。しかし、高校現場の不特定の化学教員が有機電子論を取り入れた指導をどう捉えているか調査した事例は、知る限りでは報告されていない。

そこで、長崎県内の高校化学教員に対して意識調査を行った結果を報告する。加えて、文献調査を行った結果、化学教育に関する学術誌や大学で学ばれる有機化学の教科書に、高校化学で学ばれる反応の一つを異なる反応機構で説明している例が見いだされたため、有機電子論による反応機構の指導にあたって留意すべき事項の一つとして合わせて紹介したい。

2. 調査方法

令和5年12月1日に長崎県立大村工業高等学校で行われた長崎県高等学校理科教育研究会「化学部会」研究集会への参加者にアンケート用紙を配付し、15名より得た回答を分析した。併せて、有機反応機構の文

献も調査した。

3. 結果と考察

3.1. アンケートの結果および分析

アンケートに使用した設問文と選択肢の概要は、次の通りである。

設問1 有機化学の授業で電子対の移動を曲がった矢印を用いて説明されることはありますか。次の中から一つ選んでください。

① 正課の授業で説明することがある。
 ② 授業以外で、補習（課外）や生徒から個別に質問されたときに説明することがある。
 ③ 特にこれを取り入れて説明することはない。

設問2 上記1のような反応機構を有機電子論といいます。このように電子対の移動を曲がった矢印を用いて教えることは、有機化学反応の理解度を向上させるのに有効だと思いますか？

① 思う ② 思わない
 ③ どちらとも言えない

設問3 上記2を選んだ理由はどのようにお考えでしょうか。簡単にご記入ください。

設問1と設問2の回答数をそれぞれ図2および図3に示す。有機電子論を生徒に説明することがないという回答が約半数を占めて最も多いものの、説明することがあるとの回答も全体の40%に上り、両者は拮抗していると言えるだろう。高校化学の範囲ではなくとも有機化学への理解度を向上させられることも、場合によってはあることを認識された上で、有機電子論を現場判断で指導に用いているケースが一定数は存在する実態が反映されていると考えられる。

設問③については、紙幅の都合上、すべてを紹介することはできないが、一部を紹介したい。有効であるという理由として、「電子の移動をイメージさせるのに良いと思う」などがある一方、有効だと思わない理由として、「大部分の生徒には負担でしかない」という率直な意見も見られた。有機反応において化学結

合の生成・切断が生じる理由を詳細に説明することの方が、生徒にとってはかえって負担が大きい気もするが、生徒の実態として、多少の困難は乗り越えてでも理解度を向上させて学ぼうと思うのではなく、その場の暗記で凌ぐのがよいとの、いわば利他的傾向があるのだろうか。

では、過半数が回答した「どちらとも言えない」の理由をみていく。記述された意見として、「混乱を招きかねない」、「効果的と思えない」、「用いなくても説明できる」などがみられた。有機電子論の指導上の有効性に対して懐疑的である様子が伺われる。

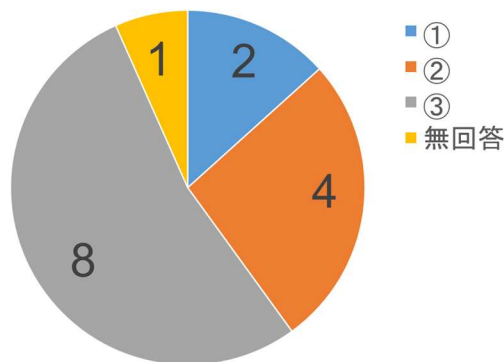


図2: アンケートの設問1に対する選択肢の回答数

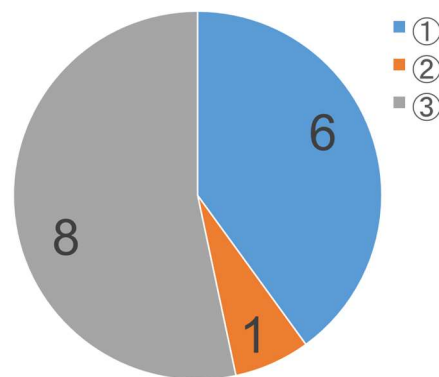


図3: アンケートの設問2に対する選択肢の回答数

3.2. コルベ・シュミット反応を例とした留意点

高等教育までに学ばれる基本的な化学変化が必ずしも単純で反応機構が明らかになっているとは限らないことが、かつて指摘されている(伊藤, 1993)。ここでは、ナトリウムフェノキシド C_6H_5ONa というフェノールのナトリウム塩に二酸化炭素 CO_2 を高温・高圧下において作用させることでサリチル酸ナ

トリウム σ -HOC₆H₄COONa が生成する反応を取り上げる。この反応自体は高校化学でも学ばれており、大学ではコルベ・シュミット反応として知られる、産業的に重要な医薬品などの製造工程である（嶋田，2011）。

有機化学の教科書である『ウォーレン 有機化学』、『ブルース 有機化学』および『ボルハルト・ショアー 現代有機化学』によれば、この反応では、ナトリウムフェノキシドの酸素原子が CO₂ の炭素原子と相互作用することなしに、ベンゼン環オルト位の炭素原子が CO₂ の炭素原子と直接的に炭素・炭素結合を生成するとされている（Clayden & Warren, 2003 ; Bruice, 2004 ; Vollhardt & Schore, 2004）。

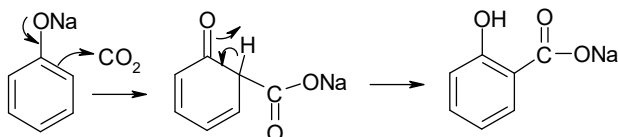


図 4 : 直接カルボキシル化が起こる反応機構

図 4 の反応機構はオルト置換体であるサリチル酸ナトリウムが生成する実験結果をうまく説明できる反面、オルト・パラ配向性があるフェノキシドイオン（清水，1999; Mohammad, et al., 2023）のオルト位とパラ位のうち、この場合になぜ立体反発の少ないパラ位でカルボキシル化が起こって *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムが生成するのではなく、オルト位が選択的にカルボキシル化されるのかを納得いく形では説明できず、いささか強引さが否めない。そのためであろうか、ナトリウムイオンがキレートを形成する、との説明もある（例えば、榎間，2011）。

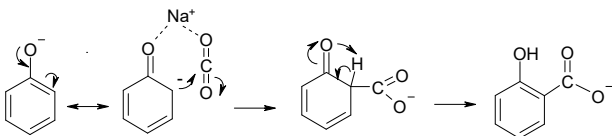


図 5 : ナトリウムイオンによるキレート生成反応

図 5 の反応機構は、一見すると問題ない説明にも見える。しかし、今度はフェノキシドイオンの対イオンがナトリウムイオンではなくカリウムイオンの場合には *p*-ヒドロキシ安息香酸塩の方がより多く生成するという実験結果に対する矛盾が生じてしまいかねない。これについては、イオン半径の大きなカリウムイオンがフェノキシドイオンのオルト位を塞いでしまったためという説明を掲載した参考書（卜部，2023）まで存在する。

一方、フェノキシドイオンの負電荷をもつ酸素原子の方と二酸化炭素が反応して炭酸フェニルナトリウムが中間体として生成し、付近のオルト位への転位によるカルボキシル化が進行するとした反応機構が、日本化学会『化学と教育』にて紹介されている（田坂，1990; 嶋田，2011）。図 6 の反応機構であれば、なぜパラ位ではなくオルト位へ選択的にカルボキシル化が起こるかを、ある程度は納得いく形で説明できそうに思われる。

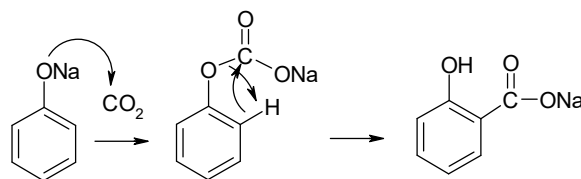


図 6 : エステル化および転位が起こる反応機構

しかしながら、遷移状態などの詳細な部分は、そもそも有機電子論で表現されないことも多く、実際の反応機構を十分に表していない可能性がある。コルベ・シュミット反応機構の DFT 計算を最初に行った Marković et al. (2002) によると、炭酸フェニルナトリウムのカルボキシ基がベンゼン環のオルト位およびパラ位へ転位する活性化エネルギーが報告されている。その値は、オルト位への転位が 5.44 kcal/mol、パラ位への転位が 10.37 kcal/mol とされており、こうした 4.9 kcal/mol の違いは、 σ および *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの生成比に関する実験データをよく説明できたという。

ただし、コルベ・シュミット反応機構についてはこれまでにさまざまなものが提唱されており（野口，2021）、実際に起こっている反応機構がどういったものであるかに関する決定的な結論が出たとするには、現時点で時期尚早である。

4. おわりに

折しも高等学校化学では令和 4 年度入学生より学習指導要領改訂によって反応エンタルピー表記による熱化学の学習が始まった。また、電子対を曲がった矢印（巻き矢印）で表記する有機電子論に基づいた反応機構が、一部の高校化学の教科書に記載され始めたところでもある。有機電子論に基づく反応機構の説明は、過去に一部の高校現場での実践例があるとはいえ、より不特定の高校教員の意識を調査した報

告は、管見の限りではなかった。説明するかどうかは、これからも現場の判断が尊重されるべきだろう。

他方、有機電子論が化学の学習者の理解を深めさせられる面があるのは確かとしても、実験的・理論的な根拠に基づいたものではないかもしれず、「反応を理解するには反応機構について触れなければならないが、(高校生に対して)それは行きすぎであろう」との主張(白石, 1995)もあることから、扱いにあたり、安易な説明に走ってしまわないよう、十分な注意が必要であろう。

サリチル酸生成の反応機構に関して、化学の学習者がよく目にするだろう教科書や、化学教育誌の報文などに、実際に起こっているかどうかが一概には言えない反応機構が示されていることを一つのきっかけとして、化学の初学者に対して、広く化学教育に携わる高等学校や大学に所属する指導者が、有機反応機構をどのように教えることが望ましいのか、また、この先教えるならばどのように教えるべきかを慎重に検討し、議論を深めていく必要があるのではないだろうか。

末筆ながら、アンケートにご協力いただいた長崎県高等学校化学の先生方に、心より感謝いたします。

参考文献

- 阿部由郎 (1978). 教材としての簡易有機電子論, 化学と教育, 第26巻, 第4号, 329-332.
- Bruice, P. Y. (2004). ブルース 有機化学 下 第4版, 化学同人, 京都.
- Clayden, J., & Warren, S. (2003). ウォーレン 有機化学 上 第1版. 東京化学同人, 東京.
- 伊藤真人 (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, 第41巻, 第7号, 461-46.
- 加部義夫 (1999). 反応の分類による現代有機化学入門, 化学と教育, 第47巻, 第11号, 766-773.
- 梶山正明 (2017). 電子で考える有機化学の理論, 化学と教育, 第65巻, 第9号, 440-443.
- 木下實ら (2023). 化学 academia, 実教出版, 東京.
- Marković, Z., Engelbrecht, J. P., & Marković, S. (2002). Theoretical study of the Kolbe-Schmitt reaction mechanism, *Zeitschrift für Naturforschung A*, Vol.57, No.8, 812-818.
- Mohammad, O., Onwudili, J. A., & Yuan, Q. (2023). A critical review of the production of hydroxyaromatic carboxylic acids as a sustainable method for chemical utilisation and fixation of CO₂, *RSC Sustainability*, Vol.1, No.3, 404-417.
- 村田滋 (2013). 高校化学における有機電子論, 化学と教育, 第61巻, 第7号, 368-370.
- 長田和也 (2021). 高等学校化学における有機電子論を用いた指導の有効性についての検討, 日本科学教育学会年会論文集, 第45巻, 601-602.
- 野口大介 (2021). Kolbe-Schmitt反応機構の実験および理論的研究に関する総説: 決着済みか, 未解決か?, 技術・教育研究論文誌, 第28巻, 第2号, 49-58.
- 野村聡 (2022). 科学的理解の観点から見た有機電子論, 科学基礎論研究, 第50巻, 第1号, 33-45.
- 小川桂一郎ら (2023). 化学 Vol.2 物質編, 東京書籍, 東京.
- 嶋田朗 (2011). 現代のサリチル酸メチルの製造法(基礎化学品製造の実際と高校での教育実践), 化学と教育, 第59巻, 第8号, 422-425.
- 清水正人 (1999). 親電子的芳香核置換反応—置換基は配向性と反応速度に影響する(有機反応—どうしてそうなる2), 化学と教育, 第47巻, 第8号, 548-551.
- 白石振作 (1995). 高等学校「化学」と現在の産業技術(話題を巡る), 化学と教育, 第43巻, 第2号, 103-106.
- 高尾賢一・只野金一 (2017). 有機化学の反応のしくみ, 化学と教育, 第65巻, 第12号, 620-623.
- 田坂興亜 (1990). お答えします(2), 化学と教育, 第38巻, 第6号, 685.
- 時任宣博・武田亘弘 (1999). フェノール樹脂の生成機構(有機反応—どうしてそうなるの3), 化学と教育, 第47巻, 第9号, 618-622.
- 樋間聡 (2011). サリチル酸とサリチル酸誘導体の合成と性質(基礎化学品製造の実際と高校での教育実践), 化学と教育, 第59巻, 第8号, 418-421.
- 卜部吉庸 (2023). 理系大学受験 化学の新研究 第3版, 三省堂, 東京.
- Vollhardt, K. P. C., & Schore, N. E. (2011). ボルハルト・ショアー 現代有機化学 下 第6版, 化学同人, 京都.
- 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, 第108巻, 131-139.