

分子構造 ICT 教材開発を志向したナトリウムフェノキシド類結晶構造の文献調査

Bibliographic Survey on Crystal Structures of Sodium Phenoxides to Develop ICT Teaching Materials of Molecular Structures

○野口大介

Daisuke NOGUCHI

長崎大学

Nagasaki University

【要約】 高等学校化学においてよく取り上げられるナトリウムフェノキシド (NaOPh) の結晶構造データを取得し、その単分子および結晶中三次元構造を調査した。NaOPh のみからなる純結晶は Na_2O_2 四角形単位を含む $(\text{Na}_2\text{O}_2)_n$ ラダー型ポリマー構造を有しており、ユニークな三次元構造を形成している。一方、水和物結晶である $\text{NaOPh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ では対イオンであるナトリウムイオンとともに水和されている様子が、さらに $\text{NaOPh} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では結晶水によりナトリウムイオン対が解離して水に溶解したかのような状態が、それぞれ確認できる。その他の溶媒和結晶の構造からも、溶媒和に伴う $(\text{Na}_2\text{O}_2)_n$ 構造の解離の様子が見られた。これら一連の流れを授業で効果的に展開することで、化学物質の構造や溶解現象を分子間相互作用と結び付けて生徒に理解させることが期待できる。

【キーワード】 有機化学, 分子構造, X線結晶構造, フェノール, 結晶水, 溶媒和, 可視化, ICT

I. 問題の所在

化学を理解する上で分子や錯イオンの形を具体的にイメージさせることは、実際の化学物質と生徒の理解とを接続させる学習につなげるうえで有用であろう。高等学校化学基礎・化学でその形が取り上げられる分子の代表的なものとして、水素分子や酸素分子などの等核二原子分子 (直線形) のほか、水分子 (折れ線形)、アンモニア分子 (三角錐形)、そしてメタン分子 (四面体形) がある。さらに錯イオンでは、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオン (正八面体形)、テトラアンミン銅(II)イオン (正方形) などが扱われる (山口, 2017)。

高等学校で学ぶ化学物質の構造が最近になって明らかになったり、その構造中に意外な分子間相互作用が見られたりする例は少なくない。その例として、高等学校化学の有機化学でアルデヒドや糖の検出で用いられるフェーリング液を挙げる。フェーリング液に含まれる銅(II)–酒石酸錯イオンの構造は推測されてきたが (例えば山本, 1970)、正確な構造は長らく不明であった。ようやく最近、フェーリング液から得られた結晶の X 線構造解析が行われ、銅(II)–酒石酸錯イオンは歪んだ平面四配位構造の単核錯体であることが明らかとされ (Hömer, Klüfers, 2016)、「化学と教育」で紹介された (野口, 2019)。この錯イオンにおいて、銅(II)イオンに配位しているのはカルボン酸陰イオンではなくアルコキシド基の酸素原子であり、カルボン

酸陰イオンが銅(II)イオンに配位しているであろうとするこれまでの一部の推測を覆した。また、アルミニウムのヒドロキシド錯イオンの構造について、水2分子を含む6配位八面体構造 $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ が長年教科書や図説などに記載されてきたが、ヒドロキシドイオンが4配位した正四面体構造 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ であるとする最近の科学的知見に基づき、数社の化学教科書において八面体構造が記載されなくなった (中尾, 2019)。これらのことは、最新の科学的知見に基づいて、中学校および高等学校理科の学習内容も適宜修正される必要性や、理科教師も学び続けなければならない必然性を、それぞれ提示している。

実際に解析された結晶構造を元に化学物質の構造を具体的に提示する学習展開は、氷の構造から水素結合を理解させたり、塩化ナトリウムの結晶格子からイオン結晶における構造の特徴を捉えさせたりする場面等で、これまでも行われてきた。常温で液体である有機分子の構造を結晶構造として可視化することはできないが、剛直な金属錯体のかごの中に閉じ込めて結晶化させ、X線結晶構造解析によりかごの中の有機分子の構造を明らかにする手法である「結晶スポンジ法」を適用してさまざまな有機分子の構造を明らかにし、ICT教材化された事例も最近報告されている (笠井ら, 2019)。このように、X線結晶構造解析によって明らかにされた結晶構造を根拠にして化学物質の構

造を生徒に提示して探究的に考察させる学習展開は、化学の学んだ知識・理解を実際の化学物質に適用させることで、より深い学びに生徒を導く上で極めて有効な手法であると考えられる。

本研究における構造可視化の素材として、高等学校化学の有機化学で取り上げられるナトリウムフェノキシド (以下, NaOPh) に着目した。NaOPh は弱酸であるフェノールを水酸化ナトリウムやナトリウム単体と反応させて生成する有機化合物の塩であり、サリチル酸や *p*-フェニルアゾフェノールの合成原料として高等学校化学で必ず学習される。しかし NaOPh は X 線結晶構造解析に適した単結晶を得るのが困難であったためか、例えばサリチル酸の結晶構造解析が 1951 年に報告されているのに対し (Cochran, 1951), NaOPh のみからなる結晶 (以降, 純結晶) の X 線結晶構造解析の報告は遅れることおよそ 50 年でようやくなされている (Kunert et al., 1997)。NaOPh 結晶には純結晶以外にも、クラウンエーテルとナトリウムイオンがキレート形成したもの (例えば Fraser et al., 1986), 溶媒分子を含むもの (例えば Sieler et al., 1994), そしてナトリウムイオンが別のアルカリ金属イオンに置き換わったもの (例えば Pink, Sieler, 2007) などの結晶構造解析が、それぞれ報告されている。これらの多彩な結晶構造を元に、NaOPh が示す構造多様性を一つにまとめた文献は管見の限り見られず、化学への興味・関心を深めるための ICT 教材開発のための基礎資料として有用なものになりうると考えた。本報告では、NaOPh の純結晶と水和物結晶・溶媒和結晶に見られる結晶構造に関する調査結果を中心に、ICT 教材としての授業における展開例の提案を含め、その詳細について報告する。

II. 研究の方法

NaOPh の結晶構造データは、ケンブリッジ結晶学データセンター (CCDC) からダウンロードした cif ファイルとして取得した。結晶構造描画ソフトウェアである Mercury 1.4.2 (Build 2) で cif ファイルを表示させ、図として出力した。図中の球の配色について、白色が水素原子、灰色が炭素原子、赤色が酸素原子、青色が窒素原子、紫色がナトリウム原子を、それぞれ表している。なお、水素原子は原則として省略し、水和あるいは溶媒和している水素原子を表示する必要があるときには表示した。

III. 結果と考察

a. NaOPh 純結晶の構造

Kunert et al. (1997) が NaOPh の結晶構造を報告している。その構造を図 1 に示す (CCDC No. 107631)。NaOPh の単分子構造について、ベンゼン環を構成する 6 つの炭素原子と負電荷を有するナトリウム原子はすべて同一平面上にあり、生徒が理解している構造と同一のすがたで可視化されている。興味深い点は結晶中三次元構造にあり、ナトリウム原子と酸素原子が交互に結合した歪んだ四員環 (Na_2O_2) 鎖が梯 (ラダー) 型ポリマー構造を形成して、この鎖にベンゼン環が取り付けられている点である。ナトリウム原子に結合した 2 つのフェノキシド酸素原子とのなす角は $\angle\text{O}-\text{Na}-\text{O} = 84.65^\circ$ であり、 90° に近い結合角となっている。四員環 (Na_2O_2) 鎖の形成は、ナトリウムイオンとフェノキシドイオンの酸素負電荷との間で点電荷間の直線的なクーロン相互作用が起こることで、イオン結晶に近い骨格が形成されるためと考えられる。このように剛直な三次元立体構造をおそらく初めて目にする生徒にとって、自然の不思議さに対する興味・関心を強く引き付ける一方で、イオン結晶に関する生徒の知識・理解を振り返らせることで結晶構造を合理的に捉える指導が可能であると考えられる。

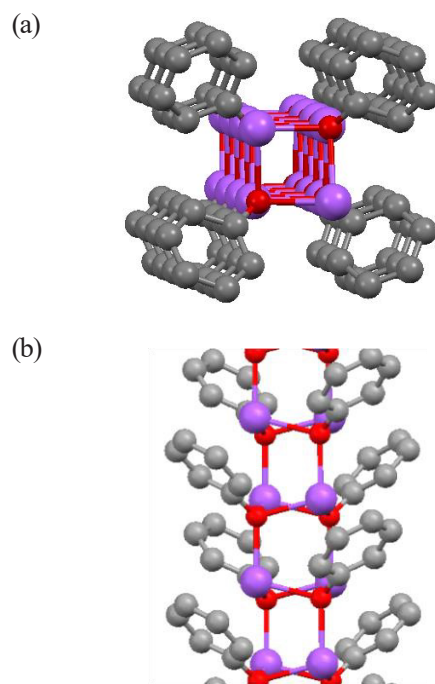


図 1 NaOPh 純結晶の構造。 Na_2O_2 ラダーポリマー鎖が紙面の手前方向(a)および上下方向(b)に位置するように、それぞれ描いている。

b. NaOPh 水和物結晶の構造

水分子を結晶溶媒に含む NaOPh 結晶構造が、純結晶構造よりも以前に報告されている (Sieler et al., 1994). NaOPh 一水和物 ($\text{NaOPh} \cdot \text{H}_2\text{O}$) の結晶構造を図 2 に示す (CCDC No. 1234185). 水分子の酸素原子が正電荷であるナトリウムイオンに、水分子の水素原子がフェノキシドイオンの負電荷を担う酸素原子に、それぞれ相互作用して水和している様子が見事に可視化されている. Sieler et al. は、ナトリウム原子の周りの酸素原子が歪んだ四面体を形成していると述べている. ナトリウム原子に結合した 2 つのフェノキシド酸素原子とのなす角は $\angle \text{O}-\text{Na}-\text{O} = 104.76^\circ$ であり、図 1 で見られた正方形に近い四員環での角度 ($\angle \text{O}-\text{Na}-\text{O} \approx 90^\circ$) と大きく異なっている. このことは NaOPh 純結晶に水が貫入していく過程でナトリウムイオンとフェノキシドイオンの酸素負電荷とのクーロン相互作用が切断され、新たに点電荷-双極子相互作用に置き換わることで、ナトリウムイオン周りの配位環境が 4 配位の四面体構造に向かうためと解釈される.

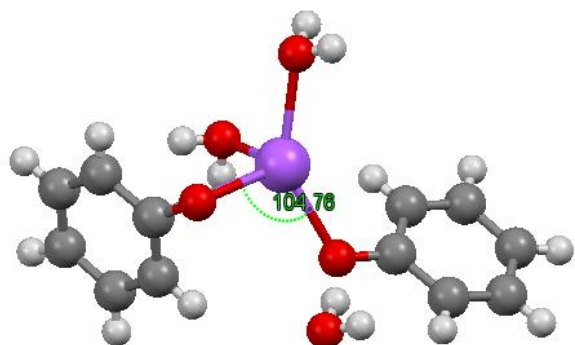


図 2 $\text{NaOPh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. 2 つのフェノキシド酸素原子 O とナトリウム原子 Na とのなす角度を緑字で表示した.

続いて、NaOPh 三水和物 ($\text{NaOPh} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造を図 3 に示す (CCDC No. 110737). NaOPh 三水和物では、意外なことにフェノキシドイオンの酸素原子はナトリウムイオンとは直接結合しておらず、ナトリウムイオンは水分子の酸素原子と五配位の四角錐構造を形成している. この様子は、点電荷としてのナトリウムイオンがより水和され、フェノキシドイオンから解離して存在していること、他方フェノキシドイオンは裸の陰イオン (naked anion) として存在していることを、それぞれ可視化している.

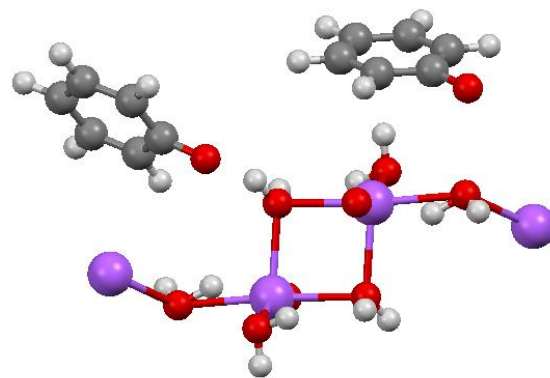


図 3 $\text{NaOPh} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. ここでは非対称単位の 2 単位を描いている.

c. NaOPh 溶媒和物結晶の構造

水以外の有機溶媒が結晶格子内に取り込まれた NaOPh 溶媒和物結晶がいくつか報告されている.

テトラヒドロフラン (THF) を溶媒にして再結晶した $(\text{NaOPh})_6 \cdot (\text{THF})_8$ の結晶構造を図 4 に示す (Kunert et al., 1997) (CCDC No. 1251971). フェノキシドイオンとナトリウムイオンとの点電荷間相互作用により $(\text{Na}_2\text{O}_2)_3$ コアの二面融合ダブルキューブが構築されており、 $(\text{Na}_2\text{O}_2)_3$ コアの外側をベンゼン環と THF がそれぞれ取り巻いている点特徴的である. ナトリウム原子への THF 溶媒分子の配位により、図 1 の NaOPh 純結晶で剛直に見えたラダー型ポリマー鎖の一部が解離してダブルキューブ構造へと細分化されることを示している.

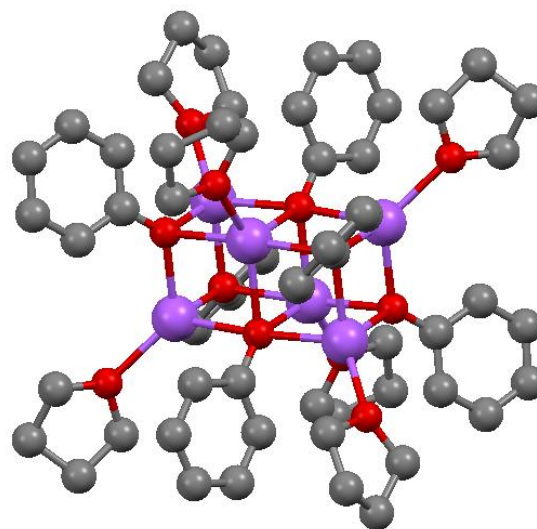


図 4 $(\text{NaOPh})_6 \cdot (\text{THF})_8$ の結晶構造.

N,N,N',N'-テトラメチル尿素 (TMU) を溶媒にして

得られた結晶 $(\text{NaOph})_4 \cdot (\text{TMU})_4$ の結晶構造を図5に示す(Kunert et al., 1997) (CCDC No. 1251972). $(\text{Na}_2\text{O}_2)_3$ ダブルキューブコアがさらに細分化された $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ モノキューブコアが構成されており, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ コアの周りをベンゼン環と TMU がそれぞれ外側から取り巻いている様子が見て取れる. 図4に示した $(\text{NaOph})_6 \cdot (\text{THF})_8$ と比べて, 溶媒和によってラダーポリマー鎖の解離がより進行し, キューブ構造のモノマーが取り出されたと見なすことができる.

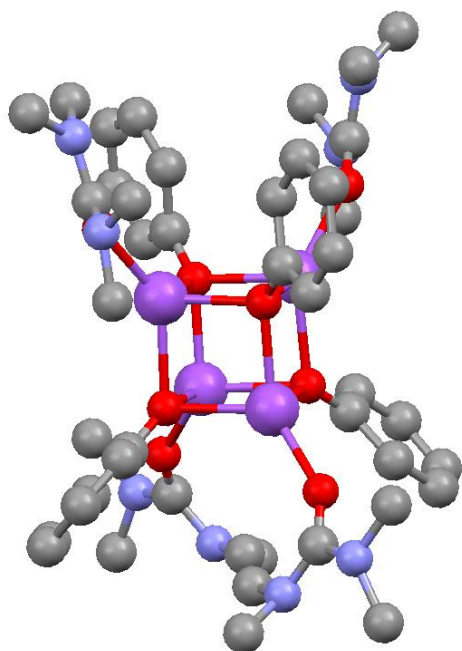


図5 $(\text{NaOph})_4 \cdot (\text{TMU})_4$ の結晶構造.

図5と同様の $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ コアを含む結晶構造として, NaOph と *N*-メチル- ϵ -カプロラクタムとの1:1共結晶の結晶構造を図6に示す(Walther et al., 1994) (CCDC No. 1204848). フェノキシドイオンの酸素原子とカプロラクタム骨格中のアミド酸素原子とがナトリウムイオンにそれぞれ配位して, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ コアを形成している. また, 図5および図6と同様な $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ コアを含む結晶構造でナトリウムイオンとフェノキシドイオンがキューブコアを形成しているものとして, アセトニトリルの窒素原子がナトリウム原子に配位したNaOph とアセトニトリルとの1:1共結晶の結晶構造も報告されている(Czadó, Müller, 1999) (CCDC No. 112348) (図7).

さらに複数個の溶媒分子が取り込まれた溶媒和結晶として, NaOph 1分子がメタノール4分子と溶媒和

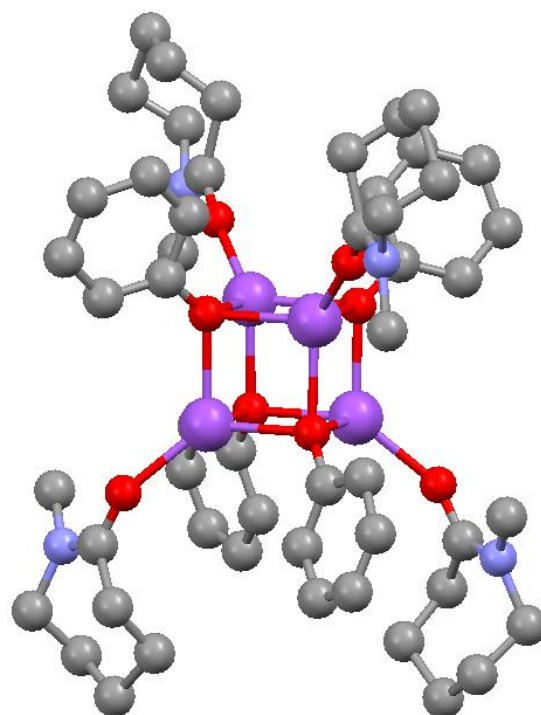


図6 $(\text{NaOph})_4 \cdot (\text{N-メチル-}\epsilon\text{-カプロラクタム})_4$ の結晶構造.

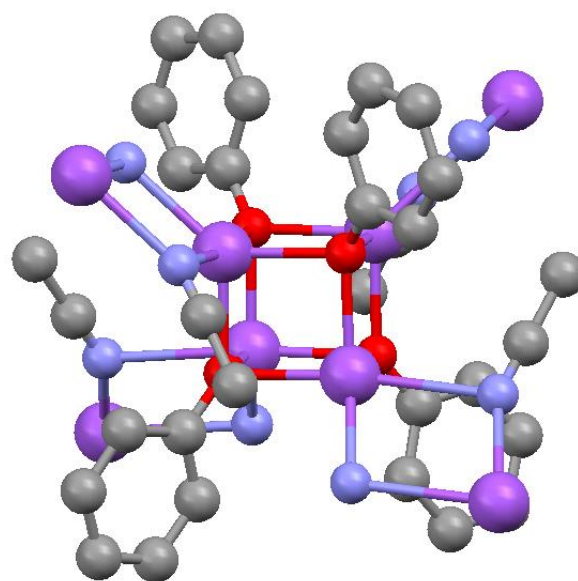


図7 NaOph · CH_3CN の結晶構造.

した結晶 $\text{NaOph} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_4$ の結晶構造を図8に示す. フェノキシドイオンの酸素原子はナトリウムイオンと直接的には結合していない(イオン対は解離している)こと, ナトリウムイオンに対しメタノール分子の酸素原子が六配位した八面体形構造を取っていること, の2点が読み取れる. このすがたは図4で示した $\text{NaOph} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様であり, 複数個の溶媒分子によって溶媒和されたときの特徴をよく表している.

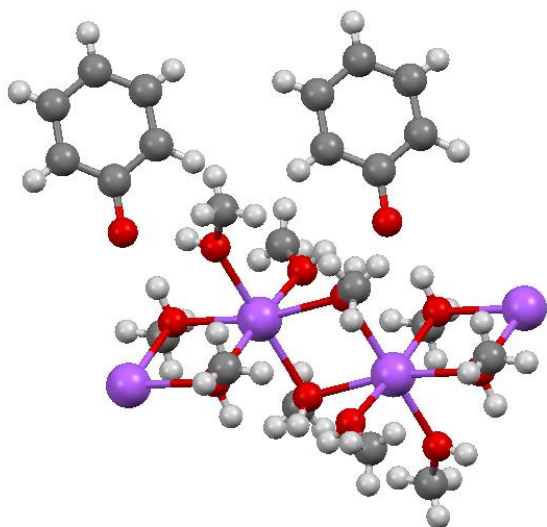


図8 NaOph · 4CH₃OHの結晶構造. ここでは非対称単位の2単位を描いている.

IV. 分子構造を可視化する ICT 教材としての学習展開

筆者は高等学校化学の教諭を勤めていたとき、結晶構造の単元では、産業技術総合研究所のサイトから取得した NaCl などの cif ファイルを Mercury で表示させ、結晶構造を演示しながらイオン結晶の構造を理解させる ICT 活用授業を実践していた。有機化合物の単元では、NaOph と塩化ベンゼンジアゾニウムとのアゾカップリングで合成されるアゾ染料の生徒実験を実施し、さらにその染料で木綿の布を橙色に染め、生徒には記念品としてそれを持ち帰らせていた。そうした授業の後に NaOph の構造に関する探究活動を行わせるという前提で、本素材を活用した学習展開の一例を提示する。

まず NaOph 純結晶の構造を Mercury にて演示して、 $\angle\text{O}-\text{Na}-\text{O}$ がほぼ 90° の剛直なラダー型ポリマー構造であることを生徒に注目させる。このような結合角を持つ結晶構造は何か？ を問う中で、NaCl や CaO などの塩に結合様式が類似していることに着目させ、イオン結晶に関する既習知識を振り返らせる。次に、NaOph · H₂O 水和物結晶の構造を示す。水分子が加わることでポリマー構造がばらばらに細分化され、ナトリウムイオンとフェノキシドイオンの両方が水和されること、 $\angle\text{O}-\text{Na}-\text{O}$ が 104.5° へと歪みが緩和されているすがたはテトラヒドロキシド亜鉛(II)酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ の正四面体型構造に類似していることを、それぞれ説明しながら、無機物質の単元で学習する錯イオンの内容を振り返らせる。さらに、NaOph には三

水和物の結晶構造が存在することを伝え、NaOph · 3H₂O の結晶構造がどうなっているか？ を生徒に予想・発表させる。結晶構造を見せる前に結晶構造のどこに着目させるかの視点を生徒自身に立てさせることで、構造を漫然と見させて教師が教え込んでしまいがちな状況を改善させる。その上で NaOph · 3H₂O の実際の構造を示すと、水分子によるナトリウムイオンへの水が複数個配位することによってイオン対が分離していることに、生徒は気がつく。一水和物と三水和物の静的な結晶構造の提示でありながら、NaOph が水への動的に溶解していく過程を容易に想像できるであろう。単元観や生徒観に照らして発展的な学習展開が可能であれば、NaOph に水以外の溶媒が含まれる溶媒和結晶の構造を提示することで、純結晶で見られたラダー型ポリマー構造が段階的に解離していく様子から、溶媒の極性により結晶構造の解離のさせやすさ・溶媒和のしやすさに違いがあることにも言及できる。このようにして、物質の状態の単元で学ぶ溶液の性質の理解を確かなものにする学習展開を構成できる。

V. おわりに

本研究では、NaOph を含む結晶構造に関する文献調査の結果をもとに、NaOph が形成する構造多様性を考察した。それらの要点は以下の 3 点にまとめられる。

1. NaOph 純結晶では、正電荷としてのナトリウムイオンと負電荷としてのフェノキシド酸素原子との間でのクーロン相互作用により、 $(\text{Na}_2\text{O}_2)_n$ ラダー型ポリマー構造を形成している。
2. NaOph 水和物結晶では、一水和物ではナトリウムイオンとフェノキシドイオンのそれぞれが水和されている様子が、三水和物ではナトリウムイオンが水和圏を形成してフェノキシドイオンと分離されている様子が、それぞれ可視化されている。
3. NaOph 溶媒和結晶では、純結晶で見られた $(\text{Na}_2\text{O}_2)_n$ ラダー型ポリマー構造が段階的に解離した $(\text{Na}_2\text{O}_2)_3$ ダブルキューブ構造や $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2$ モノキューブ構造を有する結晶の他、三水和物と類似の溶媒和構造を取る四アルコール和物結晶も報告されている。

本研究の後半では、高等学校化学における教材利用を志向して、NaOph が形成するさまざまな結晶構造を結晶構造描画ソフトウェアである Mercury を用いて PC 上で提示し、イオン性有機化合物の結晶における分

子間相互作用や結晶が溶媒和を受けながら溶解する過程を生徒に考察させる学習展開の一例を示した。純結晶には点電荷間相互作用によって形成されるイオン結晶の部分構造が、そして水和物結晶あるいは溶媒和結晶の結晶構造には結晶が溶解して溶媒和構造を形成する途中過程と溶媒和構造が、それぞれ保存されていると見なせる。このことに着目すると、単に分子構造が一目でわかるということだけでなく、イオン結晶における点電荷間の相互作用、分子結晶における分子間相互作用、そして溶解現象へと、多様な方向性に生徒の思考を向かわせることができるだろう。このような思考の広がりを経験させることは、関連する化学の内容の学びをより確かなものとするとともに、理科で育成することが求められている資質・能力の向上に貢献することが期待できる。

対象とする有機分子のみをかごに取り込ませることで溶媒との相互作用を切り取ってしまうことで有機分子の構造把握に特化した「結晶スポンジ法」とは対照的に、水和物結晶あるいは溶媒和結晶は有機分子と水あるいは溶媒との間の分子間相互作用が保存されているという観点で魅力溢れる素材と言える。さまざまな化学情報が盛り込まれたリソースとして結晶構造データを捉え、化学教育への活用とその教育的可能性を今後とも見出していきたい。

謝辞

本稿に関連した内容に対して有意義な議論を行わせて頂きました広島大学大学院人間社会科学研究所 網本 貴一 博士、および長崎大学大学院工学研究科 本九町 卓 博士に心より感謝を申し上げる次第です。

文献

- Czado, Müller (1999): Crystal structure of sodium phenolate-acetonitrile (1/1), $\text{NaOC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, *Z. Kristallogr. NCS*, 214, 63–64.
- Cochran, W. (1951): The crystal structure of salicylic acid, *Acta Cryst.*, 4, 376–377.
- Fraser, Fortier, Rodrigue, Bovenkamp (1986): The crystal structures of the 1:2 host:guest complexes of dicyclohexano-18-crown-6 (isomers A and B) with sodium and potassium phenoxide, *Can. J. Chem.*, 64, 816–823.
- Hörner, Klüfers (2016): The Species of Fehling's Solution, *Euro. J. Inorg. Chem.*, 2016, 12, 1798–1807.
- Jörchel, Sieler (1995): Die Verbindung Natriumphenolat · 2 Phenol im binären System ihrer Komponenten, *Z. anorg. allg. Chem.*, 621, 1058–1062.
- 笠井香代子・橋本 樹・鎌田真衣・藤原雄太・緑川 歩・高崎大輝 (2019): X線結晶構造解析による分子構造 ICT教材の開発, 日本科学教育学会研究会研究報告, 34, 1, 51–54.
- Kunert, Dinjus, Nauck, Sieler (1997): Structure and Reactivity of Sodium Phenoxide - Following the Course of the Kolbe-Schmitt Reaction, *Chem. Ber./Recueil*, 130, 1461–1465.
- Kunert, Zahn, Sieler (1995): Methanol als Ligand in Natriumphenolat: Darstellung und Struktur von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{OC}_6\text{H}_5]$, *Z. anorg. allg. Chem.*, 621, 1597–1599.
- 中尾 浩 (2019): 化学の考査問題作成における「地雷」について～安易に問えないことがあるということ～, 令和元年度全国理科教育大会第 90 回日本理化学協会総会高知大会研究発表論文(資料)集, 41, 140–141.
- 野口大介 (2019): 「フェーリング液の還元」のこれまでとこれから, *化学と教育*, 67, 8, 378–379.
- Pink, Sieler (2007): Diverse coordination modes in solvated alkali metal phenolates: The crystal structures of rubidium phenolate · 3 phenol and cesium phenolate · 2 phenol, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 3, 1221–1225.
- Sieler, Pink, Zahn (1994): Zur Struktur von zwei Hydraten des Natriumphenolats: $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620, 743–748.
- Walther, Ritter, Gessler, Sieler, Kunert (1994): CO_2 -Transfer durch Metallphenolate: N-Methyl- ϵ -caprolactam/Natriumphenolat als selektives Reagenz für Carboxylierungsreaktionen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620, 101–106.
- 山口佳隆 (2017): 金属錯体の形と色, *化学と教育*, 65, 4, 198–201.
- 山本英十 (1970): 糖試験などに用いる銅試薬の考察-1-Fehling 液を中心に, 茨城大学教育学部紀要, 20, 161–173.