

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23700956

研究課題名（和文） 有機化学の多面性を実感できる実用的化学実験教材の開発

研究課題名（英文） Development of Teaching Materials for Organic Chemistry with a Multiple of Perspective

研究代表者

網本 貴一（AMIMOTO KIICHI）

広島大学・大学院教育学研究科・准教授

研究者番号：60294873

研究成果の概要（和文）：中等教育課程の有機化学分野に関して、既習の学習内容と関連づけて身の回りの現象や材料・生体物質を捉えるとともに、生徒の興味・関心と探究活動への意欲を喚起できる実験教材を開発することを目的とし、[A]有機化学・[B]材料科学・[C]生体関連化学の3分野で研究を推進した。光学分割や構造決定、色素、高分子、代謝、医薬品など、有機化学の多様な側面を理解できる実験教材を開発した。そして、そのいくつかに対しては教育実践を行い、教材としての実用性を検証した。

研究成果の概要（英文）：In order to develop teaching materials for organic chemistry, in which offer an educational experience for students to understand the contents of chemistry in connection with the natural phenomena and the daily lives as well as to rouse the interest and attitude in science, scientific and educational studies were carried out in three fields of organic chemistry, materials science, and chemistry related to living body. Several types of teaching materials related to optical resolution, structure determination, dyes and pigments, polymer, metabolism, and pharmaceuticals were proposed. And the practical usefulness of some teaching materials as students' activities was evaluated through the lesson practices in high school and undergraduates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学教育・有機化学・光化学

科研費の分科・細目：科学教育・教育工学・科学教育

キーワード：化学教育・実験教材・教材開発・有機化学・材料科学・生体関連化学

1. 研究開始当初の背景

平成 21 年 3 月に改訂された新高等学校学習指導要領において、教育内容に関する主な改善事項の 1 つに理数教育の充実が示されている。特に高等学校理科における改善の具体的事項として、(1) 小・中・高等学校を通じた理科の内容の構造化、(2) 探究的な学習活動のより一層の充実、(3) 物理・化学・生物・地学のうち 3 領域以上を学び科学的素養を幅広く養うこと、(4) 今日の科学技術の発展に対応できる学習内容の見直し、(5) 実社会・

実生活との関連を重視する内容の充実、等が掲げられている。これらを受けて教科書改訂や新カリキュラムの策定が進んでいる中で、探究活動における学習モデルや先端的・学際的内容の理解を補完する実験教材が求められていた。

有機化学は炭素を主要構成元素とする有機化合物の構造・性質・反応を取り扱う学問であるが、有機化合物がプラスチックをはじめとして暮らしに役立つ材料の原料であるとともに生体の構成物質かつエネルギー源

でもあることから、材料科学や生物分野とも関連した学際色豊かな研究分野である。すなわち、身近な有機材料や生体物質を素材として適切に教材化することで、有機化学の基本概念を学べると同時に、その背景にある実社会・実生活との関連を探究させることが可能になる。このような観点は、「実社会・実生活との関連を重視する内容を充実する」という新学習指導要領の趣意に沿ったものであるといえる。

研究代表者は現所属に赴任して以来、有機化学という自らの専門性を活かしながら、化学実験教材の開発研究に携わり、研究開始時に数件の教材実験を既に報告していた。また、現所属に赴任する以前から、有機化合物の構造・物性に関する基礎研究を継続しており、今日の科学技術の発展に即応した新たな化学実験のための素材探査の手法を既に完備していた。このような研究の素地にあって、新たな化学実験教材の開発研究に対する取り組みを強力に支援していただきたいと考え、本課題を申請したところ、こうして採択されるに至った。

2. 研究の目的

中等教育課程の有機化学分野に関して、既習の学習内容と関連づけて身の回りの現象や材料・生体物質を捉えることができるとともに、生徒自らの興味・関心と探究活動への意欲を喚起できる化学実験教材を開発する。本研究では、有機化合物の簡便合成と定性的確認に留まりがちな従来の有機化学実験に対し、定量的な取り扱いや先端技術に関連する探究活動を組み込むことで、有機化学に対する多面的な視点を生徒に持たせるよう、特に意識した。このような教材化を可能とする素材を理学的に探索する基礎研究の結果を踏まえ、中等教育現場で実用的に実施できる実験手順と授業での実践手法を提案する。特に、[A]~[C]について具体的な実験教材をそれぞれ数例提案することを目的とした。

[A] 有機化学に関する発展的実験教材

[B] 材料科学と日常生活との関連を探る実験教材

[C] 生体関連物質の理解につながる実験教材

3. 研究の方法

研究開始時に、国内外の化学実験教材を精査して、教材化する素材とその意図を明確化する。次いで、素材の構造・性質・反応に関する科学的データを収集した後、中等教育現場で実施可能な実験法を開発する。この際、生徒が科学的知識・技能を習得するとともに実社会・実生活との関連を探究できるような探究活動学習モデルも併せて提案する。こうして開発された教材実験・学習モデルを可能な範囲で授業実践を行い、その有効性を検証

する。このような一連の教材開発研究を、[A] 有機化学・[B] 材料科学・[C] 生体関連化学の3分野で展開する。以上の検討により得られた成果を、日本化学会春季年会・西日本大会など国内外の関連学会で口頭発表するとともに、「化学と教育」など化学教育関係誌に報告する。一連の教材に資する素材の化学的性質を明らかにする過程で見いだされた、新奇な有機化合物の構造・物性については、基礎研究の成果として、適当な関連学会での発表および論文誌への投稿・掲載を進める。

4. 研究成果

[A] 有機化学

(1) 有機化合物の不斉現象

実験を通じて生徒が有機化合物の不斉現象を学ぶ意義を理解する探究活動の可能性を検討した。具体的には、高等学校化学で不斉現象の導入素材として用いられるヒドロキシ酸とアミノ酸を組み合わせて簡便に光学分割を行える実験教材を2種類開発した。1つはキラルなL-アラニンに光学分割剤としてマンデル酸を分割する実験であり、もう1つは2-フェノキシプロピオン酸のD-体とL-体をそれぞれ分割剤として、キラルなD-およびL-アラニンを単離するものである(図1)。また、大学生による試行実験を行い、180分程度の実験時間で一連の光学分割実験ができた。さらに、提出されたレポートの分析から、本実験が有機分子の不斉現象に関する受講者の理解に役立ったことが明らかとされた。

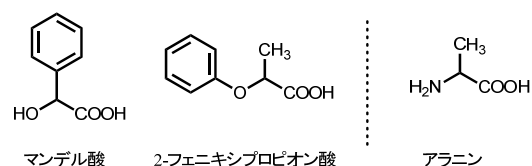


図1. 本実験教材の素材であるヒドロキシ酸とアミノ酸の分子構造。

(2) 有機化合物の構造決定

有機化合物の定性分析や官能基変換を用いて有機化合物の構造を決定するという探究活動を通じて、有機化合物の性質や反応を学ぶことができる化学実験教材を2種類開発した。1つはグアヤコール(*o*-メトキシフェノール)、もう1つはリンゴ酸を構造決定の対象とした(図2)。グアヤコールの構造決定では、フェノール類であること、メトキシ基を持つこと、そして置換位置がオルトの関係にあることを示せばよい。リンゴ酸の構造決定では、アルコールであること、カルボン酸であること、そしてカルボン酸の価数は二価であることを示せばよい。一連の実験を大学生を対象として試行した実践結果から、いずれの構造決定も学習活動として無理がないことがわ

かった。

本教材は、有機化学に関する生徒の既知知識を用いて段階的に構造を決定していく探究的な実験活動であるといえる。また、構造決定の対象を適当なものにすると、それぞれの素材に応じて異なる範囲の学習事項を取り扱える。この探究活動を通じて有機化学に関する知識を再確認・総括するとともに、基礎的・基本的な知識・技能を活用する学習活動としての利用が期待される。

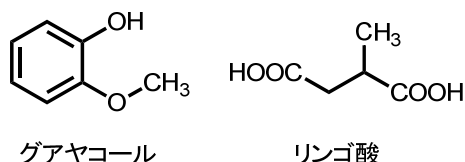


図 2. 本実験教材の素材であるグアヤコールとリンゴ酸の分子構造。

(3) 教材化のための素材探査で明らかとなった新奇な有機化合物の構造・物性

Friedel-Crafts 反応とアルコールの反応性を学ぶ実験教材として、本コースの学生実験ではメチル-2-ブタノール類と 1,4-ジメトキシベンゼンとの Friedel-Crafts アルキル化反応を行っている。2-メチル-2-ブタノールおよび 3-メチル-2-ブタノールのいずれを用いても 1,4-ビス(1,1-ジメチルプロピル)-2,5-ジメトキシベンゼンのみを結晶性固体として生成する。これは、反応中間体として 3 級カルボカチオンを経由する S_N1 反応がともに進行するためである。生徒が生成物を同定のための基礎情報として、結晶構造を明らかにした(図 3)。

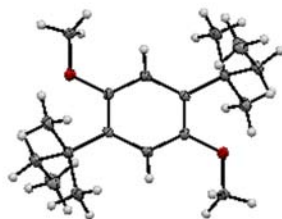
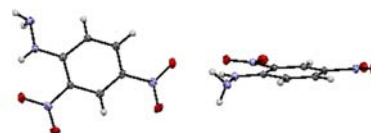


図 3. 1,4-ビス(1,1-ジメチルプロピル)-2,5-ジメトキシベンゼンの結晶中分子構造。

カルボニル化合物(アルデヒド・ケトン)を検出確認する教材的手法として、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(ヒドラジン試薬)によるヒドラゾンへの誘導体化がよく用いられる。しかし、ヒドラジン試薬の調製条件によっては、黄色粉末や赤色結晶が溶液中から析出することがある。この現象を詳細に検討したところ、多形結晶の形成に基づくものであることがわかった。そして、多形結晶の形成条件ならびに結晶構造と吸収特性の関係を明らかにした(図 4)。

黄色粉末



赤色結晶

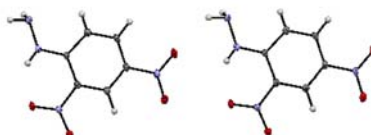


図 4. 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン多形結晶の結晶パッキング。

[B] 材料科学

(1) 機能性有機材料としての有機色素の利用
色素は生活のあらゆる場面で使われている最も身近な化学物質の用途の 1 つである。何より、私たちの生活に豊かさと潤いを与えてくれる色彩をもたらしてくれる色素の有用性は論を待たない。そこで、その構造と物性を評価するとともに、先端化学の一端を垣間見る実験素材としての可能性を検討した。研究代表者が基礎研究の対象として検討している光機能性有機色素を取り上げ、光変色性(フォトクロミズム)や発光性および結晶構造等を明らかにして、物性発現の機構を検討するとともに、教材化の可能性を調べた。

(2) 無機物質の色材としての利用を探究させる学習活動
教育現場で使われる絵の具には酸化亜鉛や酸化鉄(III)が使われており、より専門的な芸術の分野では着色鉱物が岩絵の具や陶磁器の釉薬として使用されている。色材は無機物質の意外な実用例として生徒の興味・関心を喚起できるとともに、無機物質の性質を探究的に調べることのできる素材としての活用が期待される。

本研究では無機物質の色材が含まれる絵の具を数種取り上げ、金属イオンの反応性に関する生徒の既習事項を駆使して、絵の具にこれらの金属イオンが含まれていることを探究的に明らかにすることができる実験教材を開発した。まず、絵の具を硝酸で加熱分解することで、有機物などの不溶成分と金属イオンを含む水溶液とを分離することができる。金属イオンを含む水溶液に対して適切な分液操作を行った後、金属イオンに特有の検出反応を適用したときにそれが陽性であるか否かを判定することで、元の絵の具に含まれる金属イオンは何であるかを生徒自らに判定させることができる(図 5)。

この実験教材の有用性は、広島県内の高校

2年生および大学1年生を対象とした授業実践から検証された。無機物質の単元を学習している最中の高校生に対しては、本実験教材は学習した知識・理解のより確かなものにするための実験・観察として適用できることがわかった。また、大学生のようにこれらを既に学習した生徒・学生に対しては、既習事項を活用した探究活動の具体的素材として取り扱えることが示された。このように、本実験教材と学習モデルは、生徒・学生の学習段階に相応しい学習効果をもたらすように、授業展開を図ることが可能である。

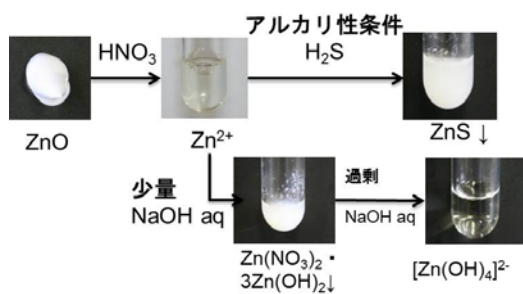


図 5. 白色絵の具に含まれる酸化亜鉛の分析例.

(3) 機能性材料としての銅フタロシアニンの分析と合成に関する実験教材

青色絵の具に含まれ道路標識の塗料などで使用されている銅フタロシアニン(Cu-Pc: 図 6)金属錯体に着目し、その構造や性質・合成および色材調製に関する実験教材を考案した。Cu-Pc は、硝酸によって中心金属である銅イオンと有機骨格に分解でき、それぞれの存在を定性的に確認できる。また、それぞれの構成物質から Cu-Pc を簡便に合成でき、Cu-Pc の色材としての性質を確かめることが可能である。本内容を生徒実験として活用する際の教材実験例を検討した。その実験活動は大きく 2 つの内容に分けられる。1 つは、市販絵の具に含まれる Cu-Pc の構成成分を生徒に探査させる分析実験である。この活動では、Cu-Pc を分解した後に得られる銅(II)イオンとフタルイミドを定性的に検出・確認させる。もう 1 つは、分析結果を踏まえて銅(II)イオンとフタルイミドから Cu-Pc を合成し、元の絵の具を再構築させるという合成実験である。本実験教材の特徴は、Cu-Pc の構成成分を分析するとともに、分析結果を根拠にして Cu-Pc を再構築させる点にある。

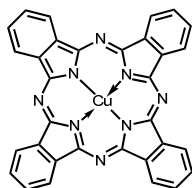


図 6. Cu-Pc の分子構造.

(4) 高分子化学に関する実験教材

高分子の分子量を中和滴定による末端基定量と粘度測定で簡便に求める教材的手法を確立し、実験室的合成から分子量決定までの学習活動の具体例を提案した。

[C] 生体関連化学

(1) 生体内化学反応に関する実験教材

生体内化学反応の好例としてアルコール発酵を取り上げ、代謝の多段階性とアルコール発酵の量的関係を探究できる実験教材を開発した。

アルコール発酵は、グルコースは解糖系の最終産物であるピルビン酸が脱炭酸してアセトアルデヒドとなり、これが還元されてエタノールを生じる過程である(図 7)。アルコール発酵がアセトアルデヒドを経て進行することを、定性・定量の両面から捉えることのできる実験を考案した。本学習活動からアセトアルデヒドを経てエタノールが生成する事実を見いだすことによって、アルコール発酵は生体内酸化還元反応であることを生徒に考察させることが可能となる。そして、アセトアルデヒドをエタノールに還元する還元剤は NADH であり、この還元反応によって生じる NAD⁺が解糖系におけるエネルギー産生に利用されることは高等学校生物で学習する。化学的分析で得られる実験結果と生物で学ぶ解糖系の代謝経路とを関連付けながら指導することで、アルコール発酵におけるアセトアルデヒドの生物学的役割を考察させることができると期待される。

また、アルコール発酵に伴う重量減少から二酸化炭素を、酸化還元反応を利用してエタノールを、それぞれ定量することで、アルコール発酵全体の量的関係を決定することのできる実験教材を開発した。グルコースに対してほぼ 2 倍量の二酸化炭素とエタノールがそれぞれ定量されるという本実験結果から、アルコール発酵全体の化学反応式を $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CO_2 + 2 C_2H_5OH$ と決定することができる。導き出されたアルコール発酵全体の化学反応式の物質収支に着目すると、原料であるグルコースと生成物の二酸化炭素およびエタノールの物質収支が釣り合っていることから、生徒はアルコール発酵が酸素を必要としない嫌気呼吸であるとの帰結を導き出すことができる。

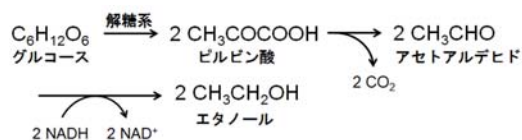


図 7. アルコール発酵の概略.

(2) 医薬品に関する実験素材

解熱鎮痛薬イブプロフェン(図 8)に着目し、中和滴定による含量決定や酸塩基抽出による成分分離の教材的実験方法を提案した。

イブプロフェンとカフェインを主成分とする錠剤を用いて 2 成分の分離実験を行った。イブプロフェンはカルボン酸、カフェインは塩基であるので、酸塩基抽出によって分離できる。アンモニア水を塩基に用いてイブプロフェン塩を水層に移行させ、両親媒性のカフェインによるエマルジョン形成を飽和塩化ナトリウム水による塩析によって抑えることで、両成分の分離が可能になる。2 成分が分離できたことは薄層クロマトグラフィーによって確認することができる。

イブプロフェンはカルボン酸であるので、中和滴定による定量が可能である。イブプロフェンを含む錠剤を乳鉢で良くすり潰した後、エタノールで成分を抽出して、被滴定溶液を調製する。これをフェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定することで、成分表示に近い値を得ることができる。

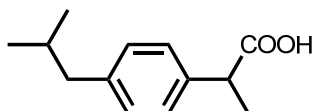


図 8. イブプロフェンの分子構造。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) 西口博光, 網本貴一, アルコール発酵の代謝過程を考察させる実験教材—アセトアルデヒドの確認と定量—, 化学と教育, 査読有, **2013**, *61*(3), 136-139.
- (2) 網本貴一, 中島純平, 金属イオンの反応性を理解させる実験素材としての色材の活用, 科学教育研究, 査読有, **2013**, *37*(1), 47-55.
- (3) K. Amimoto, H. Nishiguchi, A Polymorph of 2,4-Dinitrophenylhydrazine, *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, **2013**, *69*, o425.
- (4) H. Konoshima, K. Amimoto, N. Yamamoto, H. Sekiya, *et al.*, Excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystals studied by polymorphs-selected electronic spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, **2012**, *14*, 16448-16457.
- (5) 西岡佑麻, 網本貴一, 古賀信吉, L-アラニン分割剤としたマンデル酸の光学分割実験, 化学と教育, 査読有, **2012**,

60(7), 320-323.

- (6) K. Amimoto, Y. Nishioka, "(S)-Alanine-(S)-2-phenoxypropionic acid (1/1)", *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, **2012**, *68*, o1720.
- (7) K. Furukawa, N. Ohta, K. Amimoto, H. Sekiya, *et al.*, Changes in the electric dipole moments and molecular polarizabilities of enol and keto forms of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole along the proton transfer reaction path in a PMMA film, *Chemical Physics Letters*, 査読有, **2012**, *539*, 45-49.
- (8) K. Amimoto, "1,4-Bis(1,1-dimethylpropyl)-2,5-dimethoxybenzene", *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, **2012**, *68*, o2708.

[学会発表] (計 18 件)

- (1) 遠藤大介, 網本貴一, 有機化合物の構造決定に関する化学実験教材: リンゴ酸, 日本化学会第 93 春季年会(2013), 2G2-44, 2013. 3. 23, 草津.
- (2) 西口博光, 網本貴一, 酸化還元指示薬を利用した簡便な酵素反応速度論実験, 日本化学会第 93 春季年会(2013), 2G2-51, 2013. 3. 23, 草津.
- (3) 西口博光, 網本貴一, 化学的手法を用いて酵母の呼吸様式を分析する実験教材, 日本生物教育学会第 94 回全国大会(広島大会), 2C0900, 2013. 1. 13, 東広島.
- (4) 遠藤大介, 網本貴一, 有機化合物の構造決定に関する化学実験教材: グアヤコール, 2012 年日本化学会西日本大会, 2O-02, 2012. 11. 11, 佐賀.
- (5) 中島純平, 網本貴一, 色材としての銅フタロシアニンを用いた金属錯体の理解につながる実験教材, 2012 年日本化学会西日本大会, 1O-14, 2012. 11. 10, 佐賀.
- (6) 網本貴一, 遠藤大介, N-(5-メチルサリチリデン)アニリンの結晶多形と多形転移に伴う光物性変換, 第 21 回有樹結晶シンポジウム, O-21, 2012. 11. 9, 横浜.
- (7) 西口博光, 網本貴一, アリール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン類の擬多形結晶形成による吸収特性変化, 第 21 回有樹結晶シンポジウム, P-32, 2012. 11. 9, 横浜.
- (8) 網本貴一, 遠藤大介, 5-メチルサリチリデンアニリンの結晶多形とその固体発光およびフォトクロミズム, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2P106, 2012. 9. 21, 京都.
- (9) 網本貴一, 2-(2'-ヒドロキシピリジル)ベンゾイミダゾール類の固体発光特性, 第 23 回基礎有機化学討論会, 3P085, 2012. 9. 22, 京都.

- (10) 中島純平, 網本貴一, 金属イオンの反応性を理解させる実験素材としての色材の利用, 日本科学教育学会第 36 回年会, 3G2-I4, 2012. 8. 29, 東京.
- (11) 藤井勝洋, 網本貴一, 「解熱鎮痛薬イブプロフェンを用いた実験教材の開発」, 日本化学会第 92 春季年会, 1H2-04, 2012. 3. 25, 横浜.
- (12) 西口博光, 網本貴一, 「アルコール発酵の代謝過程と量的関係に関する実験教材」, 2011 年日本化学会西日本大会, 2L-02, 2011. 11. 13, 徳島.
- (13) 井上聡美, 網本貴一, 「中和滴定と粘度測定によるポリヒドロキシ酸とポリアミドの分子量決定」, 2011 年日本化学会西日本大会, 2L-03, 2011. 11. 13, 徳島.
- (14) 西岡佑麻, 網本貴一, 古賀信吉, 「2-フェノキシプロピオン酸を分割剤とするアラニンの簡便な光学分割実験」, 2011 年日本化学会西日本大会, 2L-05, 2011. 11. 13, 徳島.
- (15) 網本貴一, 「大きく異なるフォトクロミズム特性を示す 3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチリデンアリアルヒドラゾン誘導体とその結晶構造依存性」, 第 20 回有機結晶シンポジウム, O-31, 2011. 10. 21, 富山.
- (16) 西口博光, 網本貴一, 「2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの結晶多形現象とその吸収特性との相関」, 第 20 回有機結晶シンポジウム, P-32, 2011. 10. 21, 富山..
- (17) 網本貴一, 「2,4-ビス(2-ベンズイミダゾリル)ピリジンの共結晶形成に伴う固体発光変調」, 第 22 回基礎有機化学討論会, B31, 2011. 9. 23, つくば.
- (18) 網本貴一, 「2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸からなる超分子構造の構築と固体発光特性」, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2P106, 2011. 9. 22, つくば.

[図書] (計 1 件)

- (1) 網本貴一(分担), フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料 「第 2 章 新規・高性能フォトクロミック系 5. 励起状態プロトン移動に基づくフォトクロミック有機結晶」, シーエムシー出版, 2011, 120-127.

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

網本 貴一 (AMIMOTO KIICHI)
 広島大学・大学院教育学研究科・准教授
 研究者番号：60294803

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：