

令和元年6月26日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00950

研究課題名(和文)染料を教材とした、学習内容と実生活を関連づける探究的な理科授業プログラムの開発

研究課題名(英文)An exploratory learning program deeply related to everyday life utilizing dyes as teaching material

研究代表者

日置 英彰(Hioki, Hideaki)

群馬大学・教育学部・教授

研究者番号：00208737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：理科の授業では、実社会・実生活と関連づけながら、生徒が探究的に学習活動を行うことが重要である。そのような学習プログラムの好適な教材として、古くから染料として広く用いられてきたインジゴに着目した。

本研究ではまず、芳香環に様々な置換基を有するインジゴ誘導体を、学校の理科室で簡単に合成できる方法を開発した。次に、生徒が各種インジゴ誘導体を合成、染色し、その上で生徒同士の話し合いによって、構造・機能相関を探究的に明らかにする授業プログラムを構想した。

これに基づいた授業実践におけるワークシートの解析から、本学習プログラムが理科における資質・能力の向上に効果的であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

平成30年に告示された高等学校学習指導要領の改訂では、理数教育の充実が掲げられ、「日常生活や社会との関連を重視」し、見通しをもった観察、実験を行うことなどの「科学的に探究する学習活動を充実させる」ことが求められているが、好適な教材が少ない。本研究では生徒が既習事項を活用しながら、身近な物質であるインジゴを教材とし、探究的に学習できる学習プログラムを作成して授業実践を行った。その結果、生徒は既得の知識を活用しながら、染料の化学構造と色の関係について探究的に解明することができ、理科の学習プログラムとして好適であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In current high school science courses, it is important for students to learn subjects actively and exploratorily utilizing teaching materials deeply related to everyday life. In this study, indigo dyes were focused on as a teaching material because indigo has found widespread use since ancient times.

Synthetic route enabled in high school science course was developed. Indigo derivatives possessing various functional groups are easily prepared in a few steps by this method. Students can explore and understand the structure-function relationship through their synthesis, dyeing, and mutual discussions.

The analysis of their worksheets proved that this program is effective to enhance their scientific qualities and abilities.

研究分野：科学教育学

キーワード：インジゴ 構造 - 機能相関 探究的な学習

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

理科を学ぶことの意義や有用性を実感する機会をもたせ、科学への関心を高める観点から、授業の学習内容を実社会・実生活と関連づけることは非常に重要である。このことは現行の学習指導要領の理科の改善方針にも挙げられている。それを踏まえ、高等学校理科では「科学と人間生活」という科目が加えられた。さらに、「化学基礎」においては「化学と人間生活」という単元が、「化学」では無機物質、有機化合物、高分子化合物の各単元に、それぞれの物質と人間生活という小単元が設けられ、他の科目よりも実社会・実生活との関連を重視したものとなった。これらの単元や小単元では、光触媒、ファインセラミックス、染料、医薬品、高導電性高分子などが挙げられ、様々な物質が我々の実生活を豊かにしていることが示されている。しかし、そのほとんどが単なる事例の紹介にとどまっているために、生徒が学ぶ個々の学習内容が、これらの製品にどのように活用されているのか、理解することがむずかしく、このことが化学を学ぶことの意義や有用性を実感できない原因となっている。

また、現行の理科の学習指導要領では、「知識・技能を活用する学習や探究する学習」がさらに重視され、教科書の各小単元には「探究活動」の項目が加えられた。しかしそこに記載されているものは従来の「実験」の項目とほぼ変わらず、実験方法が詳しく記載されたレシピ通りに生徒が実験を行い、その結果を確認するという、探究的な学習にはほど遠い現状がある。

2. 研究の目的

このような背景から理科の学習内容が日常生活や実社会と深く結びつき、生徒が学習内容を活用して探究的な活動を行う新しい授業プログラムの開発が必要だと考えた。本研究課題では、身近な化学物質として染料を教材とすることとした。染料は、繊維の染色に関連づけられるため、どの高校化学の教科書にも有機化学の単元で取り扱われている。しかしその記述内容は、染料の原料となる動植物の紹介や染料の化学構造式を紹介する程度で、生徒が化学で学習する内容との関連性はほとんどない。唯一芳香族化合物の小単元でアゾ色素の合成法としてジアゾカップリングが記載されているにとどまっている。本研究課題では、染料の中でもインジゴ関連化合物に着目した。インジゴは3000年以上前から利用されている植物青色染料で、どの高校化学教科書にもその化学構造式は記載されている。現在はジーンズの染料などに用いるため年間17000トンが化学合成されている。インジゴの還元体を繊維にしみこませ、空気にさらすと、速やかに酸化が進行して青く染まる（建て染め）ことから、視覚的にも興味深い。子ども科学教室では、藍の生葉を使ったたたき染めや乾燥葉を使った建て染めなども行われている。

有機化合物の化学構造とその機能には密接な関係があり、特に官能基はその性質を決める重要な役割を果たしている。色素においても同様で、基本となる発色団に助色団となる官能基を導入すると色調が大きく変化する。例えば藍の葉から得られるインジゴは青色であるが、アカニシ貝などから得られる6,6'-ジプロモインジゴ（貝紫）は鮮やかな紫色になる。

インジゴの化学合成の教材化は数多く検討されているが、教材で用いられている合成法は140年前に開発されたBayerの方法だけであり、収率も低い。さらにBayerの方法では、インジゴに各種官能基を導入して色調を変化させることは大変むずかしい。そこで本研究では、インジゴを発色団とし、そこに助色団として各種官能基が導入された様々な色調をもつインジゴ誘導体を高等学校理科室でも合成できる方法を確立し、生徒が化学構造と色調の関係について、探究的に規則性を見いだすことができる学習プログラムを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

一般に化学実験では、用いる試薬等があらかじめ決められており、それに沿って実験を行うこととなり、生徒自身が仮説を設定し、実験の計画を立てることがむずかしい。インジゴの芳香環に様々な官能基を導入する方法が確立できれば、生徒は自ら合成する化合物をデザインすることが可能となる。自ら設計し合成した化合物は、導入する官能基によってそれぞれ異なった色調となるので、性質の違いを視覚的に確認することができる。よって仮説の設定、実験の計画、実験による検証、実験データの分析・解釈といった一連の探究的な学習活動の過程をすべて生徒が能動的に行うことができる。また、このプログラムで行う化合物の官能基変換は、社会で行われている新しい材料や医薬品を開発する場合の一般的手法であり、生徒は化学分野におけるものづくりの基本も体験できることとなる。本研究においては、合成法が確立したところで、探究の過程を明確にした授業プログラムを開発し、それに沿って授業実践を行いプログラムの評価も行うこととした。

4. 研究成果

4. 1 芳香環に官能基を有するインジゴ誘導体の理科室で実施可能な合成法の開発

近年インジゴは他の有機系染料と同様に、単に繊維を染めるだけでなくエレクトロニクス分野などで機能性材料として注目されているため、多くの合成例が報告されている。その中で、高等学校理科室でも実施可能な合成法として wolk らのプロモアントラニル酸を出発原料とする、6,6'-ジプロモインジゴの合成法を参考に、高等学校理科室で実施可能な経路を開拓することにした。種々反応条件を検討し、最適化した合成経路を図1に示す。まず芳香環にハロゲン原子を有するアントラニル酸誘導体1の窒素原子をカルボキシメチル化した。これまでに報告されているクロロ酢酸を用いる合成法では、単に再結晶するだけでは相当量副生するジアルキル化体との分離が難しいことがわかったので、グリオキシル酸を用いる還元的アルキル化によって2へ導いた。2の4位あるいは5位に臭素原子をもつ誘導体については、フェニルボロン酸あるいは4-メトキシフェニルボロン酸と鈴木-宮浦カップリングを行った。鈴木-宮浦カッ

プリングは不活性ガス雰囲気下で、高価な配位子を用いないと反応が進まない場合が多い。しかし、2 を基質とした場合、空气中、配位子なしの条件下で反応が進行したので、高等学校理科室で容易に行うことができる。実社会で広く利用され、日本人科学者がノーベル賞を受賞したこの反応を生徒が行えることもこの実験経路のよい点と考えている。2 あるいは 3 を DMF に溶かし、塩基性条件下、無水酢酸と加熱してエノールアセテート 4 へ導いた。4 を単離することなく、反応溶液に水酸化ナトリウム水溶液を投入することでインジゴ誘導体 5 へ変換した。インジゴはあらゆる溶媒に難溶なので、水や有機溶媒で洗浄するだけで 5 を簡単に単離できる。収率は 19~81% と芳香環に導入された置換基によって大きく変動した。

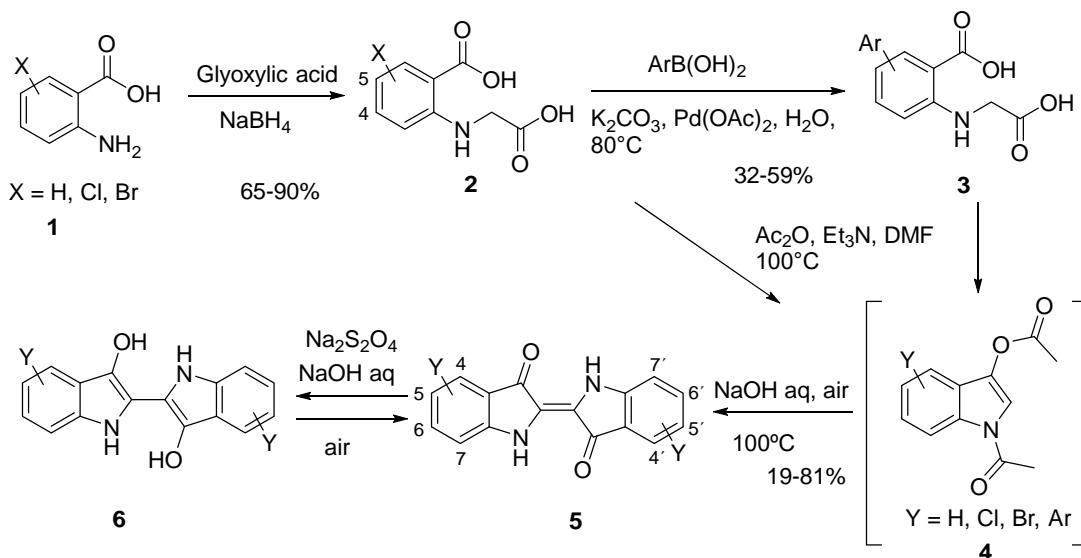


図 1 理科室で実施可能なインジゴ誘導体の合成

布への染色は化学的な建て染めによって行った。すなわち、5 を塩基性条件下でハイドロサルファイトナトリウムと処理してロイコインジゴ 6 に還元して布にしみこませた後、空気にさらして 5 に戻す方法である。一般的にはこの操作は、ピーカーなどを反応容器として開放系でおこなう。十分な量のインジゴがあればこの方法で問題なく染色することができるが、少量のインジゴで染色する場合、液面で空気に触れて速やかに 5 に戻ることから、布を濃く染めることができない。今回は生徒が数段階かけてインジゴを合成するため、少量のインジゴでも効率よく布を染めるための工夫が必要となった。不必要な空気酸化を避けるため、不活性ガス下で行う方法などが報告されているが、そのための特別な実験装置が必要となる。種々検討した結果、ポリエチレン袋を用いる方法で、10 mg 程度のインジゴでも 5 cm 四方の布を濃く染めることができる方法を確立した。この方法で 13 種類の 5 を用いて布を染色した。5 から 6 への還元やすさは、置換基 Y の種類、置換位置によって大きく変化した。

染めた布の色を表 1 に示した。この結果から、芳香環の 4,4'位, 5,5'位, 7,7'位をハロゲン原子あるいは、アリール基で置換しても元のインジゴから色調に大きく変化はないが、6,6'位を置換すると大きく変化する。6,6'位をハロゲン元素で置換すると紫色に、芳香環で置換すると緑色に変化する。という構造-機能相関がみてとれた。また、結果は高等学校「化学基礎」で学習する同族元素は性質が似ているということと深く関連付けられる。

芳香環へ導入する置換基によっては、図 1 に示した反応条件ではうまく進行しない基質もあるが、表 1 の 13 種類については基質を変えるだけで、理科室でかつ同じ実験条件で目的物を得られることが分かったので、探究的な授業プログラムを作成し、授業を行うこととした。

表 1 染色した布の色

	Y	置換位置	色
5a	H	-	青
5b	Cl	4,4'	青
5c		5,5'	青
5d		6,6'	紫
5e		7,7'	青
5f	Br	4,4'	青
5g		5,5'	青
5h		6,6'	紫
5i		7,7'	青
5j	Ph	5,5'	青
5k		6,6'	緑
5l	4-MeO-Ph	5,5'	青
5m		6,6'	緑

4.2 構造 機能相関に気付かせる探究的な授業プログラムの開発

授業時間を計6時間としたプログラムを構想した。すべての誘導体を合成することは、時間的に難しいと考え、最初の授業実践では、インジゴと5,5',6,6'位を塩素あるいは臭素原子で置換した、5a,5c,5d,5g,5hの5種類を教材とすることとした。合成と染色を行うのは、5cを除く4種類とし、布に現れた色と各染料の分子の形の関係性を生徒自らが見だし、その関係性を用いて実際には合成しないインジゴ誘導体5cの色について根拠をもって予測させることとした。このように得られた実験データからその規則性を見出す生徒の活動を通して、従来の「既習事項を確認するための実験」ではない探究的な活動を実現しようと考えた。

もう一つは実験に鈴木-宮浦カップリングも組み入れることで多くの誘導体を合成し、多くの実験データをできるだけ定量的に解析して化学構造と色の関係、化学構造と反応性の違いなど多面的に構造 機能相関を探究しようとするプログラムを構想した。こちらは「理数探究」などより探究的な学習活動の色彩の強い科目での授業を想定して計10時間のプログラムとした。

4.3 授業実践

授業時間を計6時間としたプログラムについては、公立高等学校総合学科の学校設定科目「理科実験」、2時間連続授業を3日行い、ワークシートと事前・事後アンケート調査から本プログラムの有効性を検証した。授業の概要は以下のとおりである。

一日目：インジゴの基本的な知識を習得する。次に5c,5d,5g,5hの化学構造を示し、どの組み合わせが同系色になるか根拠を示しながら予想した後、5a,5d,5g,5hの合成を行う。

二日目：合成品の精製後、建て染めの仕組みを学習する。その後絞り染めの準備を行う。

三日目：絞り染めを実際におこない、その結果から5cの色を予測する。

どの生徒も、まずまずの収率でインジゴ誘導体を合成することに成功し、きれいに布を染めることができた。実験結果から5cの色を予測する場面では、5dと5gが同じ色でとなる理由を、「同族元素は性質が似ている」という「化学基礎」で学んだ事項を根拠に理解した。その上で、6,6位を水素から全く性質の異なる臭素に変えても色に変化がなかったことと、「同族元素は性質が似ている」という根拠を基に5cはインジゴとほぼ同じ色の青になると全員が正しく予想することができた。

授業時間を計10時間としたプログラムについては、公立高等学校科学部の生徒を対象として授業を行った。この場合、5a,5c,5d,5g,5hのほかに、2の鈴木-宮浦カップリングも行ってインジゴの5,5',6,6'位にアール基を持つ4種類の5j~5m含む合計9種類のインジゴ誘導体を合成した。100mgの2を出発原料としたが、どの生徒も染色に十分な量を得ることができた。構造-機能相関を検討する場面では、あらかじめ授業者が準備した5,5',6,6'位に電子吸引性基となる、4-メトキシカルボニル基、あるいは3-ニトロフェニル基で染色した布も加えて11種類を提示した。生徒はデジタルカメラで布の写真を撮り、画像色解析によって半定量的に解析した。ワークシートの分析から、インジゴ誘導体の構造と色彩の関係を論理立てて解析できたことだけでなく、インジゴの芳香環上の置換基と5から6への還元に対する反応性の違いも考察できていた。

5. おわりに

以上本研究では、理科室で実施可能なインジゴの化学合成を提示することができた。本法はこれまで教材化されている方法とは異なり、芳香環に置換基を持つ誘導体を簡単に合成することが可能となった。日本人が発明し、現在社会で幅広く利用されている鈴木-宮浦カップリングを学校の理科室で体験することもできる。さらに、実験手順通りに染料を合成するとどまらず、授業における既習事項をもとに実験結果を考察し、生徒が化学構造と色彩の関係を見いだすことができることも特長である。

以上のことから本研究を通して、新しい学習指導要領で求められている「授業の学習内容を実社会・実生活と関連づけること」や「知識・技能を活用する学習や探究する学習」に合致した授業プログラムを提案できたと考えている。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

1. 鈴木 悠一, 飯田 理穂, 大竹 崇之, 大谷 龍二, 野田 毅, 日置 英彰, インジゴ誘導体の合成と染色を通して構造-機能相関を探究的に学習する授業プログラムの開発, 日本化学会 第98春季年会(船橋), 2018. 3.20-23
2. 小島 知也, 長谷川 光, 大谷 龍二, 野田 毅, 日置 英彰, 理科室で実施可能なフェニルインジゴ類の合成法の開発, 日本化学会 第99春季年会(神戸), 2019. 3.16-19.

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者氏名：大谷龍二，鈴木悠一，小島知也，飯田里穂，大竹崇之，富宇加亜美（群馬大学教育学部），野田毅（神奈川大学応用バイオ科学部）

ローマ字氏名：Oya Ryuji, Suzuki Yuichi, Kojima Tomoya, Iida Riho, Otake Takayuki, Tomiuka Ami, Noda Takeshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。