

高等学校化学の知識・理解を総合的に活用するヒドロキシ酸の識別実験

網 本 貴 一

広島大学大学院教育学研究科

遠 藤 大 介

広島大学大学院教育学研究科

Identification Experiment of Hydroxy Acids for High School Students: Based on Their Organic Chemistry Concepts

Kiichi AMIMOTO, Daisuke ENDO

Graduate School of Education, Hiroshima University

This article presents a chemical experiment on the identification of hydroxy acids for high school students in order to elaborate their knowledge and understanding of organic chemistry. Four hydroxy acids, lactic acid, malic acid, tartaric acid, and citric acid were used for this experiment. By conducting several qualitative and quantitative analyses such as iodoform test, oxidation reaction, and neutralization titration, students could identify these hydroxy acids clearly. On the basis of the above findings, we propose two types of learning activities. One is a hands-on activity, through which high school students can develop a better understanding of property and reactivity of oxygen-function compounds when they have just learned a unit of organic chemistry. The other is an inquiry-based learning activity, in which students plan a protocol for experiment objectives, carry out the experiment, and draw a conclusion by combining experimental results with their knowledge. These activities are effective in improving not only conceptual understanding of organic chemistry but also scientific thinking and concerns about design, practice, and verification for chemical experiments.

Key words: teaching material, chemical experiment, organic chemistry, hydroxy acids, inquiry-based learning

1. はじめに

1. 研究の背景と課題設定

平成21年に改訂され平成24年度より先行実施されている高等学校学習指導要領では、理科の教科目標として、目的意識を持って観察実験を行い科学的に探究する能力と態度を育成することが唱われている（文部科学省，2009）。また、化学の科目目標として、基本的な概念や原理を理解することが掲げられている。これらの目標に適う学習活動として、生徒が持つ知識・理解を総合的に活用した探究活動が効果的である（濱中，1993；利安，2001；臼井，人見，2007）。取り上げる素材によって生徒に習得させたい化学的事項や実験技能を多様に設定することができることから、これまでに国内外の研究者によってさまざまな探究活動が提案されている（Lechtanski, 2000；網本，中島，2013；Wada, Koga, 2013；中島，網本，2014）。

高等学校化学「有機化合物の性質と利用」の単元では、有機化合物の性質や反応を観察、実験などを通して探究する中で有機化合物の分類と特徴を理解するとともに、それらを日常生活や社会と関連づけて考察できるようにすることが求められている。このような単元目標に即した具体的な探究活動として、本研究では有機化合物の識別実験を取り上げることにした。この探究活動において、生徒は有機化合物を識別するという明確な目的意識を持って実験に取り組むことができると期待される。また、有機化合物を識別するための分析方法を適切に選択するには有機化学ならびに関連する事項に関する知識・理解を総合的に活用しなければならないので、探究活動を通じて化学に関する生徒の理解をより確かなものとするだろう。

2. 探究活動の素材としてのヒドロキシ酸

有機化合物の識別に関する典型的な実験として、 $C_4H_{10}O$ で表される構造異性体を区別する実験がよく取り上げられる (実教出版編集部, 2012). 構造異性体のうち1-ブタノール, 2-ブタノール, 2-メチル-2-プロパノール, およびジエチルエーテルに対して, 金属ナトリウムとの反応や酸化反応などの有機反応を行った際の結果をもとに, それぞれの化合物が何であるかを決定することができる. 有機化合物の異性体に関する内容を生徒に理解させるとともに, 反応性の違いを踏まえて有機化合物を識別できるという視点を生徒に持たせることができるという点で, この実験教材は有用な点を含んでいる. その一方で, 実験活動の中で生徒が活用する知識はアルコールの反応性のみであり生徒に考察させる余地が少ないこと, 用いる有機化合物と日常との関わりが希薄であり有機化学と生活とを関連づけた授業展開に向いていないこと, などの改善点が挙げられる.

そこで有機化合物の識別実験に適用できる具体的な素材として, 本研究ではヒドロキシ酸に焦点を当てた. ヒドロキシ酸はヒドロキシ基とカルボキシ基を併せ持つ二官能性物質であり, ヒドロキシ酸の代表的な物質である乳酸は光学異性体 (鏡像異性体・エナンチオマー) の導入素材として高等学校化学の教科書に必ず取り上げられている. 乳酸の重合体はポリ乳酸であり, 生分解性プラスチックという機能性高分子材料の例として, 「高分子化合物の性質と利用」の単元でも登場する. また, リンゴ酸, 酒石酸, およびクエン酸は果実に含まれる酸味の主成分であり, 酸味料などの食品添加物として広く用いられている. このように, ヒドロキシ酸は日常生活で用いられる有機化合物として, 生徒の興味・関心を喚起できる素材になり得ると考えられる. さらに, ヒドロキシ酸はアルコールとカルボン酸の両方の性質を示すので, アルコールとカルボン酸の内容を同時に取り扱うことができ, 識別実験の際に生徒に幅広い知識を活用させることができる.

3. 本稿の構成

上述した探究活動の開発を行うに当たり, 具体的な素材として, 乳酸, リンゴ酸, 酒石酸, およびクエン酸の4つのヒドロキシ酸を選択した (図1). これらを識別するための具体的な分析法をIIで, 観察される結果とその考察をIIIで述べる. 教育現場で実施可能な

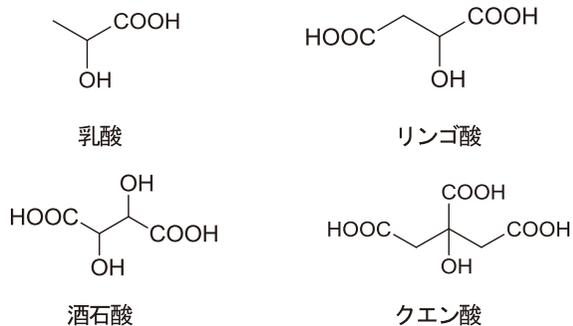


図1 用いたヒドロキシ酸とそれらの分子構造

探究活動や授業構成の例, ならびに授業実践の結果をIVで述べる. 以上を踏まえて, 本実験教材の有用性をVで議論する.

II. 実験

乳酸とリンゴ酸にはそれぞれD-体とL体の1対の光学異性体が存在する. 酒石酸にはD-体とL体の1対の光学異性体の他, ジアステレオマーの関係にあるメソ体が存在するが, 本実験では光学異性体の等量混合物であるラセミ体 (DL-体) を用いた. また, クエン酸は一水和物を用いた.

1. ヨードホルム反応

固体試料 (リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸) については, ミクロスパーテルで1杯取り, それぞれを異なる試験管に入れた. 液体試料である乳酸については, パスツールピペットを用いて2~3滴を試験管に分取した. これに, 10%水酸化ナトリウム水溶液1 mL, ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液2~3滴を加え, 90°Cの湯浴に浸して1分間加熱した.

2. 中和滴定

固体試料 (リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸) についてはミクロスパーテル, 液体試料である乳酸についてはパスツールピペットを用い, 約250~300 mgを50 mLビーカーにそれぞれ量りとり, 質量を正確に記録した. メスフラスコを用いて各試料の50 mL水溶液をそれぞれ調製した. このうちの10 mLをホールピペットを用いて三角フラスコに分取し, 被滴定溶液とした. これに, 指示薬としてフェノールフタレイン液を加え, 0.1 mol/L水酸化ナトリウム標準溶液を用いて滴定操

作を行った。

3. 酸化反応

用いた酸化剤の量が異なる2つの実験を行った。なお、二クロム酸イオンおよびクロム(Ⅲ)イオンを含む廃液は重金属含有廃液として分別貯留する必要がある。

a. 酸化剤をヒドロキシ酸に対して少量用いた場合

固体試料(リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸)については, ミクロスパーテルで1杯取り, それぞれを異なる試験管に入れた。液体試料である乳酸については, パスツールピペットを用いて2~3滴を試験管に分取した。これらに1 mol/L 硫酸1 mLと0.1 mol/L 二クロム酸カリウム水溶液2~3滴をそれぞれ加え, 90°Cの湯浴に浸して5~10分間加熱した。

b. 酸化剤をヒドロキシ酸に対して過剰量用いた場合

固体試料(リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸)については約200 mgを量り取り, それぞれを異なる50 mL三角フラスコに入れた。液体試料である乳酸については, 約2 mLを駒込ピペットを用いて50 mL三角フラスコに分取した。これらに1 mol/L 硫酸1 mLと0.1 mol/L 二クロム酸カリウム水溶液3 mLをそれぞれ加え, ガラス管付きゴム栓で栓をした。反応混合物が入った三角フラスコを90°Cの湯浴に浸して5分間加熱した。加熱に伴って発生した気体を別の試験管に用意した石灰水の中に導いて, 石灰水が白濁するかを調べた。本実験装置の全体像を図2に示す。

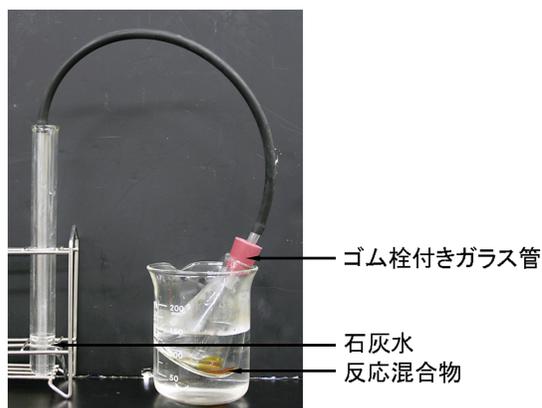


図2 酸化剤を過剰量用いて行ったときの酸化反応の実験装置

III. 結果と考察

1. ヨードホルム反応

観察された実験結果の写真を図3に示す。乳酸のみがヨードホルムの黄色沈殿を生じた。すなわち, ヨードホルム反応を利用することによって, 乳酸のみを他のヒドロキシ酸と識別できることがわかった。

本反応は, 生徒にヒドロキシ酸の構造に着目させて行う分析法である。生徒は, ヨードホルム反応はメチルケトン骨格 $\text{CH}_3\text{CO}-$, あるいはヨウ素によって酸化されてメチルケトン骨格となる $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$ 構造を持つ物質の検出反応であると理解している。乳酸は $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$ 構造を持つことから, ヨードホルム反応に対して陽性である。

ヨードホルム反応は塩基性条件下でヨウ素と基質とを反応させる。本実験で用いているヒドロキシ酸は酸性基質であるので, あらかじめ中和させた上で反応に必要な水酸化物イオンを与える必要がある。そのため, ヒドロキシ酸に対して過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を用いなければならないことに注意を要する。また, リンゴ酸と酒石酸の場合ではヨウ素の色が脱色されることがある。これはヨウ素が酸化剤として働き, 第2級アルコールをケトンへと変換する酸化反応が起こるためである。このことは, 生徒の既習事項である酸化還元およびハロゲンの性質と関連づけて, 生徒に考察させることができる。

2. 中和滴定

各ヒドロキシ酸50 mgに対して0.1 mol/L 水酸化ナトリウム標準溶液(力価 $f=0.986$)で中和滴定したときの実験値と, その条件における標準溶液の必要量を表1に示す。乳酸以外のヒドロキシ酸では実験値と必要量がよく一致した。すなわち, 中和滴定によって, 乳酸以外のヒドロキシ酸をそれぞれ識別できることがわかった。

本滴定は, 生徒にヒドロキシ酸の酸としての性質に着目させた分析法である。上述の通り, それぞれのヒ

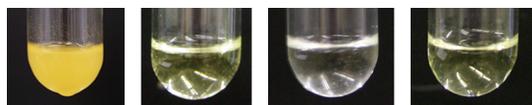


図3 ヨードホルム反応の実験結果。左から順に, 乳酸, リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸の結果を示す。

表1 ヒドロキシ酸50 mg に対する中和滴定における水酸化ナトリウム標準溶液の実験値と必要量 (mL)^{*}

	乳酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸
実験値	4.16	7.52	6.71	7.13
必要量	5.55	7.45	6.66	7.19

^{*}正確に量り取ったヒドロキシ酸(約50 mg)に対し、有意な値が4回得られるまで滴定操作を行った。表中の実験値は、有意な値から求めた平均値をヒドロキシ酸50 mgを中和するのに必要な標準溶液の量に換算して記した。

ドロキシ酸を質量を揃えて中和滴定した結果と量的関係から導かれる塩基の必要量を比較することで、ヒドロキシ酸を定量的に識別することが可能である。本実験条件で滴定操作を行わせれば、それぞれのヒドロキシ酸を区別できるだけの十分な差異を持って滴定結果が得られる。なお、乳酸についてのみ実験値と必要量との間に大きな誤差が見られたのは、乳酸ではラクチドやオリゴマーを形成する自己縮合反応が起こり、本来の乳酸の含有量が少なくなっているためである。このことは、生徒が後に学習することになる生分解性プラスチックに関する予備知識を教師が与える機会として活用できる。

3. 酸化反応

a. 酸化剤をヒドロキシ酸に対して少量用いた場合 (Jones 酸化)

観察された実験結果の写真を図4に示す。クエン酸以外の水溶液は、赤橙色から淡青色に変化した。すなわち、二クロム酸カリウムを少量用いる酸化反応に対しクエン酸のみが陰性である結果をもとに、クエン酸を他のヒドロキシ酸と識別できることがわかった。

本反応は、生徒にヒドロキシ酸のアルコールとしての性質に着目させた分析法である。特に、第1級および第2級アルコールを硫酸酸性条件で二クロム酸カリウムによって酸化する反応をJones酸化という。乳酸、リンゴ酸、および酒石酸は第2級アルコールであるので、Jones酸化によって対応するケトンを生じる。この際、二クロム酸イオン(クロムの酸化数: +6)はクロム(III)イオンにまですべて還元されるため、本条件では溶液の色が二クロム酸イオンの赤橙色からクロム(III)イオンの淡青色に変化することになる。こうして、酸化反応の進行を目視で簡便に捉えることができる。ただし、クロム(VI)は有毒であるので、使

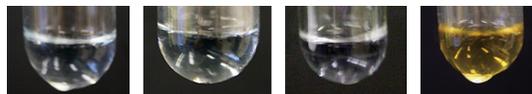


図4 ニクロム酸カリウムをヒドロキシ酸に対して少量用いたときの酸化反応の実験結果。左から順に、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸の結果を示す。



図5 ニクロム酸カリウムを酒石酸に対して過剰量用いた際に発生した気体を石灰水に通じたときの実験結果

用にあたっては暴露防止と廃液回収について教師の適切な指導を必要とする。なお、高等学校化学では過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いる記述が多いが、酸化マンガン(IV)の固体が生じて不均一系になり過マンガン酸イオンの色変化が識別しにくく、酸化反応の進行を目視で確認するには不向きである。一方、クエン酸は第3級アルコールであって酸化されにくいので、本条件では二クロム酸カリウム水溶液の色のまま変化しなかったと考えられる。

b. 酸化剤をヒドロキシ酸に対して過剰量用いた場合 (過剰酸化)

酒石酸を入れた三角フラスコからは気泡がさかんに発生した。その気体を石灰水に通じたところ白濁したことから、二酸化炭素が発生したことがわかった(図5)。その他のヒドロキシ酸の場合、加温による気体の膨張が起こって石灰水に気体が導かれたものの、石灰水を白濁させるまでには至らなかった。二クロム酸カリウムを過剰量用いる過剰酸化によって、酒石酸のみを他のヒドロキシ酸と識別できることがわかった。

本反応は、生徒に酒石酸の特異な反応性に着目させた分析法である。1,2-ジオール類は、酸化剤により二級炭素間結合が開裂して2分子のカルボン酸を生じる。この反応は、高等学校化学の発展的事項として取り扱われているアルケンの過マンガン酸カリウムによる酸化やオゾン分解と類似の反応として、生徒に指導することができる。酒石酸に対してこの種の酸化反応を行

うと、2分子のシュウ酸が生成した後、シュウ酸はさらに酸化されて二酸化炭素を発生する(図6)(日本化学会編, 1992)。

シュウ酸は穏和な還元剤であることと、反応混合物中に残存している二クロム酸カリウムとの酸化還元反応が起こることの2点を気づかせることによって、生徒にとって既習事項である酸化還元反応の知識・理解を活用して有機反応のメカニズムを探究させることが可能になる。次にシュウ酸と二クロム酸イオンの半反応式、およびそれらの酸化還元反応の化学反応式を示す。

シュウ酸の還元剤としての半反応式



二クロム酸イオンの酸化剤としての半反応式



シュウ酸と二クロム酸カリウムとの酸化還元反応

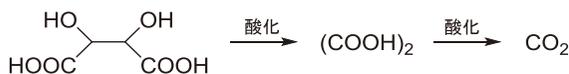
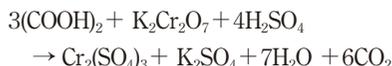


図6 酒石酸が示す酸化反応

IV. 授業実践

高等学校3年生(30名, 8班)と大学生(教育学部3年生23名, 6班)のそれぞれを対象に, 2種類の授業実践を行った。

1. 高等学校3年生を対象とした授業実践例

本授業実践は, 酸素官能基を含む脂肪族化合物の構造や反応を学習し終わった生徒に対し, アルコールとカルボン酸の反応性やヨードホルム反応の知識を定着させる実験・観察として位置付けて実施した。具体的には、『暮らしの中の有機化合物: 食品の「酸っぱい」はどんな物質?』と題し, [I] ヨードホルム反応, [II] 酸化反応, そして [III] 過剰酸化の実験を順番に行う中で, 与えられたヒドロキシ酸4種類を定性的に識別するという内容である。

授業構成の概要を表2に示す。導入では, 果物の中にある酸味成分としてヒドロキシ酸を紹介した後, アルコールとカルボン酸の反応性やヨードホルム反応に関する既習事項を復習した。展開では, 試料A~Dと実験目的を提示し, 予想される実験結果を図7に示したワークシートに従って生徒の考えをまとめさせた。この活動を通して, 本実験の目的や考え方を生徒が自ら理解し, 見通しを持って実験活動を行えるように配慮した。まとめでは, 実験結果を図8に示したフローチャート形式でまとめさせ, 生徒が本実験の内容を改

表2 高等学校3年生を対象とした授業実践における授業構成(50分)の概要

学習内容	指導過程・学習活動	指導上の留意点・ポイント
導入 (10分)	<ul style="list-style-type: none"> ○ワークシートの配付 ○ヒドロキシ酸の紹介 ・食品の酸味成分としてヒドロキシ酸を紹介する。 ○官能基や化合物の性質・反応, 検出反応の確認 ・アルコール性ヒドロキシ基, カルボキシ基, および酒石酸の反応性を解説する。 ・ヨードホルム反応について解説する。 ○実験計画 ・本実験で識別する試料A~Dを配付する。 ・本実験の目的を明確に伝え, 実験操作を確認する。 ・予想される実験結果を表にまとめさせる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ヒドロキシ酸と日常生活との関連を図る。 ・教科書や図説を参照しながら解説する。 ・酒石酸は酸化されてシュウ酸が生成することを解説する。
展開 (30分)	<ul style="list-style-type: none"> ○実験 ・4種の試料に対して [I] ヨードホルム反応を行う。 ・3種の試料に対して [II] 酸化反応を行う。 ・2種の試料に対して [III] 過剰酸化を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> ・実験操作とその結果の意味を理解させる。 ・試薬の取扱いに注意させる。 ・結果が得られたものから順に識別させる。 ・教科書や図説に記載されている典型的な反応例と実際の結果とを比較させる。
まとめ (10分)	<ul style="list-style-type: none"> ○結果のまとめ ・実験結果に基づいて, 試料A~Dを識別する。 ・フローチャートに結果のまとめを記入させる。 ○後片付け 	<ul style="list-style-type: none"> ・化学的な分析法の有用性を理解させる。 ・フローチャートにより, 本授業の全体像を確認・理解させる。 ・実験廃液の処理を指導する。

実験 物質 A~D は乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸のどれかである。
有機化合物の反応性を調べることで、物質 A~D がどのヒドロキシ酸か？を決定しよう！

【予想される結果】

ここで行う有機化合物の反応は[I]~[III]の3つである。それぞれの反応で区別できる物質は何かを、次の表を完成させながら明らかにしよう。それぞれの反応で予想される結果を下の記述に従って○と×で示さない。

[I] ヨードホルム反応

黄色沈殿を生じる=○, 変化なし=×

[II] ニクロム酸カリウムによる酸化

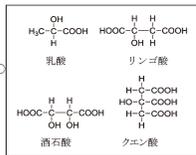
物質が酸化されて、ニクロム酸イオンの色が橙色から緑色になる=○

物質が酸化されない(ニクロム酸イオンの色が変化しない)=×

[III] ニクロム酸カリウムによる過剰酸化

二酸化炭素がさかんに発生する=○

二酸化炭素の発生が見られない=×



	例)エタノール	乳酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸
[I] ヨードホルム反応	○	○	×	×	×
[II] ニクロム酸カリウムによる酸化	○	○	○	○	×
[III] ニクロム酸カリウムによる過剰酸化	×	×	×	○	×

すなわち、「物質 A~D がどのヒドロキシ酸か？」を判断する基準は次の通りまとめられる。

- ✓ [I] ヨードホルム反応では(物質名: 乳酸)のみが[○]であるので、他の物質と区別できる。
- ✓ [II] ニクロム酸カリウムによる酸化では(物質名: クエン酸)のみが[×]であるので、他の物質と区別できる。
- ✓ [III] ニクロム酸カリウムによる過剰酸化では(物質名: 酒石酸)のみが[○]であるので、他の物質と区別できる。
- ✓ 以上の結果からの消去法によって、(物質名: リンゴ酸)が特定できる。

図7 高等学校3年生を対象としたときの授業実践で用いたワークシートとその解答例(抜粋)

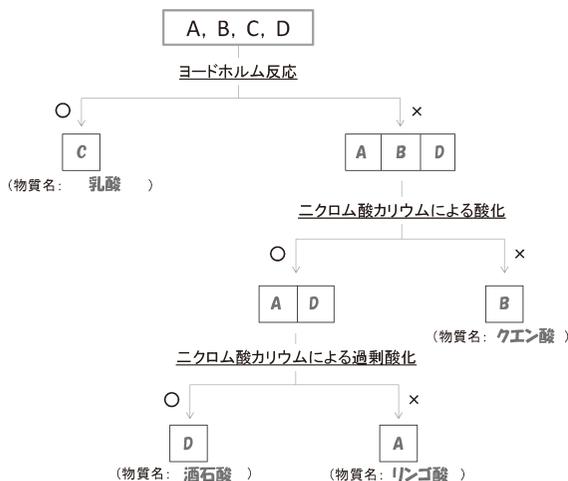


図8 実験結果をまとめたフローチャート

めて確認できるようにした。

生徒実験は1班4名程度の8班に分かれて実施した。いずれの班もスムーズに実験を行うことができていた。実験結果について、[I] ヨードホルム反応と [II] 酸化反応はすべての班で適切な結果が得られていた。[III] 過剰酸化においてもおおむね良好な結果が得られたが、石灰水が白濁するほどには二酸化炭素の発生が見られなかった班と、分析対象となるリンゴ酸と酒石酸の試料においてどちらも白濁してしまった班の、

2つの事例が認められた。前者の事例について、本実践では200 mL ビーカーに90°Cの熱湯を注いだものを湯浴として用いたため早い時点で湯浴を準備した班では湯浴の温度が下がってしまい、反応に十分な温度条件を保てていなかったことが実験失敗の原因であることが、後の検証実験で明らかになった。後者の事例は、有機物を強い酸化剤と激しい条件で反応させると二酸化炭素まで分解されてしまうという、有機物の無機化が観測されたものと考えられる。[III] 過剰酸化については、適正な温度に設定した湯浴に反応混合物を浸してほどなく気泡の発生が認められるか否かを判断の基準とするとよい。生徒が判断に迷う場面では、湯浴の温度管理や反応時間の助言を含めた実験指導者による机間指導が必要である。

本授業終了後に授業の感想を生徒に自由記述で求めたところ、「ひとつひとつの実験で反応したり、しなかったりというのがしっかりわかって楽しかった」、「記憶するだけの学習だけでなく実際に実験をして体験することでよりわかりやすくなった」、「授業でなかった反応を利用して実験することが出来て楽しかった」、「化学での学習が実は身近で使われているということがわかった」などの回答が寄せられた。本実験活動を通して、生徒は物質を識別するという目的を十分把握できており、有機化学で今まさに学んだ内容を踏まえて物質を探究できることを実感できた様子であった。

2. 大学3年生における探究活動例

本授業実践は、中学校・高等学校理科の教員を目指す教育学部理系の学生に対して行われた。受講者は分析手法や有機化学を含めた高等学校化学で取り扱う内容に関する知識と実験技能を有している。そこで本実践では、それまでに培った知識・理解を総合的に活用して、実験方針を立てて実施し、結果を議論するという探究活動に重点を置いたものとした。

本授業実践における授業構成を表3に示す。本授業は、事前指導30分と実験活動90分の合計120分で実施した。

事前指導では、分析対象のヒドロキシ酸に関する情報とその反応性に関する問題を与え、問題を解く中でヒドロキシ酸を識別できる方法には [I] ヨードホルム反応, [II] 酸化反応, [III] 過剰酸化, そして [IV] 中和滴定の方法があることを導かせた。その後

表3 大学3年生を対象としたときの授業構成(30分+90分)の概要

	学習内容	指導過程・学習活動	指導上の留意点・ポイント
事前指導 30分	導入 (5分)	○ワークシートの配付 ○ヒドロキシ酸の紹介 ・食品の酸味成分としてヒドロキシ酸を紹介する。	<ul style="list-style-type: none"> ・ヒドロキシ酸と日常生活との関連を図る。 ・必要に応じ、教科書や図説を参照させる。 ・問題に解答させることで、実験案を考案するための視点を与える。
	展開 (20分)	○官能基や化合物の性質・反応、検出反応の確認 ・アルコールの分類や反応に関する問題を解答させる。 ○実験計画 ・本実験で識別する試料A～Dを配付する。 ・分析法の具体的な実験操作を提示する。 [I] ヨードホルム反応, [II] 酸化反応 [III] 過剰酸化, [IV] 中和滴定 ・ヒドロキシ酸を識別するための実験案を考案させる。	
実験活動 90分	まとめ (5分)	○グループディスカッション ・各自が考案した分析方法と実験操作を参考にグループで話し合い、最も合理的だと考える識別方法を決定させる。 ○次回予告 ・各グループで決定した方法を実際に行うことを予告する。	<ul style="list-style-type: none"> ・各自で分析法を組み合わせて識別するための実験方法を考案させる。 ・「分析法のいずれをどの順番で使うか」、「それぞれの段階でどのヒドロキシ酸が区別されるか」を明確にしなが、実験方針を立案させる。 ・決定した方針がなぜ適当だと考えたのか、判断理由や重視した観点も記述させる。
	導入 (20分)	○前時の復習と課題の確認 ○実験	
	展開 (50分)	・各グループで決定した分析法を、決定した順番で用いる。 ・段階ごとに実験結果を整理し、試料を識別させる。 ○後片付け	<ul style="list-style-type: none"> ・実験および後片付けの指導を行う。 ・妥当な実験結果が得られなかったときには、適切な助言を与えて方法を修正させ、再度実験を行うように促す。
	まとめ (20分)	○実験結果のまとめ ・試料A～Dの識別結果を報告する。	

グループディスカッションを行い、最も合理的と思われる識別方法をグループで導出させた。学生が提案した識別方法は、① [I] ヨードホルム反応, [II] 酸化反応, [III] 過剰酸化をこの順に用いる方法と、② [II] 酸化反応, [III] 過剰酸化, [I] ヨードホルム反応の順で行う方法の2種類に大別され、[IV] 中和滴定は判断に困ったときや確証を得るために最後に用いるという位置づけであった。実験活動において、冒頭で識別方法に関する各グループの提案を確認した後、各自の識別方法に従って実験を進め、試料A～Dのヒドロキシ酸が何であるかを決定させた。この際、[I]～[IV]の実験で的確な結果が得られるように、器具等と操作法を記した実験指示書(ハンドアウト)を配付し、その内容に沿って実験を進めさせた。6グループのうち4グループは提案通りに実験を進めることで4種類のヒドロキシ酸すべてを識別できた。残る2グループについては、相反する結果が得られたことに疑問を持ち、途中の過程を吟味して方法の再検討を行い、再実験を行って、最終的には正解にたどり着くことができた。あるグループは①の識別方法に沿って実験を進めていたが、[III] 過剰酸化を試みた試料がともに石灰水が白濁させてしまう結果に終わった。そ

こで、[IV] 中和滴定を用いた識別を援用することにして、正しい結論を得ることに成功していた。さらに目的を達成した後に、過剰酸化で識別できなかった原因を有機物の無機化によるものであることを突き止めていた。このように、想定するとおりの結果は得られない場合には、教員の助言も踏まえて学生が議論し、他の分析方法も加えつつ実験の方向性を修正する中で、正解にたどり着くことができる。

V. まとめと展望

本研究では、果実に含まれるとともに食品添加物として日常生活の中で使用されているヒドロキシ酸を素材とし、高等学校化学で学習する幅広い知識・理解を活用しながらそれらを識別させる実験教材を確立した。

本実験を通じて、アルコールとカルボン酸の反応性やヨードホルム反応に関する有機化学の基礎的内容を修めることができるとともに、中和滴定や酸化還元など有機化学以外の内容にも触れることができる。何より、有機化合物を識別するという明確な課題意識を持って実験を進めるという活動を通じて、「目的意識を持って観察実験を行い、科学的に探究する能力と態度を育成する」という理科の教科目標に沿った指導を

行うことが可能である。

有機化合物の識別や同定は、本実験で取り上げた化合物の性質・反応性を調べる化学的分析法以外にも、有機化学の学習の冒頭で学ぶ元素分析や分子量測定による分子式や分子量の決定、化学教科書に発展的事項として記載されるようになった機器分析による構造決定など、多様な方法から探究される。このことに言及すると、本実験教材の発展性や有機化学の学習内容と化学研究との関連を意識した授業展開が期待できる。

さらに本実験教材は、生徒の学習段階や学校の実態に則した活用が可能である。有機化学を学習した直後あるいはまさに学習している段階の生徒に対しては、教師側が識別方法を提示することで、有機化学の知識・理解を定着させるための観察・実験として活用できる。生徒の実態や実験時間の制約に合わせて、分析対象とするヒドロキシ酸を取捨選択してもよい。〔Ⅲ〕過剰酸化は高校生にとって高度な内容を含むので、この反応を取り上げない授業展開もある。具体的には、酒石酸を分析対象から除外した乳酸、リンゴ酸、およびクエン酸の3つを未知試料とし、〔Ⅰ〕ヨードホルム反応と〔Ⅱ〕酸化反応の2つを順に適用する。この場合、〔Ⅰ〕ヨードホルム反応に陽性な乳酸を検出した後、〔Ⅱ〕酸化反応で酸化されないクエン酸を検出することで、各試料の識別が容易に達成される。本実験活動では、取り上げることでできる有機反応は限られるものの、1時限で実施できる観察・実験となる。一方で、化学の内容をある程度習得した段階の生徒・学生に対しては、識別の方法を彼ら自身に取捨選択させて実験を行わせる探究型の学習活動として実施できる。自ら決定した方法で識別できたという達成感を持たせることによって、化学に対する自己有能感と興味・関心を高める効果が期待される。本実験は、生徒が探究的・主体的に観察・実験を行うことができる教材として、高等学校化学の通常授業や理科課題研究での活用が望まれる。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C)(25350203)、基盤研究(A)(25242015)、および挑戦的萌芽研究(23650511)によって行われた。また、本研究の高等学校における授業実践でご協力いただいた、広島県立忠海高等学校の有木克明教諭と采女純子教諭ならびに生徒の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- 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, 37(1), 47-55, 2013.
- 濱中正男: 中学校および高等学校理科における探究学習の指導～化学教材による探究活動「未知物質Xの発見」の提案～, 化学と教育, 43(1), 18-22, 1993.
- 実教出版編修部: サイエンスビュー化学総合資料新課程版, p. 240-241, 2012.
- Lechtanski, V. L.: Inquiry-Based Experiments in Chemistry, Oxford University Press, 2000.
- 文部科学省: 高等学校学習指導要領解説理科編理数編, 実教出版, 2009.
- 中島純平, 網本貴一: 銅フタロシアニンを含む青色顔料の分析と合成に関する実験教材, 化学と教育, 62(3), 142-145, 2014.
- 日本化学会編: 実験化学講座 第4版 有機化合物の合成 V, p. 53, 丸善, 1992.
- 利安義雄: 実験を通じての探究活動・課題研究のすすめ, 化学と教育, 49(4), 191-193, 2001.
- 臼井紀子, 人見久城: 高等学校理科における探究活動の実践に関する研究, 宇都宮大学教育学部教育実践総合センター紀要, 30, 519-528, 2007.
- Wada, T., Koga, N.: Chemical Composition of Sodium Percarbonate: An Inquiry-Based Laboratory Exercise, Journal of Chemical Education, 90(8), 1048-1052, 2013.

(受付日2014年4月1日; 受理日2014年8月27日)

〔問い合わせ先〕

〒739-8524 広島県東広島市鏡山1-1-1
 広島大学大学院教育学研究科
 網本 貴一
 e-mail: kamimo@hiroshima-u.ac.jp