

学位申請論文

固定した触媒・試薬を使う 新規な化学実験教材の開発

平成30年3月

東京理科大学大学院
科学教育研究科科学教育専攻
博士後期課程
松岡 雅忠

目次

第1章 研究の背景と目的	4
1.1. はじめに	
1.2. 化学実験で扱う物質の安全性	
1.3. 触媒の固定化	
1.4. 研究の視点と先行研究の概要	
1.4.1. 酸触媒の固定化	
1.4.2. 酸化マンガン(IV)触媒の固定化	
1.4.3. 無機塩の固定化	
1.5. 研究の目的と論文の構成	
第2章 酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成	13
2.1. 研究目的	
2.2. 固体酸触媒とは	
2.3. ホウ酸シリカゲルの物性	
2.3.1. ホウ酸シリカゲルおよび金属塩を担持したホウ酸シリカゲルの調整法	
2.3.2. ホウ酸シリカゲルの構造	
2.3.3. 電子顕微鏡による各種固体酸触媒の観察	
2.4. 色素合成の反応機構	
2.5. ローダミン B の合成実験	
2.5.1. ローダミン B の合成条件	
2.5.2. 反応温度の検討	
2.5.3. 反応時間および触媒量の検討	
2.5.4. 基質の物質量の検討	
2.5.5. 固体酸の組成による収率の比較	
2.5.6. まとめ	
2.6. フルオレセインの合成実験	
2.6.1. フルオレセインの合成条件	
2.6.2. 反応時間および触媒量の検討	
2.6.3. 基質の物質量の検討	
2.6.4. 固体酸の組成による収率の比較	
2.6.5. まとめ	
2.7. フェノールフタレインの合成実験	
2.7.1. フェノールフタレインの合成条件	
2.7.2. 反応条件の検討	
2.7.3. 反応条件の統一（担体の変更）	

- 2.8. 生徒実験
 - 2.8.1. 実験 1 色素の合成
 - 2.8.2. 実験 2 合成した色素を用いたルミノール反応
 - 2.8.3. フェノールフタレインの発色の確認
 - 2.8.4. 生徒実験の結果
- 2.9. まとめ

第3章 酸化マンガン(IV)を固定化した陶土の調製とそれを利用した実践・・・38

- 3.1. はじめに
- 3.2. 教材開発
- 3.3. 酸化マンガン(IV)を固定化したブロックの調製とその物性
 - 3.3.1. 酸化マンガン(IV)を固定化したブロックの調製と質量分布
 - 3.3.2. 過酸化水素中でのブロックの上下運動の観察
 - 3.3.3. 酸素発生とブロックの表面構造
- 3.4. ブロックの上下運動を利用した実践
 - 3.4.1. 溶液中の粒子の上下運動の教材化
 - 3.4.2. 小学生を対象とした実践
 - 3.4.3. 自由記述紙の分析
- 3.5. ブロックから発生する酸素を利用した実践
 - 3.5.1. 酸素の捕集方法
 - 3.5.2. 中学生を対象とした実践
 - 3.5.3. 自由記述紙の分析と教材としての有用性
- 3.6. 先行研究と本教材の位置付け
 - 3.6.1. 酸化マンガン(IV)触媒の固定化について
 - 3.6.2. 過酸化水素水とリズム現象
 - 3.6.3. 過酸化水素水を活用する場面
- 3.7. おわりに

第4章 金属塩水溶液を吸収した多孔性材料を用いたケミカルガーデン・・・53

- 4.1. はじめに
- 4.2. ケミカルガーデンの原理
- 4.3. 教材開発
 - 4.3.1. 金属塩を吸収した猫砂の調製
 - 4.3.2. 実験方法と結果
 - 4.3.3. ケミカルガーデンの表面構造
- 4.4. 猫砂によるケミカルガーデンを利用した実践
 - 4.4.1. 小学生を対象とした実践
 - 4.4.2. 児童の感想の分析
- 5. おわりに

終章 本研究の成果	64
参考文献	67
謝辞	70
付録1 中学・高等学校の理科系部活動における探究活動のテーマ分析	71
付録2 授業プリント, 質問紙	84

第1章 研究の背景と目的

1.1. はじめに

理科の学習における観察や実験などの活動は、科学への興味・関心を高め、科学的に探究する能力を育成する上で必要不可欠である。その際、生徒の各段階での観察、実験の技能の習熟度を把握し、無理のないテーマや素材を選ぶことや、学習の目標や内容に照らして効果的で、安全性の高い方法を選ぶことが求められる。

グリーンケミストリー（GC）とは、環境にやさしく持続的社会を支える化学技術である。グリーンケミストリーの名付け親とされるアナスタスの定義は、「化学製品の設計、製造、応用における有害物質の使用、発生を低減または排除する一連の原理を活用すること」である¹⁻¹⁾。グリーンケミストリーの目標は「リスクの低減」と「環境負荷の最小化」の2つからなり、化学物質の使用量を削減し汚染を防止することを重視している¹⁻²⁾。

また、地球的規模での持続可能な社会の構築は、我が国の教育の在り方にとって重要な理念の一つである。昨今、幅広い視野でものごとを考え、身近なところから取り組み、持続可能な社会づくりの担い手となるような人材を育成する教育（持続発展教育（持続可能な開発のための教育）；Education for Sustainable Development (ESD)）が提唱されている¹⁻³⁾。博物館、科学館などでは、理科実験を通じて科学技術の社会における意義や役割について指導する、持続発展教育を意識したプログラムも重視されるようになっている¹⁻⁴⁾。

持続発展教育は、持続可能な社会の構築という共通の目的を与え、教科の学習活動での取り組みをお互いに結びつけることにより、既存の取り組みの一層の充実発展を図ることを主眼としており、学校教育でもその推進が期待されている。

化学教育の分野では、演示実験や生徒実験に使用されている試薬類の濃度・使用量は先人たちが検討・開発してきた結果を参照にしつつも、試薬濃度の希薄化、あるいは使用量の少量化などがたえず行われており、教材開発の重要な柱の一つとなっている¹⁻⁵⁾。

実験のスケールを従来の方法よりはるかに小さくする「マイクロスケール化学実験」は、1980年代のアメリカで提唱された。マイクロスケール化学実験のメリットとしては、試薬と経費の節減、実験廃棄物の少量化、危険が少なく事故防止に役立つ、省資源・省エネルギー、実験時間の短縮、希少な試料を実験に使える、という点があげられる¹⁻⁶⁾。中学校・高等学校学習指導要領では「マイクロスケール実験など、実験に使用する薬品の量をできるだけ少なくする工夫も考えられる」という記述がみられる^{1-7,8)}。マイクロスケール実験の導入は、資源の節約、実験室環境の保全というグリーンケミストリーの概念に立脚している。さらに、安全で行いやすい化学実験につながるため、化学教育の分野から持続発展教育を位置づける上で重要な視点であると考えられる。

1.2. 化学実験で扱う物質の安全性

化学実験を行う際に、試薬等の危険性についての知識が十分でなかったり、反応条件の選択を誤ったりすると、実験事故、健康被害や環境汚染等を引き起こす恐れがある。中学校・高等学校で行う化学実験には、古典的な実験手法によるものが多く、これらは化学史や化学教育上の重要な要素を多く含むものの、近年の化学知識の発展を取り入れて、安全で環境負

荷が少ない教材に転換する必要がある。

代表的ないくつかの試薬について、注意点および実験事故の例をあげる^{1-9,10)}。

①濃硫酸

市販のものは96%wtである。密度が大きく粘性が高いため、ピペットの先から実験台上にこぼす場合が多い。実験台や試薬瓶の周囲にこぼれた濃硫酸の付着による皮膚の薬傷や衣服の損傷が頻繁に起きる。

セルロースやスクロースを用いた濃硫酸の脱水作用を確認する演示実験では、二酸化硫黄の発生を伴う激しい炭化が起きる。エステル合成などでは、直火による加熱では突沸により硫酸を含む反応試薬が飛散する恐れがある。また実験後には、強酸性の実験廃液が出る。

②濃硝酸

市販のものは60～65%wtである。濃硝酸が皮膚につくと、キサントプロテイン反応によって黄色く変色する。顔面のような皮膚の表皮の薄い部位にかかった場合、重度の皮膚薬傷を起こす恐れがある。生徒実験では、タンパク質の性質を確認する実験において、反応溶液が指先などに付着することで、キサントプロテイン反応によって皮膚が黄色くなるケースがみられる。

高等学校の有機化学分野において濃硝酸は、ベンゼンのニトロ化、セルロースの硝酸エステル化などにも利用される。両反応とも発熱を伴い、ベンゼンのニトロ化では濃硫酸、濃硝酸とベンゼンの混合物が噴き出す事故例があるほか、セルロースの硝酸エステル化では、硝酸自身の反応によって有毒な二酸化窒素が激しく発生するケースがみられる。

③水酸化ナトリウム

潮解性のある固体で、強塩基である。水溶液として扱うことが多い。水溶液が皮膚に触れるとタンパク質を分解するため薬傷を起こすほか、目に入ると失明あるいは重度の視力障害が残る。また、水溶液を調製する際には発熱を伴い、喉や気管を刺激するミストが発生する。生徒が実験で扱う場合、これらの危険性への不認知から不用意に固体の水酸化ナトリウムに触れる可能性がある。

④過酸化水素水

35%水溶液は、常温では無色の、水よりわずかに粘度の高い液体である。強い腐食性を持ち、高濃度のものが皮膚に付着すると痛みをとまなう白斑が生じる。

一般には、3%程度に希釈した過酸化水素水（オキシドール）を用いる。過酸化水素の分解による酸素の発生には粒状酸化マンガン(IV)を用いる。この実験に酸化マンガン(IV)の粉末を用いると反応が激しくなり危険である。たとえば、ふたまた試験管に入れた場合、試験管を持ってなくなるほど水溶液が熱くなる。また、滴下ろうとを用いた場合、発生した酸素の内圧でゴム栓や滴下ろうとの活栓が飛ぶことがある。このように特に過酸化水素の分解では、実験を注意深く行わなければ、反応が制御できなくなることがある。

⑤ケイ酸ナトリウム水溶液

ケイ酸ナトリウムとは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ の組成式で表される塩基性の物質で、そのうち、水溶性のものはシロップ状のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）として市販されている。希薄な水溶液でも粘性が高く、さらに強塩基性を示すため、皮膚に付着した場合は水酸化ナトリウムと同様に薬傷の恐れがあるため注意を要する。また、酸を加えると固体のケイ

酸を生じるため、誤飲した場合は重症化する危険性がある。水ガラス水溶液に塩酸を加えることでゲル状のケイ酸ナトリウムが生成する実験のほか、試験管に入れた水ガラス水溶液に金属塩の結晶を加えることでケイ酸塩の「芽」が上方に伸張するケミカルガーデンの実験に用いられる。

⑥硝酸銀(I)

無色の結晶で、太陽光の下で有機物に触れると還元され、黒色を呈する。塩化物イオンと反応して難溶性の塩化銀(I)を生じるため、水中の塩化物イオンの検出や、Mohr法による塩化物イオンの定量に利用される。硝酸銀水溶液や塩化銀(I)の沈殿が皮膚に付着すると、銀の微粒子が沈着し、皮膚が黒変する。

硝酸銀水溶液から調製されるアンモニア性硝酸銀水溶液は、銀鏡反応の試薬としてアルデヒドや糖類の検出に用いられる。また銀鏡反応を利用しためっきに用いられることがある。アンモニア性硝酸銀水溶液を作り置きすると爆発性の高い窒化銀が生成し、ビーカーを移動させるだけでも爆発する恐れがあるため、近年ではアンモニアの代わりにアミンやチオエーテルを用いた銀鏡反応の生徒実験が開発されている¹⁻¹¹⁾。

⑦ベンゼン

ベンゼンには急性毒性・慢性毒性のどちらも確認されている。急性中毒症状としてはめまい、眠気から不整脈、呼吸困難を経て昏睡状態に至る。また、低濃度でも長期間暴露された場合には、造血器系の傷害(白血病等)、発がん性が確認されている¹⁻¹²⁾。労働安全衛生法による管理濃度は1 ppm、環境基本法による水質汚濁に係る環境基準は0.01 mg/Lである。近年では、都市ガス製造施設跡地での残留ベンゼンによる土壤汚染や地下水汚染が公表され、社会的な問題となっている。

近年では学生実験などでベンゼンの使用を回避することが多い。今後は、中等教育の現場でもベンゼンの使用に制限が加えられる可能性があり、マイクロスケール実験教材の開発が進んでいる¹⁻¹³⁾。

⑧ フェノール

フェノールは特有の薬品臭を持つ有機化合物である。かつてはコールタールから得られたので石炭酸と呼ばれた。フェノールは歴史的に消毒薬として使用され、手術につきものであった敗血症の発生確率を大幅に下げること成功したが、人体に対する毒性があることからこの目的では使用されていない。

フェノールには腐食性があり、皮膚に触れると白変し、痛みを伴う薬傷をもたらす。生徒実験では、フェノール樹脂の合成、フェノールフタレインの合成実験のほか、塩化鉄(III)水溶液によるフェノール性ヒドロキシ基の検出などの実験に用いられる。少量の水を含むフェノールは室温では液体となるため、皮膚に付着しても水滴と区別がつかず、薬傷に気が付くのが遅くなる傾向がみられる。

これらの試薬は高等学校の化学実験でしばしば利用されるが、その危険性と扱い方について、指導者自身が正確に把握しておく必要がある。筆者の勤務校では、全員が白衣と保護眼鏡を購入し、実験の際には両者を着用するほか、試薬によってはポリ手袋の装着も指示している。このような措置を行うと共に、実験で扱う試薬や実験の方法を改善することで、安心して行える化学実験への転換を図ることが重要である。

1.3. 触媒の固定化

触媒 (catalyst) に関する最も簡潔な定義は「化学反応の系内に少量存在し、反応速度を著しく速めたり、特定の化学反応だけを起こしたりするが、それ自身は反応の前後でほとんど変化しない物質である」である¹⁻¹⁴⁾。

科学的な意味で最初に触媒作用を見出した事例は、ロシアの Kirchhoff による 1811 年の発見であった。彼はデンプン水溶液の中に少量の塩酸を加えて加熱すると、デンプンの分解が促進されて糖を生じるが、塩酸自身は変化しないと報告した。その後、1817 年には英国の Davy が、加熱した白金相の上に空気とアルコール蒸気を触れさせると、アルコールの燃焼が起こることを見出している。1836 年、スウェーデンの Berzelius により、反応物と触媒の間の結合の形成と組換えにより反応が促進され、生成物と触媒へと変換する触媒作用の本質が明らかとなった。その後、さまざまな種類の触媒の発見や作用機構の研究に伴い、1901 年には Ostwald による前述の定義が確立した¹⁻¹⁵⁾。

一般に触媒も反応物質も、気体、液体、固体のいずれかの相状態にある。触媒としてはたらく物質と反応物質の相が同じ相で作用する場合、その触媒を均一触媒とよび、異なる相で作用する場合には不均一触媒とよばれる。触媒の形態や安定性、選択性、触媒の分離や再生に関する均一触媒と不均一触媒の類似点と相違点を表 1.3.1 に示す¹⁻¹⁵⁾。

表 1.3.1. 均一触媒と不均一触媒の比較

	均一触媒	不均一触媒
形態	水溶液, 有機溶媒に溶けている状態が多い	金属あるいは金属酸化物で, 無機担体に担持された場合が多い
反応相	液相が多い	多くは気相反応
反応温度	反応溶媒の沸点以下	触媒の耐熱温度以下
活性	低い	高い
選択性	高い	低い
分離	困難	容易
回収・再生	困難	容易

なお現行高等学校化学の教科書では、過酸化水素の分解を例に、塩化鉄(III)水溶液のように、反応溶液と均一に混じりあって作用する触媒を均一触媒、酸化マンガン(IV)のように、固体表面で作用する触媒を不均一触媒とする記述がある¹⁻¹⁶⁾。

表 1.3.2 は、現行の高等学校化学の「物質の変化と平衡」の単元における、工業的な反応に用いられる触媒をあげたものである。20 世紀初頭の石炭化学工業から後半の石油化学工業の発展において、不均一触媒の果たした役割は計り知れない。

生徒実験では工業的手法による合成法を行うことは困難なため、古典的実験方法に頼ることが多いが、有機化学実験においては、濃硫酸や酸化剤の使用を極力抑え、不均一触媒（あるいは不均一試薬）を利用するマイクロスケール実験が開発されている¹⁻¹⁷⁾。

表 1.3.2. 高等学校化学の教科書に登場する触媒^{1-16,18~21)}

	触媒	A社	B社	C社	D社	E社
アンモニアの合成 (ハーバー・ボッシュ法)	Fe,Al,K の酸化物	○	○	○	○	○
オストワルト法(硝酸の合成に おけるアンモニアの酸化)	Pt	○	○	○ (コラム)	○	○
接触法(硫酸の合成における二 酸化硫黄の酸化)	V ₂ O ₅	○	○	○ (コラム)	○	○
メタノールの生成	Cu-Zn系	○	○		○	○
酢酸の生成(CH ₃ OH + CO)	Rh + I ₂	○			○	
排ガスの無害化	Pt,Rh	○	○	○	○	○
石油中の硫黄分の除去	Mo,Co,Ni		○			

1.4. 研究の視点と先行研究の概要

以上のような現状を踏まえ、筆者は博士課程後期において「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」に関する研究を行うこととした。またこれに伴う実験のマイクロスケール化についても検討した(図 1.4.1)。実験のマイクロスケール化は、用いる試薬の量を少なくして資源の節約をはかるとともに、その処理にかかる手間や時間を節約することができる。また、従来は反応系に分散させていた触媒や試薬を固定化することで、化学反応が穏やかに進行し安全性が向上することが期待される。以下に、筆者が本研究で検討した実験教材に関する先行研究と問題点を記す。

なお実験教材の開発に先立ち、授業中に行われる化学実験および課題研究等で行われる化学分野の研究課題を調査し、触媒・試薬を固定化することで、より簡便・安全に行えるようになる実験を探索した(付録)。これを踏まえ、以下に筆者が本研究で検討した実験教材に関する先行研究および問題点を記す。

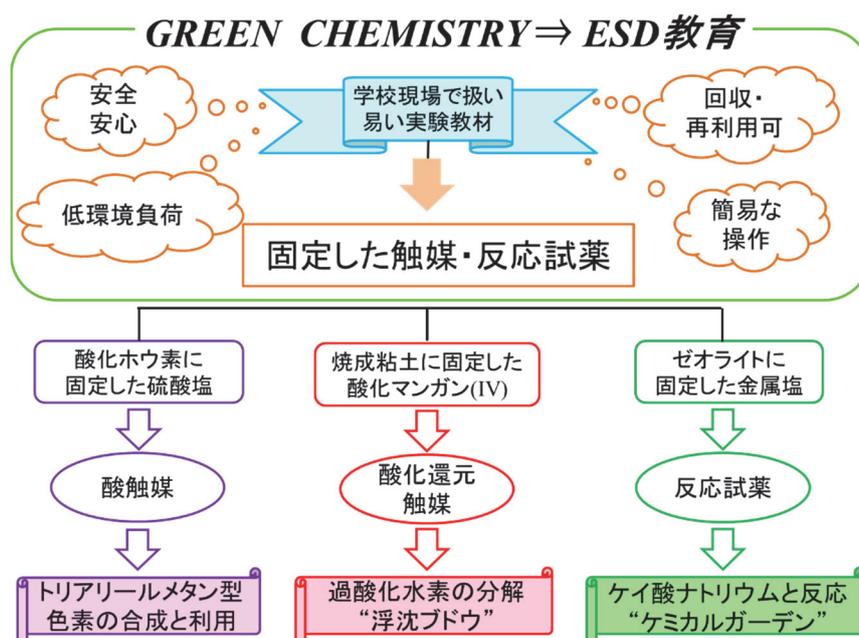


図 1.4.1. 「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」の位置づけ

1.4.1. 酸触媒の固定化

フェノールフタレインは、中和滴定の指示薬として教科書に取り上げられており、生徒にとってなじみ深い有機化合物である。フェノールフタレインの実験室的合成法の代表的なものを表 1.4.1 にあげる。実験には濃硫酸を用いるため、薬傷の恐れがあるほか、ガスバーナーによる加熱には、突沸や生成物の分解などの問題点がある。しかし、生成したフェノールフタレインをエタノールに溶解させ、過剰の塩基を加えて赤色の呈色を観察することに主眼が置かれているため、試薬の分量などの反応条件については十分な検討がなされていない。また、ゼオライトを用いた温和な合成方法が提案されているものの、実験に適したゼオライトの入手は一般に困難である。フェノールフタレインの合成実験の教材化に関する先行研究の内容を、表 1.4.1. にまとめる。

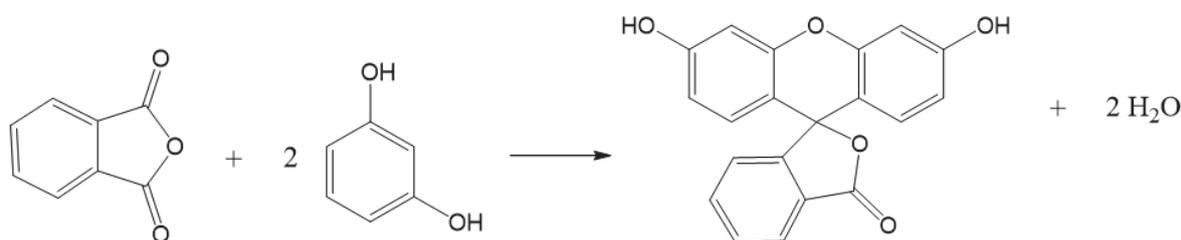


図 1.4.2. フェノールフタレインの合成

表 1.4.1. フェノールフタレインの合成条件の比較

	「化学と教育」誌 「実験の広場」 ¹⁻²²⁾	「もっと化学を楽し くする 5 分間」 ¹⁻²³⁾	触媒学会による 訪問授業 ¹⁻²⁴⁾
フェノールの質量	0.2 mL	1 滴	薬さじ(小) 1 杯
無水フタル酸の質量	薬さじ(小) 1 杯	0.1 g (2~3 片)	薬さじ(小) 1 杯
濃硫酸の体積	2 滴	1 滴	H-β ゼオライト 5 mg
加熱の条件	弱火, 1 分	小さい炎, 1 分	168 °C, 10 分 ドライブロックバス
反応容器	試験管	試験管	試験管
後処理	エタノール 1 mL, 0.1 mol/L NaOH 水溶液 適量	3 mol/L NaOH 水溶液 数滴	エタノール 2 mL, 0.1 mol/L NaOH 水溶液 適量
同一条件で合成でき る他の化合物の例示	チモールフタレイン	フルオレセイン	フルオレセイン

1.4.2. 酸化マンガ(IV)触媒の固定化

酸化マンガ(IV)を触媒とする過酸化水素水の分解の実験は古くから中学校や高等学校で実践されている。この実験では、一般に粒状の酸化マンガ(IV)が触媒として使用されており、生徒実験の手法としては完成されているように思われる。しかし、粒状の酸化マンガ(IV)

の表面には、しばしば酸化マンガン(IV)の微粉末が付着しているため、酸化マンガン(IV)微粉末によって黒変した溶液を一般排水中に捨てる可能性が高いなどの操作上の問題点があるため、「マイクロスケール実験」の視点からの教材開発が進められている^{1-25,26)}。

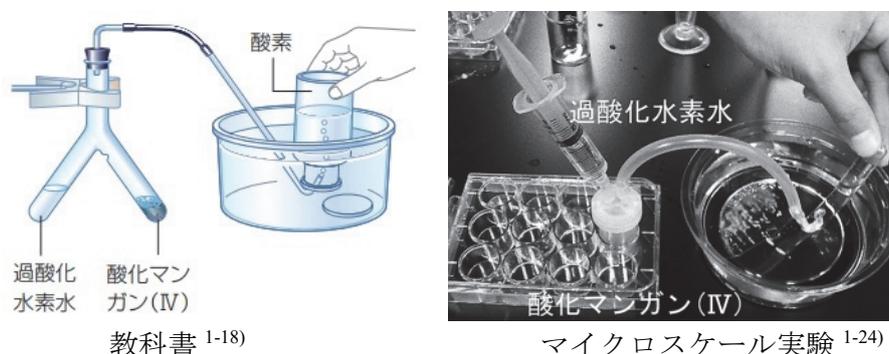


図 1.4.3. 酸化マンガン(IV)による過酸化水素水の分解

水に浮かぶ直方体の箱の一面に粉末状酸化マンガン(IV)を塗布し、これを過酸化水素水に浮かべると、酸化マンガン(IV)を塗布した部分から酸素の気泡が発生し、その反作用で箱が動くことが近年報告されている¹⁻²⁷⁾。このことは、酸化マンガン(IV)触媒の形状によっては、発生した酸素を捕集して性質を知る実験だけでなく、反応中の固体触媒の運動に注目させる教材が開発できる可能性も示唆している。

1.4.3. 無機塩の固定化

陽イオン交換樹脂は、水溶液中の金属イオンを樹脂が保持していた水素イオンと交換することで吸着できる。そのため、水溶液中の金属イオンを除去する実験のほか、イオン交換樹脂を利用した遷移金属イオンやアミノ酸の段階的分離（カラムクロマトグラフィー）などの実験がよく知られている¹⁻²²⁾。

また、Si, Al, O で構成されるゼオライトの結晶骨格であるアルミノケイ酸イオンは負に帯電しているが、電気的中性を保つために結晶骨格外にナトリウムイオンなどのカチオンが存在している。これらのカチオンは動き易いためゼオライトにはイオン交換特性があり、種類によってはナトリウムイオンを水中のカルシウムイオンと交換することも可能である¹⁻²⁸⁾。この性質は硬水の軟化に利用され、洗剤のビルダーとしてゼオライトが配合されることがある。

イオン交換樹脂や多孔性材料のアイデアをベースとし、保持した遷移金属イオンを別の環境で放出させることを活かした実験教材が開発できれば、小・中学生を対象とする学校内外の啓発企画において実践可能な実験のレパートリーが増えることになる。

ケミカルガーデンとは、ケイ酸ナトリウム水溶液（別名 水ガラス）中に入れた金属塩の結晶が成長して、美しい庭園のような現象のことである。この実験は、ケイ酸塩などが成長する視覚的な変化が面白く、デモンストレーション実験として古くから知られている¹⁻²³⁾。この実験では、一定の大きさをもつ金属塩の結晶を用いる必要がある。必要な金属塩の結晶を得るためには、粉末の試薬をあらかじめ再結晶する必要がある、準備に時間がかかる点に

問題がある。また、実験後には試験管底面に塊状の結晶が生成するため、試薬を多く消費する上、実験後の洗浄に労力を要する¹⁻²⁹⁾ (図 1.4.4)。もしも、多孔性材料に金属塩水溶液をしみこませたものを結晶の代わりに利用することができれば、これらの問題点を回避できると考えられる。

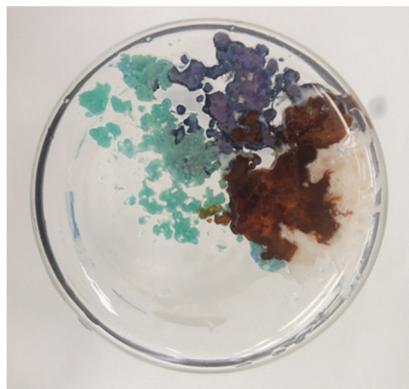


図 1.4.4. 結晶を用いたケミカルガーデン。反応後のビーカーを下から覗く
(未反応の試薬が底面に付着している)

本節にて述べた実験群と高等学校学習指導要領（化学基礎，化学）との対応を表したものが表 1.4.2 である。

表 1.4.2. 高等学校学習指導要領（化学基礎，化学）に基づく，領域と研究テーマの分類

化学基礎		化学	
学習指導要領上の項目		学習指導要領上の項目	
(1) 化学と人間生活 化学と人間生活の関わり 物質の探究		(1) 物質の状態と平衡 物質の状態とその変化 溶液と平衡	
(2) 物質の構成 物質の構成粒子 物質と化学結合		(2) 物質の変化と平衡 化学反応とエネルギー 化学反応と化学平衡	1.4.2. 酸化マンガン(IV) 触媒の固定化
(3) 物質の変化 物質と化学反応式 化学反応 (酸・塩基，酸化還元)		(3) 無機物質の性質と利用 無機物質 無機物質と人間生活	1.4.3. 無機塩の固定化 (ケミカルガーデン)
化学基礎の「探究活動」に 分類されるもの	1.4.2. 酸化マンガン(IV) 触媒の固定化	(4)有機化合物の性質と利用 有機化合物 有機化合物と人間生活	1.4.1. 酸触媒の固定化 (色素の合成)
	1.4.3. 無機塩の固定化 (ケミカルガーデン)	(5) 高分子化合物の性質と 利用 高分子化合物 高分子化合物と人間生活	

1.5. 研究の目的と論文の構成

固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発を行うにあたり、本研究では以下のような目標を設定した。

- (1) 固体酸触媒を用いて有機化合物を合成するとともに、その化合物を別の化学反応において活用する。
- (2) 過酸化水素水の分解に伴って発生する酸素の浮力を利用し、溶媒中の固体触媒の運動を観察する。
- (3) 多孔性材料からの無機塩の浸出を利用し、節約・省資源化につながり、かつ、実験技術が十分でない児童・生徒にとって安全な教材開発を行う。
- (4) 高等学校の化学クラブ活動やSSH（スーパーサイエンスハイスクール）のように、実験時間が十分であれば、固定した触媒・試薬を生徒が自作できる。

以下に本論文における各章の概要を記す。

第2章では、「酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成」を報告する。トリアリールメタン型色素は身近な染料である。通常、その合成には濃硫酸を使用するため教育現場では回避される傾向にあったが、今回酸化ホウ素系固体酸触媒を用いることで温和に合成する方法を見出した。フェノールフタレイン、フルオレセイン、ローダミンBを例に報告する。また中等教育への応用として、合成した色素を呈色反応や発光反応で活用する実験教材化についても検討した。

第3章では、「酸化マンガンを(IV)を固定化した陶土の調製とそれを利用した実践」を報告する。二酸化マンガンを(IV)による過酸化水素水（オキシドール）の分解の実験は、酸素を発生させ、その性質を確認する実験として、ほとんどの小・中学生が体験する実験である。今回筆者は、酸化マンガンを(IV)を固定化したブロックを調製し、これを過酸化水素水に入れると、水上置換することなく反応容器中で酸素の性質を確認できるだけでなく、過酸化水素水中でのブロックの上下運動を観察できることを見出した。本章では、触媒の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生対象の理科実験イベントでの実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した結果について述べる。

第4章では、「金属塩水溶液を吸収した多孔性材料を用いたケミカルガーデン」を報告する。先述のようにケミカルガーデンとは、ケイ酸ナトリウム水溶液（別名 水ガラス）中に入れた金属塩の結晶と水ガラスとの反応による生成物が成長して、庭園のような現象のことである。今回筆者は、多孔性材料に金属塩水溶液をしみこませたものを、結晶の代わりに利用することを検討した。実験の結果、容易に入手できるシリカゲル性の猫のトイレ用砂（cat litter）が素材として最適であることを見出した。本章では、材料の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生・中学生対象の科学実験イベントでの実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した結果について報告する。

第2章 酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成

2.1. 研究目的

色素の合成は視覚的なインパクトがある有効な実験教材となるが、高等学校化学における有機化学分野で実験教材として扱われている色素の合成はアゾ染料の合成に限られている。

pH 指示薬であるフェノールフタレインのように、分子内に3個のベンゼン環を持つ色素はトリアリールメタン型色素と呼ばれ、フルオレセインやローダミンBなども身近に使われている(図 2.1.1)。トリアリールメタン型色素の合成実験は教科書にその記載が無く、酸触媒として濃硫酸を用いるため教育現場では回避される傾向にある。しかし一見複雑な構造をもつこれらの色素は一段階の反応で合成でき、pH による色調の変化や蛍光を示すなどの興味深い性質を有する^{2-1,2)}。そのため、発展的な実験教材として、穏やかな条件でのこれらの色素の合成を志向した研究が近年進められている^{2-3,4)}。

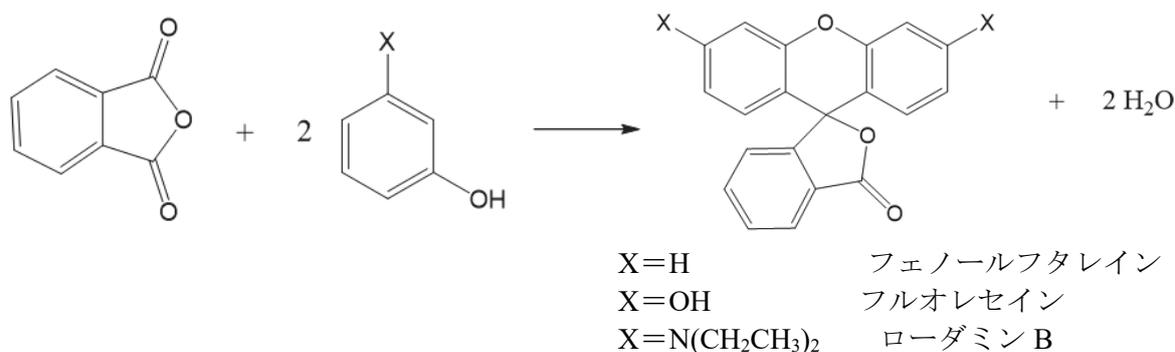


図 2.1.1. トリアリールメタン構造を持つ色素

本研究では、安全で環境負荷の少ない色素の合成反応の開発を目的とし、井上によって報告された固体酸触媒である酸化ホウ素担持シリカゲル(以下、ホウ酸シリカゲル)と硫酸塩とを混合した固体酸触媒²⁻⁵⁾および酸化ホウ素を担体とする硫酸塩担持の固体酸触媒を用いて、トリアリールメタン型色素の合成反応を検討した。

2.2. 固体酸触媒とは

固体でありながらブレンステッド酸またはルイス酸としての性質を示す化合物を固体酸と呼び、これを触媒として利用する場合、特に固体酸触媒と呼ばれる。

一般的に触媒として用いられている酸は、硫酸、リン酸などの液体状の酸であり、特に化学工業に必要な不可欠な酸触媒は硫酸(濃硫酸)である。しかし硫酸を用いると、事後に発生する硫酸を含む水溶液を回収、再使用するために多大なエネルギーを必要とする。これに対して、固体酸は液体の酸と同等の酸触媒活性を示すばかりでなく、分離と再利用が容易であること、酸廃水による環境負荷を懸念する必要がないこと等の点で利用価値が高い。近年、ゼオライト²⁻⁶⁾やカーボン系固体酸²⁻⁷⁾など数多くの固体酸触媒が開発されており、化学工業における触媒としての利用が実現あるいは期待されている。

また固体酸は、中等教育の現場においても安全面や廃液処理の面で利用価値が高い触媒になると考えられる。教育現場では濃硫酸を化学実験に用いることによる皮膚の薬傷や衣服の損傷が多発しており、より穏やかな条件での生徒実験の開発が望まれる。また固体酸を用いると実験の後処理が容易になるため、実験技術が十分でない高校生にとって安全面と操作面でのメリットが大きい。

酸化ホウ素系固体酸であるホウ酸シリカゲルは、クロマトグラフィー用シリカゲルの粒子表面に酸化ホウ素を担持させることで得られる。ホウ酸シリカゲルを活用した実験教材は、当研究室によって数多く報告されており、ショ糖の加水分解²⁻⁸⁾、尿素樹脂合成²⁻⁹⁾のほか、エタノールや2-プロパノールの脱水によるアルケンの合成、エステル合成、ベンゼンのニトロ化、クメンヒドロペルオキシドの転位、PETの熱分解などの実験に適用されている(図2.2.1~2.2.5)。

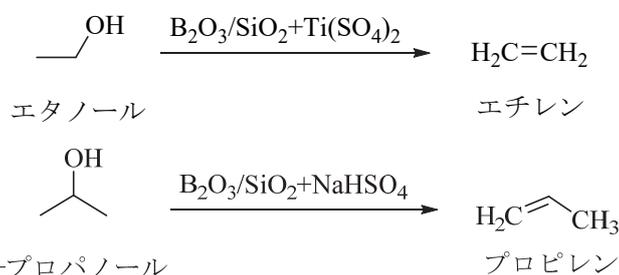


図 2.2.1. 固体酸を用いるアルコールの脱水²⁻¹⁰⁾

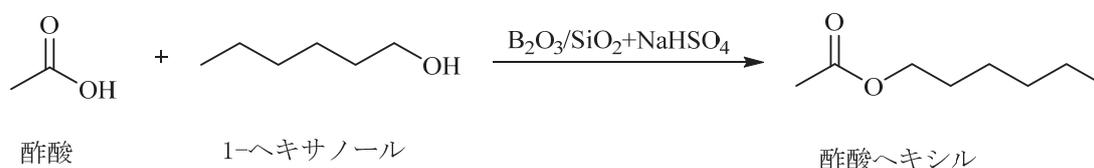


図 2.2.2. エステルの合成²⁻¹¹⁾

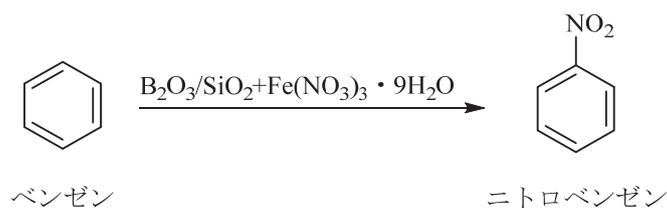


図 2.2.3. ベンゼンのニトロ化²⁻¹²⁾

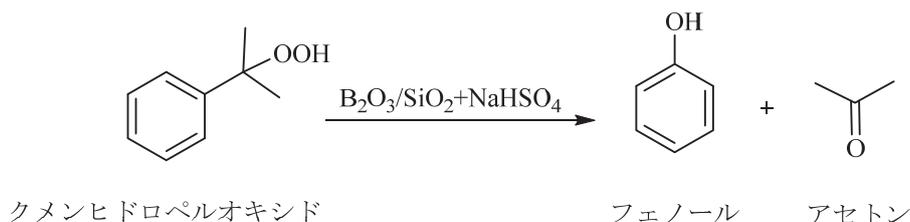


図 2.2.4. クメンヒドロペルオキシドの転位²⁻¹³⁾

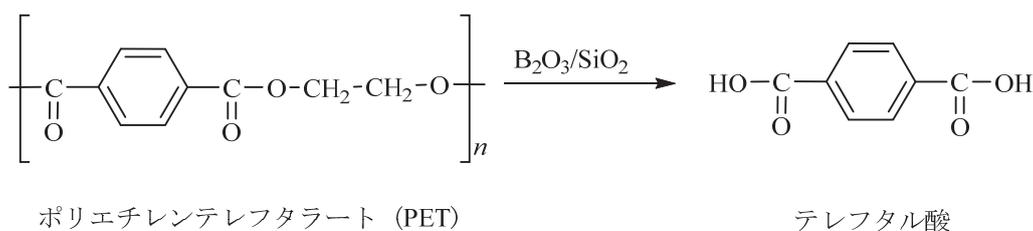


図 2.2.5. PET の熱分解²⁻¹⁴⁾

2.3. ホウ酸シリカゲルの物性

ホウ酸シリカゲルの組成と構造については、当研究室の浦によって詳細な検討がなされている²⁻¹⁴⁾。ここではその知見をもとに、ホウ酸シリカゲル、および硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲルの調製法および、組成と構造を概観する。

2.3.1. ホウ酸シリカゲルおよび金属塩を担持したホウ酸シリカゲルの調整法

【ホウ酸シリカゲルの調製法】

ホウ酸（試薬特級，昭和化学）15.0 g とクロマトグラフィー用シリカゲル（ワコーゲル 60，和光純薬工業）10.0 g を乳鉢中ですりつぶしながら十分混合し，蒸発皿に移した。固まらないようにガラス棒でよくかきまぜながらガスバーナーで加熱すると，水蒸気の発生が観察された。水蒸気の発生が停止後，デシケーター中で放冷し，ホウ酸シリカゲル (B₂O₃ / SiO₂) 17.6 g を得た。

【硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲルの調製法】

ホウ酸シリカゲル 5.0 g と硫酸水素ナトリウム一水和物（試薬特級，昭和化学）1.0 g を乳鉢中ですりつぶしながら十分混合し，蒸発皿に移した。固まらないようにガラス棒でよくかきまぜながらガスバーナーで加熱すると，水蒸気の発生が観察された。水蒸気の発生が停止後，デシケーター中で放冷し，硫酸水素ナトリウム (5:1wt) 担持ホウ酸シリカゲル (B₂O₃ / SiO₂+NaHSO₄) 5.7 g を得た。同様な方法で，硫酸水素ナトリウムの質量比を変えた (5:1.5wt, 5:2wt)，各種固体酸触媒を調製した。

【硫酸チタン(IV)等を担持した各種固体酸触媒の調製法】

ホウ酸シリカゲル 5.0 g と硫酸チタン(IV) n 水和物（試薬特級，昭和化学）2.0 g を乳鉢中ですりつぶしながら十分混合し，蒸発皿に移した。固まらないようにガラス棒でよくかきまぜながらガスバーナーで加熱すると，水蒸気の発生が観察された。水蒸気の発生が停止後，デシケーター中で放冷し，硫酸チタン(IV) (5:2wt) 担持ホウ酸シリカゲル (B₂O₃ / SiO₂+Ti(SO₄)₂) 6.7 g を得た。同様な方法で，担体をクロマトグラフィー用シリカゲルや酸化ホウ素（試薬特級，昭和化学）に変え，各種固体酸触媒 (5:2wt) を調製した。これらの固体酸はデシケーター中で保存することにより，調製後 1 か月経過しても活性を有していた。

2.3.2. ホウ酸シリカゲルの構造

図 2.3.1 は、ホウ酸シリカゲル調製時の熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA)の結果(BRUKER TG-DTA2000SA)を表したものである (TG は質量変化, DTA は反応熱を表す)。

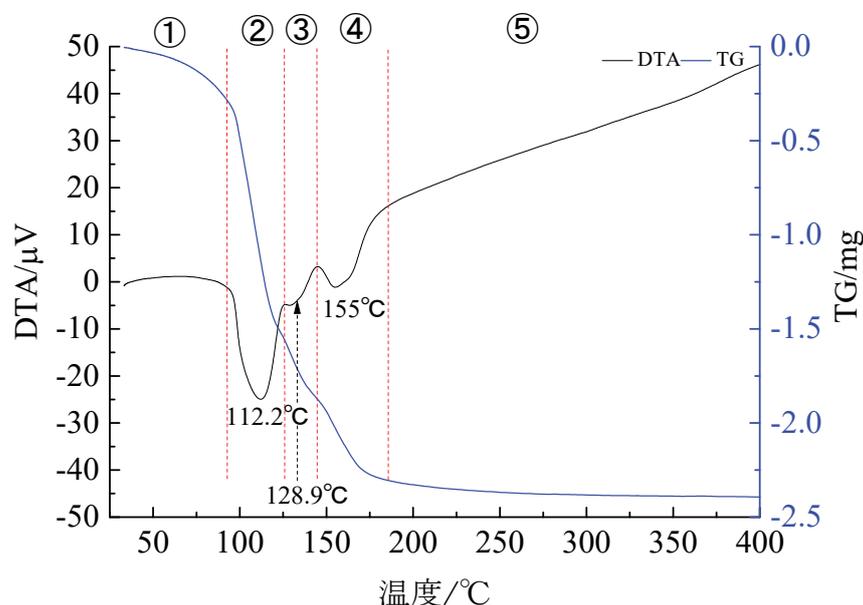


図 2.3.1. ホウ酸シリカゲルの熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA)

図 2.3.1 のように、シリカゲルとホウ酸の混合物の吸熱反応は、主に②と③の区間、④の区間の 2 段階で進行している。①の区間では DTA 曲線に変化がなく、TG 曲線が緩やかに質量減少を示している。これは、シリカゲルに吸着した水分子が放出され、シリカゲル表面のシラノール基とホウ酸 $B(OH)_3$ が結合したことによると考えられる。

次に②と③の区間では、95°C 付近から DTA 曲線に大きな吸熱反応が見られ、ホウ酸に対する質量減少率は 29.7% であった。これは、ホウ酸からメタホウ酸 HBO_2 への質量変化(理論: 29.1%)に相当する。この結果から、②と③の区間で主にシリカゲル上のホウ酸がメタホウ酸に変化していると示唆される。

その後④の区間では吸熱反応が進行している。これは、メタホウ酸から酸化ホウ素 B_2O_3 が形成される際に、徐々に閉環構造になっていくためと考えられる。また①～⑤全体では、ホウ酸に対して質量が 45.7% 分減少した。これはホウ酸から酸化ホウ素への質量変化(理論: 43.7%)に相当する。

以上の結果から、図 2.3.2 のような生成過程を経て、ホウ酸シリカゲルは酸化ホウ素がシリカゲル上に担持した物質になっていると考えられる。

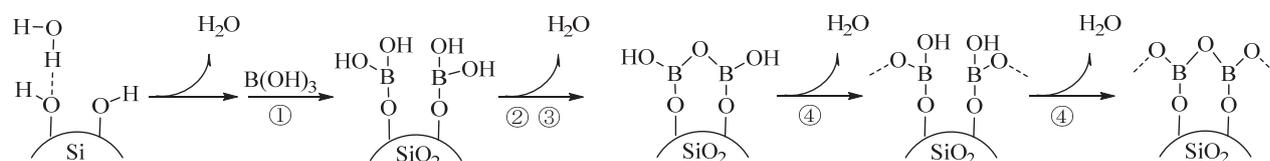


図 2.3.2. ホウ酸シリカゲルの生成 (予想)

続いて、ホウ酸シリカゲルの原料となるホウ酸、シリカゲルと 2.3.1.の実験操作に準じたホウ酸シリカゲル並びに硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲルの FT-IR (図 2.3.3) に基づき、各種固体酸触媒表面の構造を推定する。

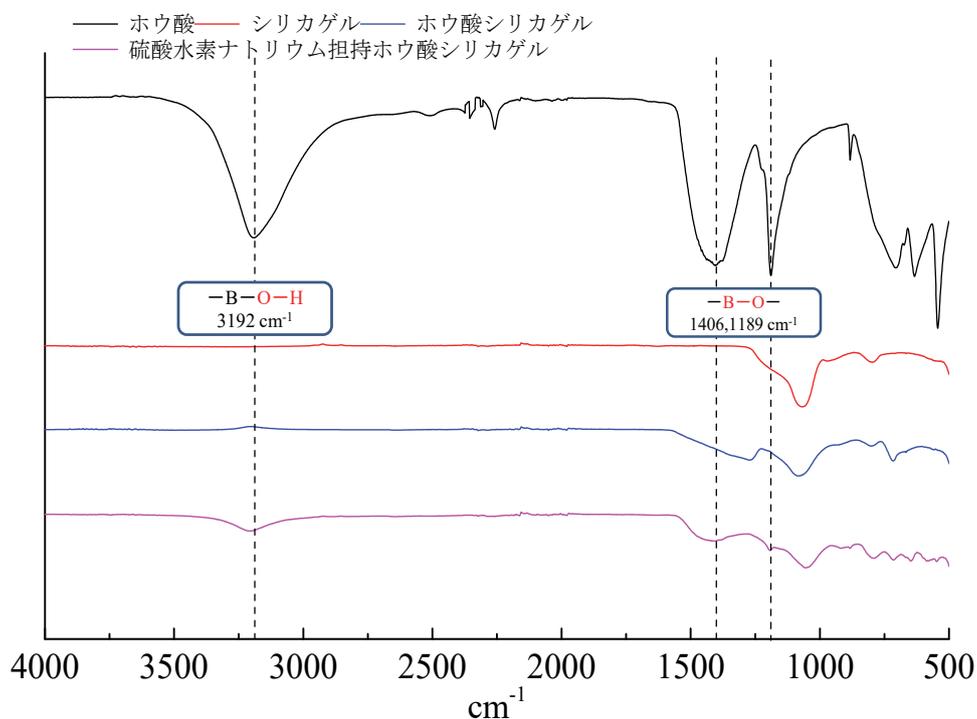


図 2.3.3. ホウ酸シリカゲルの FT-IR

図 2.3.3 のようにホウ酸には 3192 cm^{-1} 付近に B-O-H 伸縮振動、 1406 cm^{-1} 、 1189 cm^{-1} 付近に B-O 伸縮振動があるが、ホウ酸シリカゲルには B-O-H 伸縮振動が無くなっている。また B-O 伸縮振動も消失している。酸化ホウ素には B-O 結合が存在していることから、ホウ酸シリカゲルでは、これが伸縮振動できないほどホウ素原子と酸素原子とが堅牢に結合していることが示唆される。

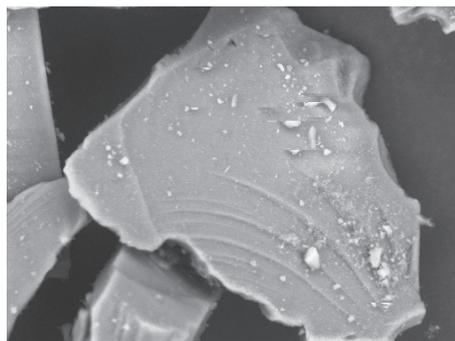
以上のようにホウ酸シリカゲルでは、シリカゲルに担持した酸化ホウ素が堅牢な閉環構造になっていると考えられる。また硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲルでは、ホウ酸シリカゲルで消失していた B-O-H 伸縮振動や B-O 伸縮振動が見られる。これは閉環構造であったホウ酸シリカゲルが、硫酸水素ナトリウム一水和物の水和水によって一部開環したことを示している。

このことから、硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲルに含まれる硫酸塩はシリカゲル上にある酸化ホウ素の表面上に存在すること、ホウ酸シリカゲルの閉環構造には水分子によって開環される性状があることがわかる。

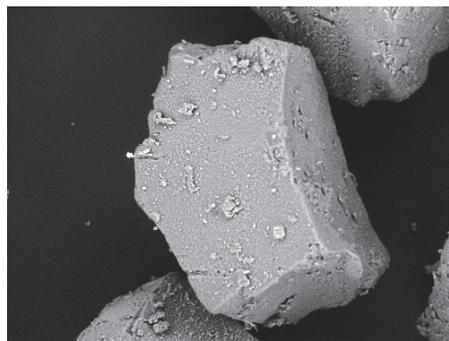
2.3.3. 電子顕微鏡による各種固体酸触媒の観察

2.3.1.で調製したホウ酸シリカゲルと硫酸チタン(IV)等を担持した各種固体酸触媒を、電子顕微鏡(KEYENCE VHX-1000)で観察した。

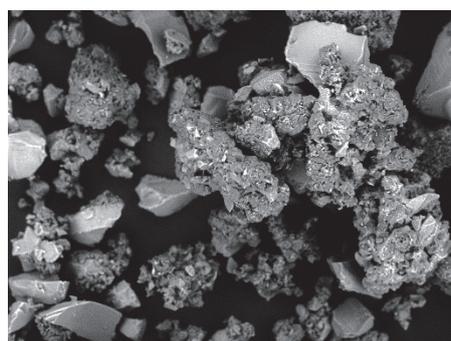
【結果・考察】※それぞれの画像には縮尺を記載する。



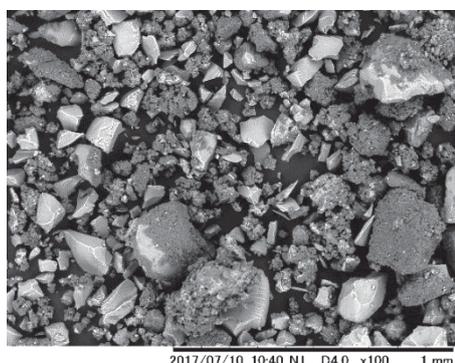
ホウ酸シリカゲル(1800倍)



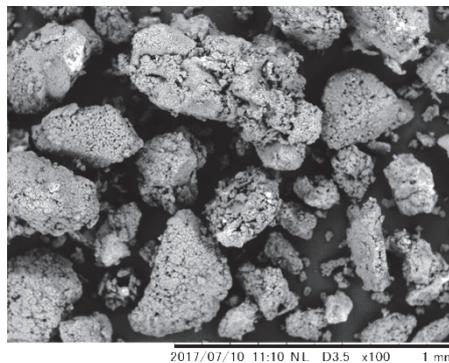
酸化ホウ素(300倍)



硫酸水素ナトリウム担持(5:2)ホウ酸シリカゲル(300倍)



硫酸チタン(IV)担持(5:2)
ホウ酸シリカゲル(100倍)



硫酸チタン(IV)担持(5:2)
酸化ホウ素(100倍)

図 2.3.4. 各種固体酸触媒の電子顕微鏡写真

ホウ酸シリカゲルは白濁しており、表面は平滑である。また、粉末 X 線回折によってホウ酸シリカゲルの粒子表面がアモルファス状であると報告されている²⁻¹⁵⁾。そのため、シリカゲルの表面全体にアモルファス状の酸化ホウ素が、堅牢な構造を形成しながら均一に被覆されていると推測される。また市販試薬の酸化ホウ素でも粒子が白濁しており、その表面は平滑であった。

硫酸水素ナトリウムや硫酸チタン(IV)を担持させたホウ酸シリカゲルや酸化ホウ素では、これらの塩が表面をほぼ均一に覆い、粗くなっていることが確認された。これは、無機塩の水和物より水が脱離する際に気泡が生じたことによると考えられる。

2.4. 色素合成の反応機構

トリアリールメタン型色素は、Friedel-Crafts 反応によって、無水フタル酸に 2 分子の置換フェノールが結合することで得られる。フェノールフタレインの合成を例にしたその反応機構は、次のようになると考えられる。

【第 1 段階】

まず、無水フタル酸とプロトン化された酸化ホウ素構造との反応によって求電子性のカルボカチオンが形成される。置換フェノールに Friedel-Crafts 反応が進行することで、ベンゾフェノン型の間体が得られる。

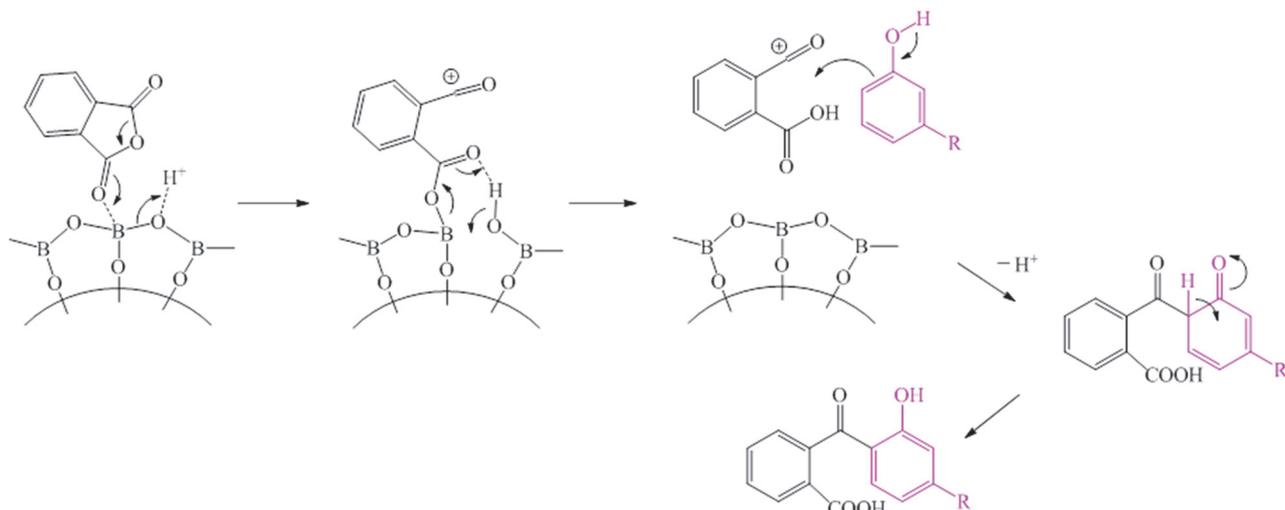


図 2.4.1. Friedel-Crafts 反応の反応機構 (第 1 段階)

【第 2 段階】

第一段階で生成した置換ベンゾフェノンは、2 分子目の置換フェノールと Friedel-Crafts 反応と類似の機構で結合する。隣接する芳香環のフェノール性ヒドロキシ基が求核置換することで、トリアリールメタン型色素特有の環構造を形成する。

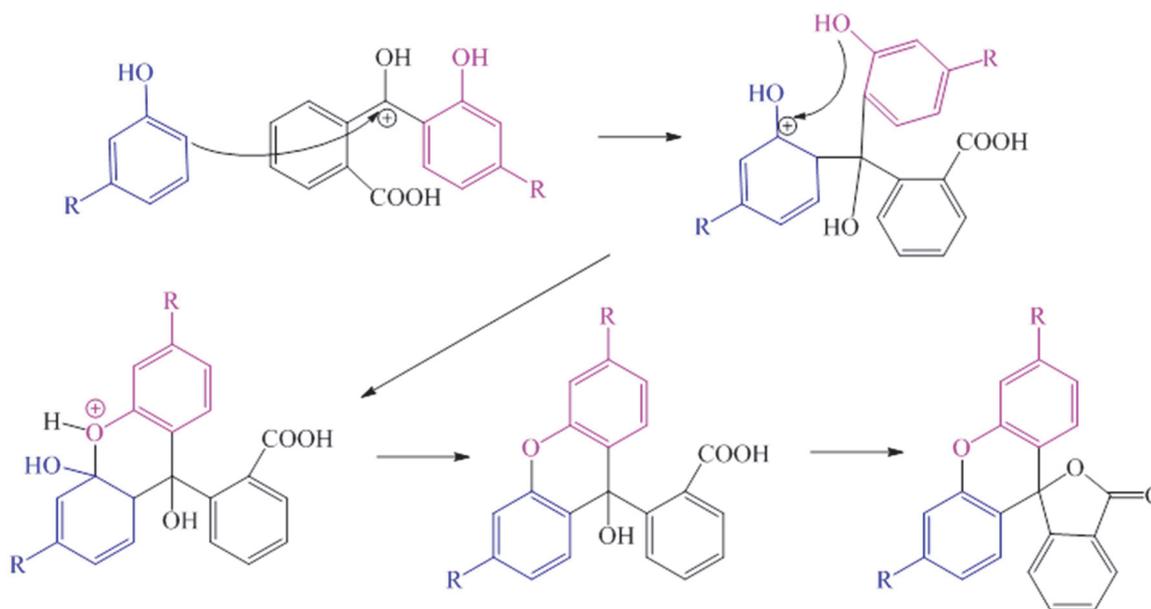
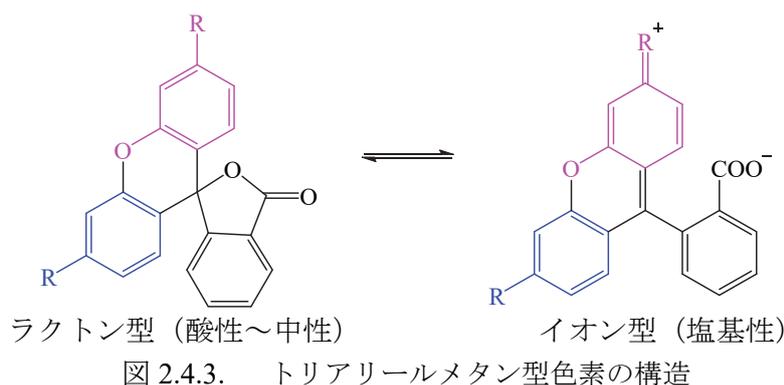


図 2.4.2. Friedel-Crafts 反応の反応機構 (第 2 段階)



2.5. ローダミン B の合成実験

2.5.1. ローダミン B の合成条件

まず、トリアリールメタン型色素の中でも、原料が室温でいずれも固体である、ローダミン B に着目し、合成実験を行った。ローダミン B は、衣類の染料、赤色の紙類の着色に用いられており、生徒にとってポピュラーな染料である。またローダミン B は、かつて明太子や紅ショウガなどの食品の着色にも利用されていた。

【実験操作：固体酸法による反応】

- ① 無水フタル酸と 3-(ジエチルアミノ)フェノールを量りとり、内径 18 mm のパイレックス製試験管に入れた。ここに固体酸を入れ、ガラス棒でかき混ぜて均一にした。
- ② 温度設定したアルミブロックヒーターに試験管を挿入し、加熱した。
- ③ 放冷後、試験管にエタノール 10 mL を加えた。その後、超音波洗浄機で 5 分間振とうし、未反応の原料と固体酸を分散させた。綿栓ろ過の後、蒸留水で体積を 50 mL にした。
- ④ この溶液のうち 1.0 mL を採取して、蒸留水で 20 倍に希釈した。その後、体積比でエタノールを 10% 含むリン酸緩衝液 (エタノール 2.0 mL をリン酸緩衝液で 20 mL にしたもの) でさらに 20 倍希釈した。
- ⑤ 希釈後の溶液の吸光スペクトルを、日本分光 V-630 型紫外可視分光光度計(測定波長領域：450～650 nm)で測定した。参照として、体積比でエタノールを 10% 含むリン酸緩衝液を用いた。

【0.20 mol/L リン酸緩衝液の調製】

- ① リン酸二水素ナトリウム二水和物を 31.21 g とり、水を加えて 1 L にした。
- ② リン酸水素二ナトリウム十二水和物を 71.64 g とり、水を加えて 1 L にした。
- ③ リン酸二水素ナトリウム水溶液にリン酸水素二ナトリウム水溶液を加え、pH が 7.0 になるように調節した。

【ローダミン B の吸収スペクトル】

ローダミン B の水中における可視および紫外吸収スペクトルは、pH によらずよく類似し、556 nm における吸光度がもっとも大きく、その値は pH に依存することなく概ね一定値を保っている^{2-16,17)}。そのため、後処理の後、体積比でエタノールを 10% 含むリン酸緩衝液で吸光

度の測定を行った。この波長における吸光度の値を用いて検量線を作成し、ローダミン B の収率を求めた。

注釈 反応終了後の試験管に水を入れると、未反応の 3-(ジエチルアミノ)フェノールと固体酸が存在するため、生成した色素の水への溶解が妨げられた。そこで、体積比でエタノールを 10%含むリン酸緩衝液を用いて吸光度を測定した。

【検量線の作成】

ローダミン B を、体積比でエタノールを 10%含むリン酸緩衝液に溶解し、 1.0×10^{-5} mol/L 溶液を調製した。この溶液を適宜希釈し、吸光スペクトルを測定し、検量線を作成した (図 2.5.1, $R^2=0.9994$)。

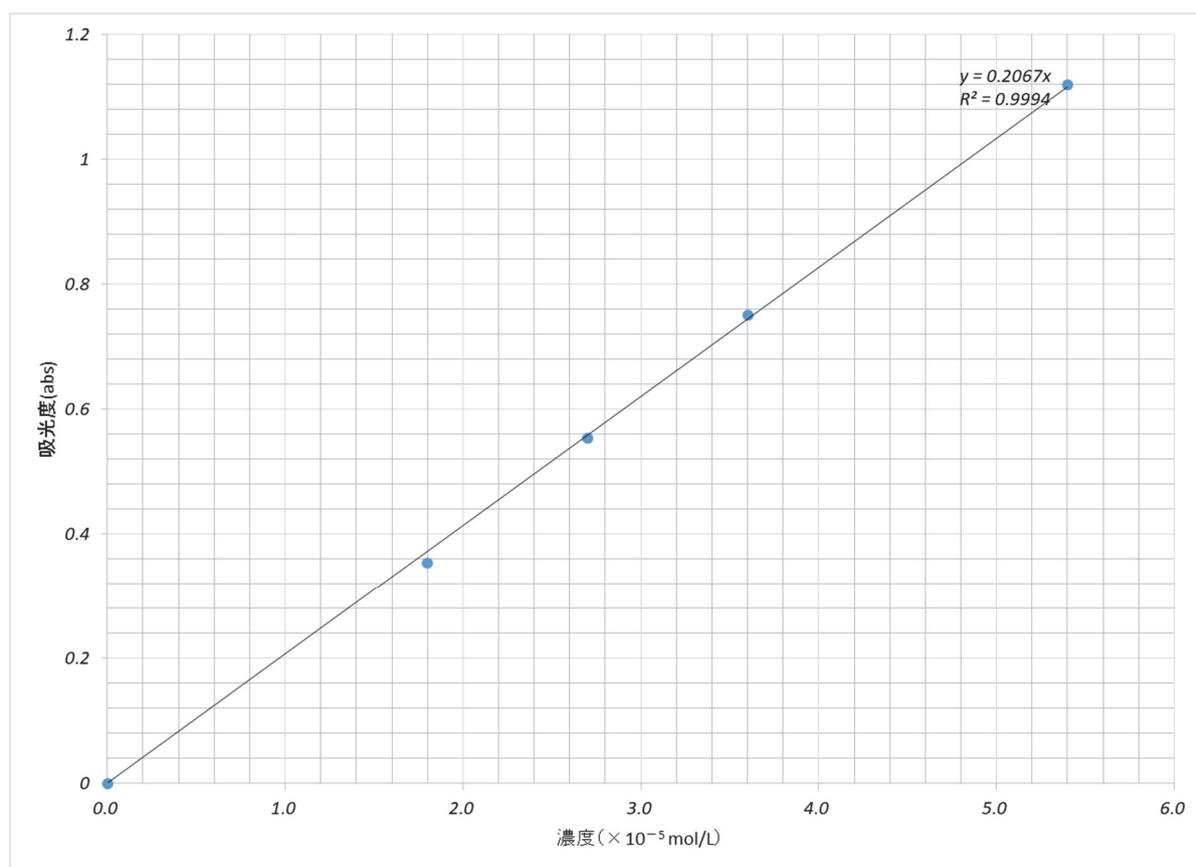


図 2.5.1. ローダミン B の検量線

2.5.2. 反応温度の検討

無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg) と 3-(ジエチルアミノ)フェノール 0.60 mmol (99 mg) を試験管に量りとり、固体酸 50 mg を入れ、各温度で 10 分間加熱した場合の収率を図 2.5.2 に示す。これ以降、各実験はいずれも 3 回行い、その平均収率を比較した。

その結果、いずれの条件でも、高温であるほど収率は向上した。その理由として、3-(ジエチルアミノ)フェノール (融点 148 °C, 沸点 265 °C) が反応中に融解し、無水フタル酸や固体酸との接触頻度が増加するためと考えられる。なかでも、プロトンソースとして硫酸水素ナトリウムを用いた固体酸を用いた場合に良好な結果が得られた。実験の結果をもとに、固

体酸として、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルを用い、反応温度を 160 °C に固定して実験を行うこととした。

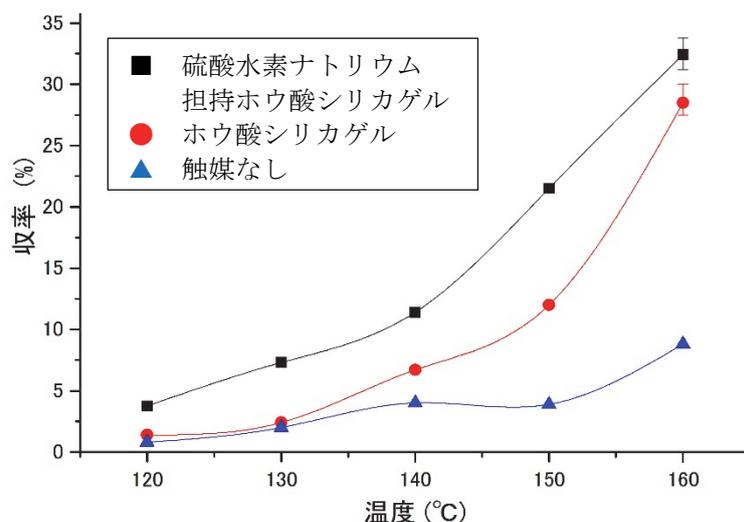


図 2.5.2. 固体酸の種類・反応温度を変えた場合の収率の変化（反応時間は 10 分）
 (▲は触媒なし, ■は硫酸水素ナトリウム (5:1wt) 担持ホウ酸シリカゲル,
 ●はホウ酸シリカゲルを固体酸触媒として用いた場合の収率を表す。)

なお、ホウ酸シリカゲルに他の硫酸塩を混合させた場合の結果を図 2.5.3 に示す。硫酸セリウム(IV)、硫酸チタン(IV)の各水和物を用いた場合に比較的高い収率を達成できた。これは、中心金属陽イオンの価数が大きいため、中心金属イオンが配位している水分子の非共有電子対を強く引きつけてプロトンを生じやすくなっているためと考えられる。しかし、いずれの硫酸塩を用いても、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルを用いた場合の収率には及ばなかった。

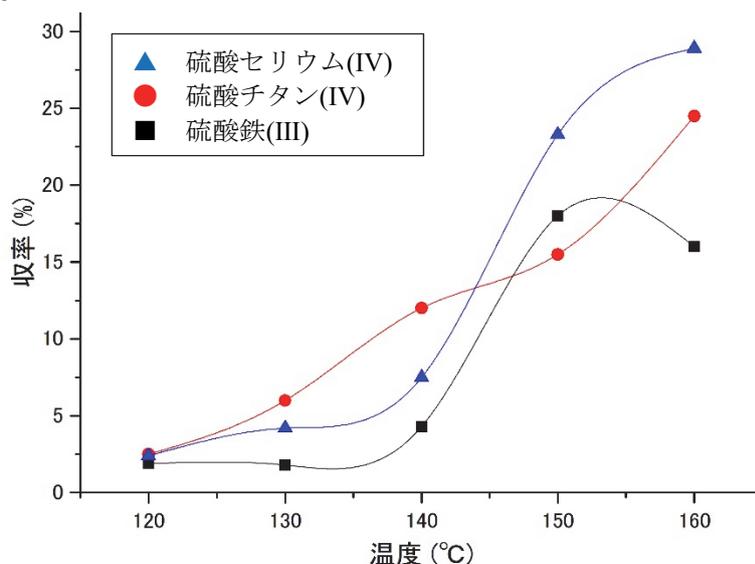


図 2.5.3. 固体酸の種類・反応温度を変えた場合の収率の変化（反応時間は 10 分）
 (▲は硫酸セリウム(IV) (5:1wt), ●は硫酸チタン(IV) (5:1wt), ■は硫酸鉄(III) (5:1wt)
 をそれぞれ担持したホウ酸シリカゲルを固体酸触媒として用いた場合の収率を表す。)

2.5.3. 反応時間および触媒量の検討

無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg)と 3-(ジエチルアミノ)フェノール 0.60 mmol (99 mg)を試験管に量りとり、固体酸として、硫酸水素ナトリウム (5:1wt) を担持したホウ酸シリカゲル 25 mg もしくは 50 mg を入れ、各温度で加熱した場合の収率を図 2.5.4 に示す。

実験の結果、同じ温度では、触媒量が多いほど収率が向上した。また、反応時間が長いほど収率は向上するが、60 分程度で上限に達した。生徒実験の場合、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルを 50 mg 用い、20 分間の加熱が妥当と考えられる。

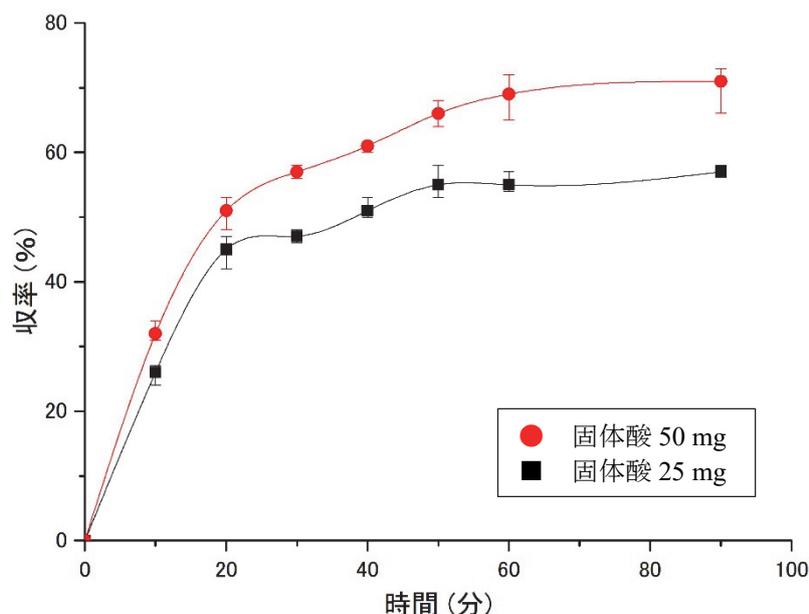


図 2.5.4. 固体酸の質量・反応時間を変えた場合の収率の変化 (反応温度は 160 °C)
(固体酸触媒として硫酸水素ナトリウム (5:1wt) 担持ホウ酸シリカゲルを
■は 25 mg, ●は 50 mg 用いた場合の収率を表す。)

2.5.4. 基質の物質量の検討

以下のように、基質である 3-(ジエチルアミノ)フェノールの質量を変化させ、最適な条件を模索した。無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg)と 3-(ジエチルアミノ)フェノールをそれぞれ試験管に量りとり、固体酸として、硫酸水素ナトリウム(5:1wt)を担持したホウ酸シリカゲル 25 mg もしくは 50 mg を入れ、160°Cで反応させた。実験はいずれも 3 回行い、その平均の収率を用いた。

基質 1:2 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), 3-(ジエチルアミノ)フェノール 0.40 mmol (66 mg)

基質 1:3 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), 3-(ジエチルアミノ)フェノール 0.60 mmol (99 mg)

基質 1:4 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), 3-(ジエチルアミノ)フェノール 0.80 mmol (132 mg)

その結果、ローダミン B の収率は、以下の表 2.5.1 のようになった。

表 2.5.1. 基質の量の検討 (収率の比較)

〈温度 160 °C, 反応時間 20 分〉

条件	触媒 25 mg	触媒 50 mg
基質 1 : 2	40%	37%
基質 1 : 3	45%	51%
基質 1 : 4	58%	61%

〈温度 160 °C, 反応時間 60 分〉

条件	触媒 25 mg	触媒 50 mg
基質 1 : 2	53%	56%
基質 1 : 3	55%	69%
基質 1 : 4	76%	85%

実験の結果、基質である 3-(ジエチルアミノ)フェノールが多いほど収率も向上することがわかった。反応時間を 60 分とした場合、収率が 80%を超える条件を見出すことができた。一方、生徒実験で行う場合には加熱時間は短い方が望ましく、また、未反応の 3-(ジエチルアミノ)フェノールが色素の溶媒への溶解を妨げることから、3-(ジエチルアミノ)フェノールの量が少ない方が後処理は容易である。そのため、適切な反応条件を、「温度 160 °C, 反応時間 20 分, 基質 1 : 3」と決定した。

2.5.5. 固体酸の組成による収率の比較

硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルにおいて、硫酸水素ナトリウムの混合比を変えて実験を行った。

無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg)と 3-(ジエチルアミノ)フェノールを 0.60 mmol (99 mg)を試験管に量りとり、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲル 50 mg を入れ、160 °C で 20 分加熱した。その結果を図 2.5.5 に示す。

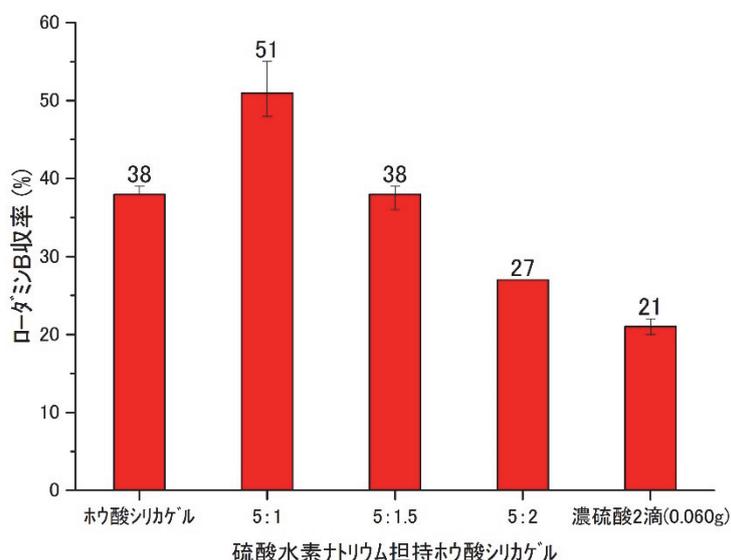


図 2.5.5. 担持させる硫酸水素ナトリウムの比率を変えた時の収率の変化

原料の 3-(ジエチルアミノ)フェノールのアミノ基がプロトンを受容して、アンモニウム塩を形成するため、プロトン含有量の多い固体酸触媒では収率が低下した。

また、様々な組成の固体酸を用いて実験を行った。無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg) と 3-(ジエチルアミノ)フェノールを 0.60 mmol (99 mg) を試験管に量りとり、固体酸 50 mg を入れ、160 °C で 20 分加熱した。その結果を図 2.5.6 に示す。

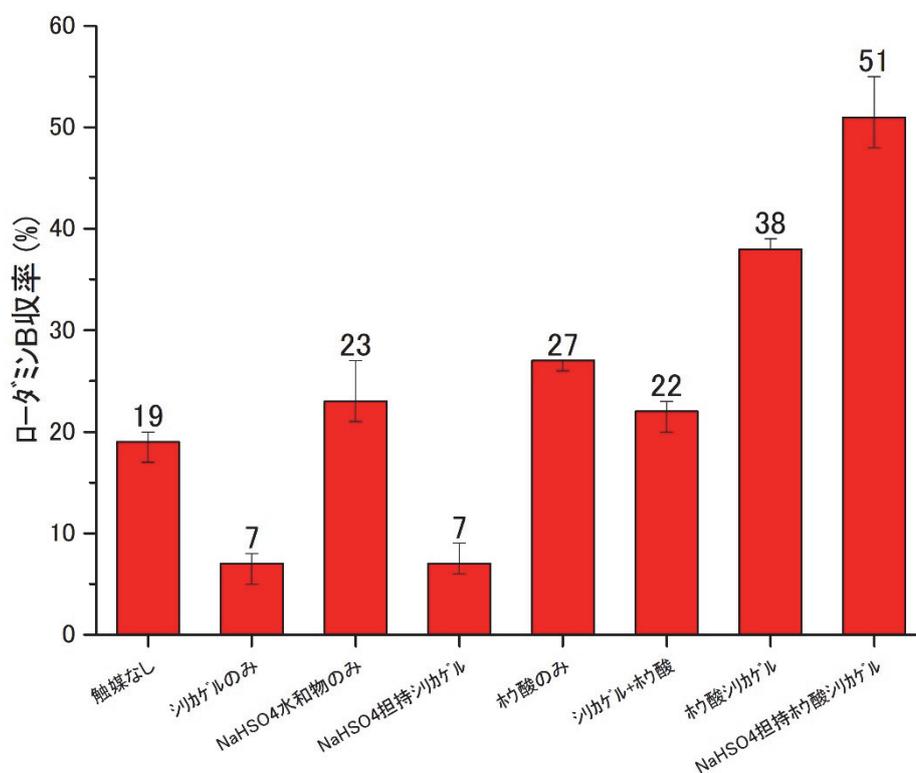


図 2.5.6. 固体酸の組成を変えた時の収率の変化

触媒を添加しなくても反応は進行するが、図 2.5.5 との比較から、収率向上のためには一定量のプロトンが必要と考えられる。また、シリカゲルを担体とすると収率が低下するので、酸化ホウ素が何らかの作用をしていると考えられるが、詳細については現時点で不明である。

2.5.6. まとめ

これらの実験より、ローダミン B の合成における最適な反応条件を以下のように設定した。「無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg) と 3-(ジエチルアミノ)フェノールを 0.60 mmol (99 mg) を試験管に量りとり、硫酸水素ナトリウム(5:1wt)を担持したホウ酸シリカゲル 50 mg を入れてよく混合し、160 °C で 20 分間加熱する。」この条件でのローダミン B の収率は 51% である。

2.6. フルオレセインの合成実験

2.6.1. フルオレセインの合成条件

続いて、ローダミン B と同様、原料が室温で固体である、フルオレセインの合成実験を行った。フルオレセインは、銀滴定 (ファヤンス法) の指示薬や水質調査のトレーサー、入浴剤などに用いられているポピュラーな染料である。

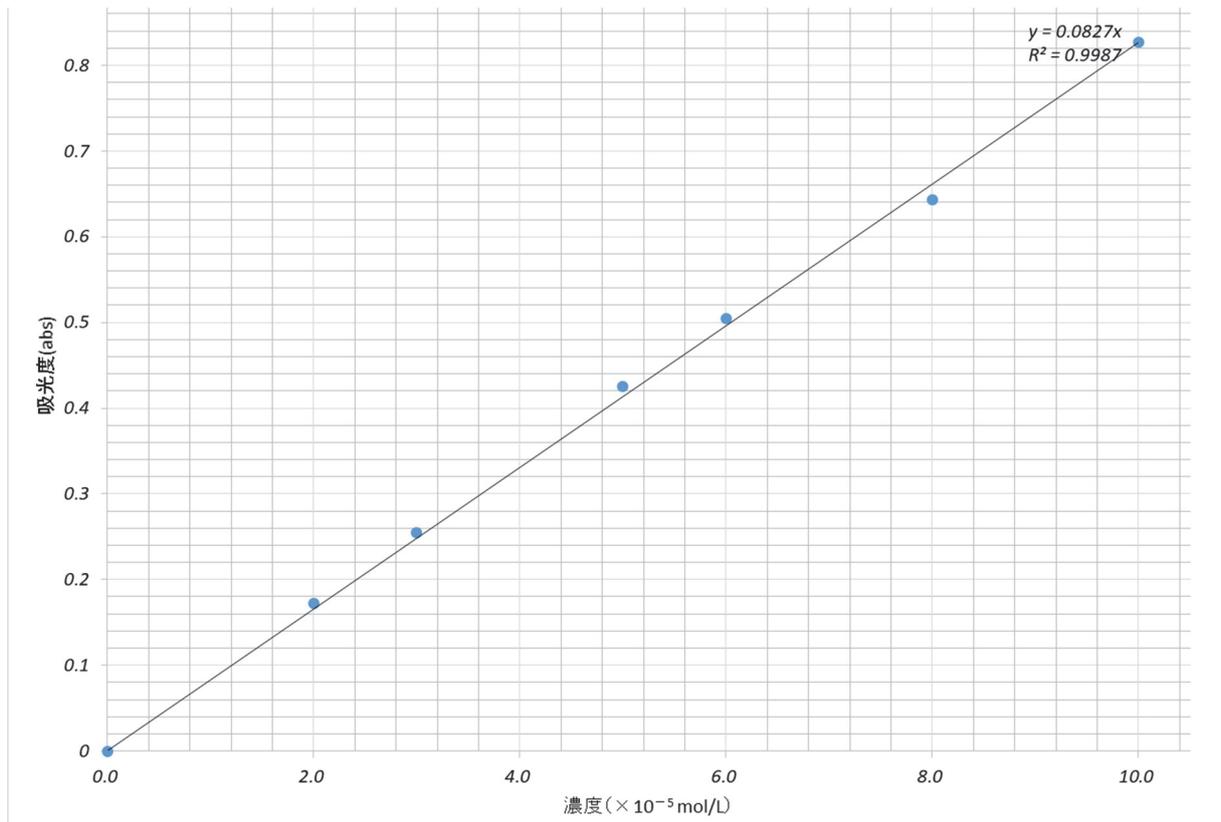


図 2.6.2. フルオレセインの検量線

2.6.2. 反応時間および触媒量の検討

無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg)とレゾルシノール 0.60 mmol (66 mg)を試験管に量りとり、固体酸として硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲル 25 mg もしくは 50 mg を入れ、160 °C で加熱した場合の収率を図 2.6.3 に示す。

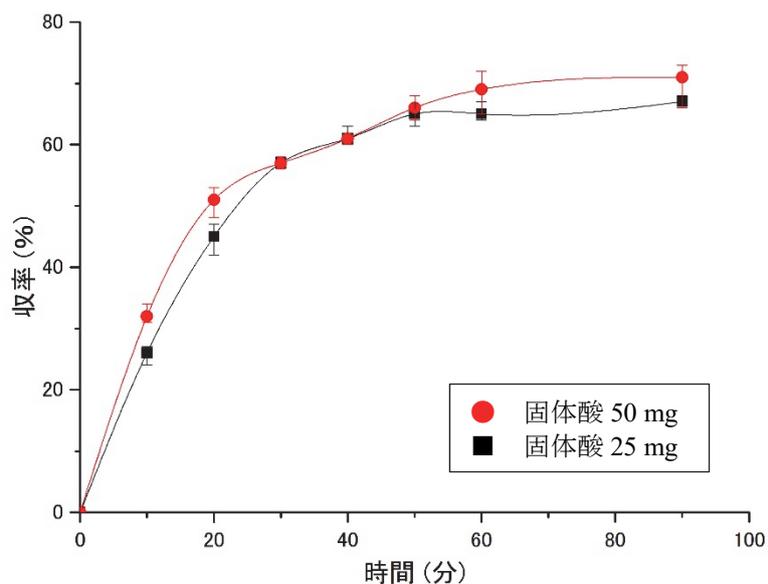


図 2.6.3. 固体酸の質量・反応時間を変えた場合の収率の変化 (反応温度は 160 °C)
 (固体酸触媒として硫酸水素ナトリウム (5:1wt) 担持ホウ酸シリカゲルを
 ■は 25 mg, ●は 50 mg 用いた場合の収率を表す。)

実験の結果、同じ温度では、触媒量が多いほど収率が向上した。生徒実験の場合、20分の加熱で十分であると考えられる。

2.6.3. 基質の物質量の検討

以下のように、基質の質量を変化させ、最適な条件を模索した。無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg)とレゾルシノールをそれぞれ試験管に量りとり、固体酸として、硫酸水素ナトリウム (5:1wt)を担持したホウ酸シリカゲル 25 mg もしくは 50 mg を入れ、160℃で反応させた。

基質 1:2 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), レゾルシノール 0.40 mmol (44 mg)

基質 1:3 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), レゾルシノール 0.60 mmol (66 mg)

基質 1:4 無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg), レゾルシノール 0.80 mmol (86 mg)

その結果、フルオレセインの収率は、以下の表 2.6.1 のようになった。

表 2.6.1. 基質の量の検討 (収率の比較)

〈温度 160 °C, 反応時間 20 分〉

条件	触媒 25 mg	触媒 50 mg
基質 1 : 2	36%	38%
基質 1 : 3	45%	47%
基質 1 : 4	78%	60%

〈温度 160 °C, 反応時間 60 分〉

条件	触媒 25 mg	触媒 50 mg
基質 1 : 2	37%	53%
基質 1 : 3	68%	64%
基質 1 : 4	81%	76%

原料のレゾルシノール分子には電子供与性のヒドロキシ基が 2 個結合しているため、求電子置換反応が進行しやすく、ローダミン B の場合よりも高収率となった。ローダミン B の場合と同様に、基質が多いほど収率も向上したが、触媒量を多くしても収率に大きな変化は見られなかった。

2.6.4. 固体酸の組成による収率の比較

ローダミン B の合成と同様に、フルオレセインの合成でも、固体酸の組成を変えた場合の、収率の変化を調査した。まず、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルにおいて、硫酸水素ナトリウムの混合比を変えて実験を行った。

無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg)とレゾルシノールを 0.60 mmol (66 mg)を試験管に量りとり、硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲル 50 mg を入れ、160 °Cで 20 分加熱した。その結果を図 2.6.4 に示す。

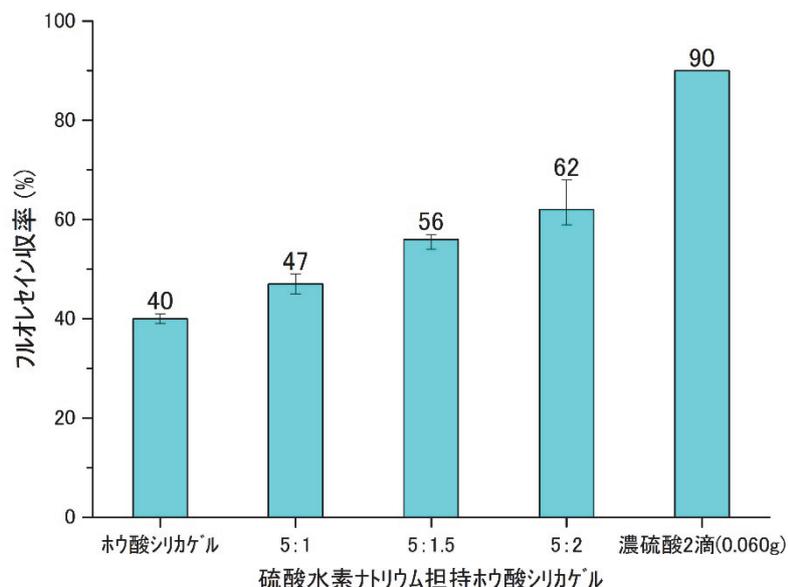


図 2.6.4. 担持させる硫酸水素ナトリウムの比率を変えた時の収率の変化

フルオレセインの合成では、固体酸中のプロトン量が多いほど、収率の向上がみられた。その理由として、固体酸表面のプロトン量が多いほど Friedel-Crafts 反応の第一段階（無水フタル酸がブレンステッド酸の作用によって求電子性のカルボカチオンを形成する段階）が進行しやすくなることが考えられる。

また、様々な組成の固体酸を用いて実験を行った。無水フタル酸 0.20 mmol (30 mg) と レゾルシノール 0.60 mmol (66 mg) を試験管に量りとり、各種固体酸 50 mg を入れ、160 °C で 20 分加熱した。その結果を図 2.6.5 に示す。

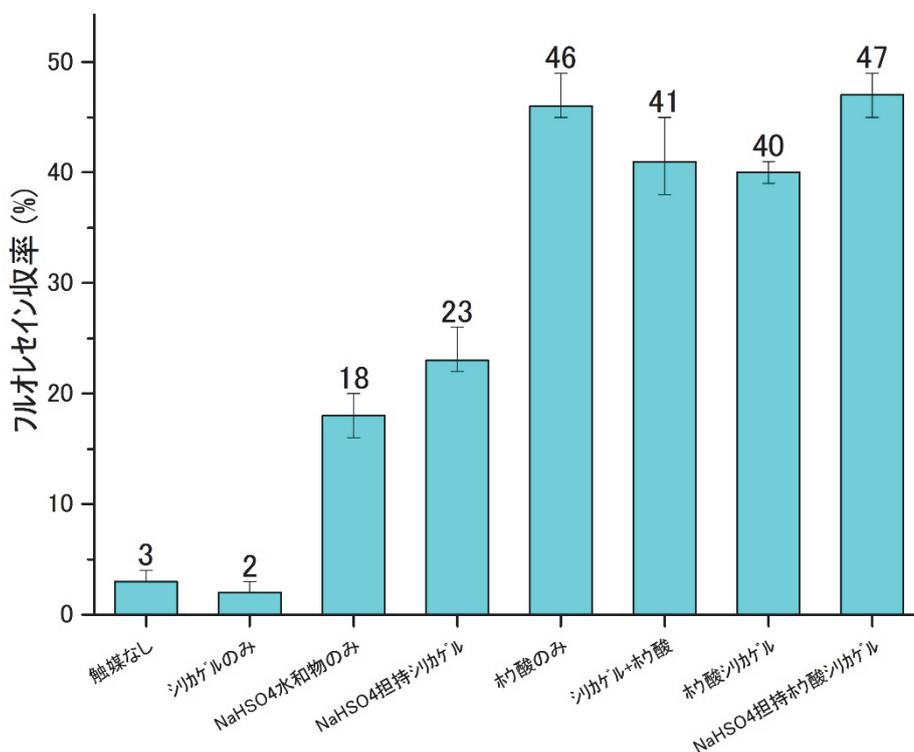


図 2.6.5. 固体酸の組成を変えた時の収率の変化

フルオレセインの合成の場合でも、チタン(IV)塩が有効であり、系内のプロトン量が多いものが高収率であると考えられる。なお、担体としてはシリカゲルあるいは酸化ホウ素がやや優れていた。図 2.6.4, 図 2.6.5 より、固体酸のプロトン量だけでなく、ホウ酸の存在が収率に大きく寄与していることが確認された。

2.6.5. まとめ

フルオレセインの合成における、最適な反応条件を以下のように設定した。

「無水フタル酸を 0.20 mmol (30 mg)とレゾルシノールを 0.60 mmol (66 mg)を試験管に量りとり、硫酸水素ナトリウム(5:2wt)を担持したホウ酸シリカゲル 50 mg を入れてよく混合し、160 °Cで 20 分間加熱する。」この条件でのフルオレセインの収率は 62%である。

2.7. フェノールフタレインの合成実験

2.7.1. フェノールフタレインの合成条件

続いて、フェノールフタレインの合成実験を行った。フェノールフタレインは、中和滴定の指示薬として教科書に取り上げられており、生徒にとってなじみ深い物質である。

原料のフェノールは融点 41 °C, 沸点 182 °Cの物性をもつ。そのため、蒸発したフェノールが試験管周辺部へ凝縮すると、反応に関与するフェノールの量が減少する。この問題点を解決するために、学校現場で実現できる環境で装置の工夫を行い、収率の向上を目指した。

【実験操作：固体酸法による反応】

- ① 無水フタル酸, フェノール, 固体酸を量りとり, 試験管に入れた。
- ② 160°Cに温度設定したアルミブロックヒーターに試験管を挿入し, 加熱した(後述)。
- ③ 放冷後, 試験管にエタノール 10 mL を加えた。その後, 超音波洗浄機で 5 分間振とうし, 未反応の原料と固体酸を分散させた。綿栓ろ過の後蒸留水で体積を 50 mL にした。
- ④ この溶液のうち 1.0 mL を採取して, 蒸留水で 20 倍に希釈した。その後, 体積比でエタノールを 10%含むように, pH 10.6 炭酸緩衝液でさらに 20 倍希釈した。
- ⑤ 希釈後の溶液の吸光スペクトルを, 日本分光 V-630 型紫外可視分光光度計(測定波長領域: 500~600 nm)で測定した。参照として, 体積比でエタノールを 10%含む pH 10.6 炭酸緩衝液を用いた。

【pH 10.6 炭酸緩衝液の調製】

- ① 無水炭酸ナトリウムを 0.10 mol(10.60 g)とり, 水を加えて 1 L にした。
- ② 炭酸水素ナトリウムを 0.10 mol(8.40 g)とり, 水を加えて 1 L にした。
- ③ 炭酸ナトリウム水溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え, pH が 10.6 になるよう調節した。

【フェノールフタレインの吸収スペクトル】

フェノールフタレインは一定以上の pH の塩基性水溶液中では退色する性質がある。そのため、塩基性水溶液中での比色分析の際には、溶媒として緩衝溶液が用いられる。この測定では、炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム緩衝液 (pH=10.6) が適切な溶媒であるという報告がある²⁻¹⁸⁾。

【検量線の作成】

フェノールフタレインは、塩基性下では 555 nm 付近の吸収が極大となる。フェノールフタレインを、体積比でエタノールを 10%含む pH 10.6 炭酸緩衝液 (炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム) に溶解させ、 1.0×10^{-5} mol/L 溶液を調製した。この溶液を適宜希釈し、吸光スペクトルを測定し、検量線を作成した ($R^2=0.9991$)。

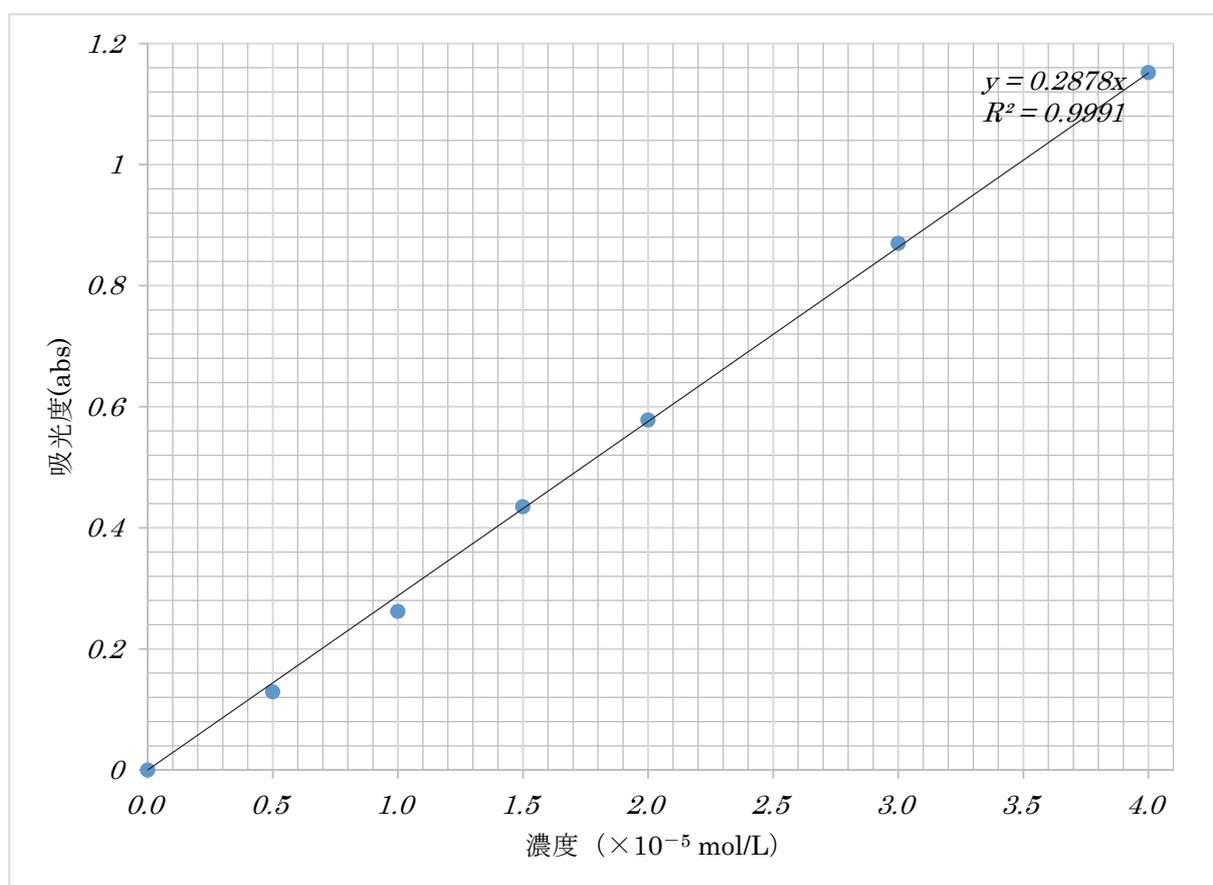


図 2.7.1. フェノールフタレインの検量線

2.7.2. 反応条件の検討

先述のように、加熱中にフェノールの蒸発と凝縮がおり、反応に関与するフェノールの量が減少する。そこで以下のような装置の工夫を行った。18 mm 試験管に秤量した試薬を入れ、この試験管の中に 15 mm 試験管を挿入することで、フェノール蒸気を限定された空間に閉じこめた(図 2.7.2)。なお、固相と 15 mm 試験管底部との間の高さの違いを 10mm から 30mm まで、5mm 刻みで変化させたが、収率に変化は見られなかった。



図 2.7.2. 反応の装置図

本研究室の笹木により、フェノールフタレインの合成における反応温度は 160 °C が妥当であること、90 分以上の加熱によって生成物の分解が進行することが報告されている²⁻¹⁹⁾。

また、予備実験の結果、ホウ酸シリカゲルを用いた場合はフェノールフタレインの生成が確認されなかった。そのため、本反応には、ローダミン B やフルオレセインの場合よりも強力なプロトンソースが必要であると考えられる。

そこで、反応温度を 160 °C、無水フタル酸の量を 0.20 mmol (30 mg)、フェノールの量を 1.0 mmol (94 mg) とし、各種金属塩 (5:2wt) を担持したホウ酸シリカゲル 100 mg を用いてフェノールフタレインの合成実験を行った。代表的な実験結果を図 2.7.3 に示す。硫酸チタン(IV) (5:2wt) を担持したホウ酸シリカゲルを用いた場合、濃硫酸に次いで高い収率を達成できた。また、高等学校の授業時間が 50 分であることを考慮し、生徒実験における反応時間を 20 分に設定した。

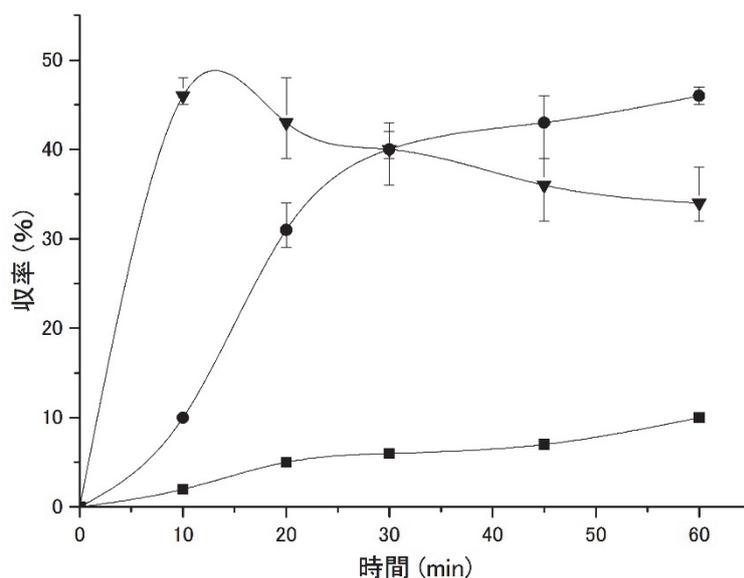


図 2.7.3. フェノールフタレイン合成における時間と収率

(●は硫酸チタン(IV) (5:2wt) 担持ホウ酸シリカゲル, ▼は濃硫酸, ■は硫酸水素ナトリウム (5:2wt) 担持ホウ酸シリカゲルを固体酸触媒として用いた場合の収率を表す。)

実験の結果、反応時間を延長しても硫酸水素ナトリウムを担持したホウ酸シリカゲルを用いた場合には、十分な収率でフェノールフタレインを得ることができなかった。このように、

本反応には、より強力なプロトンソースが必要と考えられる。チタン(IV)イオンでは価数が大きく半径が小さいため、配位結合をしている水分子の非共有電子対を強く引きつけてプロトンを生じやすくなっていると推測される。

また、硫酸チタン(IV)を、ホウ酸シリカゲルのほかに、シリカゲル、酸化ホウ素に担持させた固体酸触媒を用いて実験を行った。反応温度を 160 °C、無水フタル酸の量を 0.20 mmol (30 mg)、フェノールの量を 1.0 mmol (94 mg)とし、ホウ酸シリカゲル、シリカゲル、酸化ホウ素にそれぞれ硫酸チタン(IV)を担持させた固体酸(5:2 wt) 100 mg を担持した固体酸触媒を用いた場合の収率を図 2.7.4 に示す。その結果、担体としてはシリカゲルあるいは酸化ホウ素が優れていることがわかった。

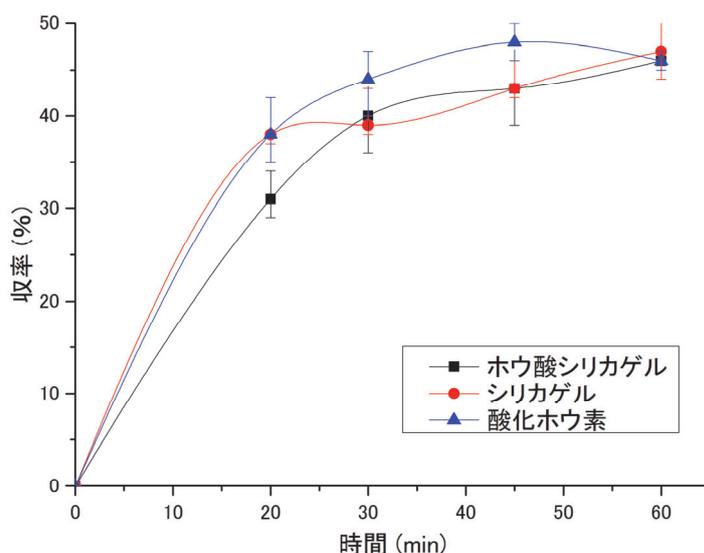


図 2.7.4. 硫酸チタン(IV)の担体を変えた場合のフェノールフタレインの収率の変化 (■はホウ酸シリカゲル, ●はシリカゲル, ▲は酸化ホウ素を用いた場合の収率を表す。)

2.7.3. 反応条件の統一 (担体の変更)

以上の結果から、色素の合成実験を行う場合、フェノールフタレインおよびフルオレセインでは硫酸チタン(IV)(5:2wt)担持酸化ホウ素が、ローダミンBでは硫酸水素ナトリウム(5:1wt)担持ホウ酸シリカゲルが、それぞれ固体酸触媒として適していることがわかった。

生徒実験でこれら3種類の色素の合成実験を一度に行う場合には、共通の固体酸触媒を用いる方が生徒の混乱が少なく実験が円滑に進むと考えられる。そこで、反応温度を 160 °C、反応時間を 20 分に固定し、無水フタル酸の量を 0.20 mmol (30 mg)、置換フェノール類の量を 0.60 mmol (フェノールのみ 1.0 mmol) とし、各種固体酸を用いて3種類の色素の合成実験を行い、収率を測定した。

表 2.7.1 の結果から、共通の固体酸触媒を用いて3種類の色素を合成する場合、硫酸チタン(IV) (5:2wt) 担持酸化ホウ素が最適であると判断した。そこで硫酸チタン(IV) (5:2wt) 担持酸化ホウ素を用いて、次節の生徒実験を立案した。酸化ホウ素には市販の粉末試薬を用いるので、これを用いると触媒の調製が1段階で済むというメリットがある。この条件ではローダミンBが低収率であるが、色を観察することは十分にできる。

表 2.7.1. 固体酸触媒を変えた場合の色素の収率の変化

固体酸	ローダミン B		フルオレセイン		フェノールフタレイン	
	50 mg	100 mg	50 mg	100 mg	50 mg	100 mg
触媒なし	19	—	3	—	0	—
ホウ酸のみ	27		46		0	0
NaHSO ₄ 担持シリカゲル(5:1wt)	7		23		0	0
ホウ酸シリカゲル	38		40		0	0
NaHSO ₄ 担持ホウ酸シリカゲル(5:1wt)	51		47		0	0
NaHSO ₄ 担持ホウ酸シリカゲル(5:1.5wt)	38		56		0	0
NaHSO ₄ 担持ホウ酸シリカゲル(5:2wt)	27		62		2	3
Ti(SO ₄) ₂ 担持ホウ酸シリカゲル(5:1wt)	38	29	61	55	12	20
Ti(SO ₄) ₂ 担持ホウ酸シリカゲル(5:2wt)	38	27	59	66	22	31
Ti(SO ₄) ₂ 担持シリカゲル(5:2wt)	18	19	65	63	28	38
Ti(SO ₄) ₂ 担持酸化ホウ素(5:2wt)	38	27	62	70	26	38

(参考)

濃硫酸(2 滴, 50 mg)	21	—	90	—	46	—
-----------------	----	---	----	---	----	---

2.8. 生徒実験

ここまでの検討結果をもとに、以下のような生徒実験を行った。

2.8.1. 実験 1 色素の合成

- ① フェノールフタレイン、フルオレセイン、ローダミン B の合成は前述の手法にしたがって行った。時間短縮のため、無水フタル酸は教員側であらかじめ秤量し、試験管に入れたものを用いた。また、硫酸チタン(IV) (5:2wt) 担持酸化ホウ素は教員側で調製し、それを色素ごとの必要量に応じて秤量させた。なお、加熱にはアルミブロックヒーターの他に、乾燥機やオイルバスも利用できる。
- ② 放冷後、試験管にエタノール 10 mL を加えたのち、ガラス棒で攪拌し、色素を溶解させた。このときろ過は行わず、そのまま次の実験で使用した (図 2.8.1)。

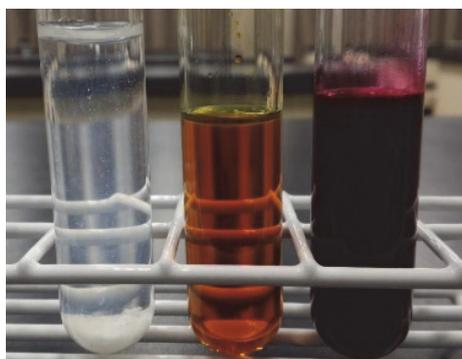


図 2.8.1. 反応後の溶液 (左からフェノールフタレイン、フルオレセイン、ローダミン B)

2.8.2. 実験2 合成した色素を用いたルミノール反応²⁻²⁰⁾

現行の高等学校「化学」の教科書には、化学反応と光について、項目立てをして扱われている²⁻²¹⁾。そこでこの実験では、生徒が合成した色素を用いるルミノール反応を取り入れた。

① 4本の試験管に、ルミノール溶液（ルミノール 25 mg を水-エタノール混合溶液 30 mL（体積比で 1:1）に溶解させたもの）1 mL, 3%過酸化水素水 1 mL, 3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL をそれぞれ加えた（これを A 液とする）。

② 小試験管にそれぞれ以下の溶液を入れた。

B1 液 0.1% $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液 1 mL

B2 液 0.1%ヘモグロビン水溶液 1 mL

B3 液 0.1%ヘモグロビン水溶液 1 mL と フルオレセインのエタノール溶液 0.5 mL

B4 液 0.1%ヘモグロビン水溶液 1 mL と ローダミン B のエタノール溶液 0.5 mL

③ 実験室を暗くし、B1~B4 液を A 液にそれぞれ混合して変化を観察した。実験の結果、B1 液、B2 液を加えた試験管では青白色の発光が観察され、発光が観察される時間は B1 液では 15 秒程度、B2 液では 20 秒程度であった。また、B3 液では鮮やかな緑色の発光が、B4 液では濃赤色の発光が約 30 秒間観察された（図 2.8.2）。

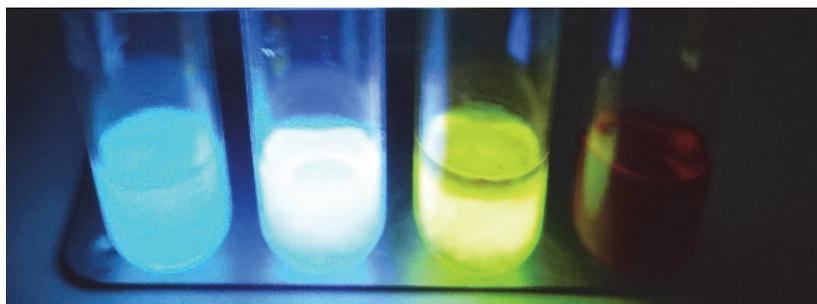


図 2.8.2. 発光反応の様子

（左から B1 液, B2 液, B3 液（フルオレセイン）, B4 液（ローダミン B））

2.8.3. フェノールフタレインの発色の確認

pH を 11 および 12 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を試験管に 5 mL ずつ入れ、それぞれにフェノールフタレインのエタノール溶液を、こまごめピペットを使って 0.5 mL ずつ加えた。実験を行うと、pH 11 では淡赤色、pH 12 では赤色の呈色がみられた。フェノールフタレインの変色域は pH 8.3~10.0 であるが、溶媒中のエタノールが発色を妨げるため、pH 10 では呈色がみられなかったと考えられる。

2.8.4. 生徒実験の結果

私立高等学校において3年生の理科系化学選択の男子生徒 84 名に、本実験を実施した（2016 年 11 月 10 日, 12 日のそれぞれ 1+2 限）。生徒は 3 名または 4 名で班を組み、実験を行った。授業の概要を表 2.8.1 に示す。

また、アンケートは 1~5 の 5 段階で、数値が大きいほど好意的な評価として回答させた。表 2.8.2 に、各アンケート項目に対する評価値の度数分布を示す。

表 2.8.1. 実験授業の概要

時間	内容
準備 (5分)	挨拶, 白衣および保護眼鏡の着用
説明 (15分)	色素の構造や活用例の解説 (反応機構の説明は行わない) 色素の合成実験の手順の説明
実験① (30分)	色素の合成実験 待ち時間に, ルミノール反応の説明
休憩 (10分)	(加熱後の試験管の放冷)
実験①続き(10分)	使い捨て手袋の着用 色素をアルコールに溶解させる
実験② (20分)	ルミノール反応の実験 (発光反応中は実験室を暗くする)
片付け (10分)	廃液は所定の容器に回収させる (色素の合成に使った試験管は, 溶液の入ったまま教卓に持参させる)
まとめ (10分)	まとめと事後アンケート

表 2.8.2. アンケートの結果 (生徒実験)

(色素の合成)	評価と度数					
	5	4	3	2	1	
実験内容への理解	26	24	27	5	2	カイ二乗検定の結果 $\chi^2=5.193, ns$
実験の満足度	32	26	18	8	0	
(色素の観察とルミノール反応)	評価と度数					
	5	4	3	2	1	
実験内容への理解	38▽	25	16▲	5	0	カイ二乗検定の結果 $\chi^2=9.390, p<.05$
実験の満足度	52▲	25	6▽	1	0	

実験①「色素の合成」では, 実験内容への理解と実験の満足度には相関関係がみられた。この理由として, 多くの器具を使うので実験操作を理解することが難しいことが考えられる。実験②「色素の観察とルミノール反応」では, 実験内容への理解に比べ, 実験の満足度が有意に高かった (▽ (▲) は 5%レベルで有意に低い (高い) ことを表している)。生徒の記述では, 合成した色素 (および, 化学発光) の美しさについて回答する傾向が見られた。なお, すべての調査項目で評価 4 以上の肯定的な回答をした生徒が全体の 50%程度 (40 人) であった。自由記述欄には, 「普段利用するだけのフェノールフタレインを合成できて新鮮だった」, 「小さい頃の化学のイメージは, まさにこんな感じだった」, 「見て楽しめる実験だった」という記述が散見され, 実験全体に対する生徒の満足度は良好であった。

また、フルオレセインの合成は短時間でも十分に進行するので、実験授業の時間が 50 分に
限られている場合は、フルオレセインの合成及びルミノール反応の観察に絞って展開するこ
とが可能である。

2.9. まとめ

固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成研究を行い、生徒実験に適切な条件を見
出し、色素の合成とその利用を含む実験教材を実現した。本実験では濃硫酸を使用しないた
め、薬傷や衣服の損傷の危険性が軽減されるほか、反応後の後処理が省略できるという利点
がある。また、(アルミブロックヒーターや乾燥機による) 160 °C への加熱は教員が行うため、
安全かつ容易に実験を行うことができる。

本実験は発展的な内容を含むので、有機化学分野のまとめの実験として適しており、SSH
や化学クラブの活動でも活用できる。

第3章 酸化マンガンを固定化した陶土の調製と

それを利用した実践

3.1. はじめに

平成20、21年に告示された現行の学習指導要領では、観察や実験を行い、「自然の事物・現象についての実感を伴った理解を図り、科学的な見方や考え方を養うこと」(小学校)、「結果を分析して解釈し表現する能力を育てること」(中学校)が掲げられている。観察や実験を含む教材はこれまでに数多く開発されている。その手法は、必要不可欠と思われる知識・技能等の習得に関する問題を教師側が選んで課題として与え、解決させる課題解決学習³⁻¹⁾と、自然の事物・現象に対して主体的に取り組む過程(情報の収集、処理、規則性の発見)を通じて、概念の形成を図りつつ自然認識を深めてゆくことを目指す探究学習³⁻²⁾に大別される。

酸化マンガンを(IV)による過酸化水素水(オキシドール)の分解の実験は、酸素を発生させ、その性質を確認する実験として、ほとんどの小・中学生が体験する実験である。その多くは、水上置換によって酸素を捕集したのち、火がついた線香を近づけて変化を観察するというものである。

今回筆者は、酸化マンガンを(IV)を固定化したブロックを調製し、これを過酸化水素水に入れると、水上置換することなく酸素の性質を確認できるだけでなく、過酸化水素水中でのブロックの上下運動を観察できることを見出した。この現象は気体の発生という観点からは課題解決学習の素材となり、上下運動を観察しながらその理由を考察することで探究学習の素材となる。

本章では、触媒の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生対象の理科実験イベントでの実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した結果について述べる。

3.2. 教材開発

酸化マンガンを(IV)を触媒とする過酸化水素水の分解の実験は古くから実践されている。この実験では、一般に粒状の酸化マンガンを(IV)を使用する。しかし、粒状の酸化マンガンを(IV)の表面には、しばしば酸化マンガンを(IV)の微粉末が付着しているため、実験終了後、酸化マンガンを(IV)微粉末がガラス器具に付着して褐変し、水洗のみでは洗浄が難しい。また、酸化マンガンを(IV)微粉末によって黒変した溶液を流しに捨てる可能性が高いなどの問題点がある。また、「マイクロスケール実験」の視点からの教材開発が進められており、佐藤・芝原は、小型バイアル瓶を用いた気体発生器具を作成し、実践報告を行っている³⁻³⁾。

筆者は、従来粉末で扱っていた酸化マンガンを(IV)を陶土に固定化すれば、容易に回収できるようになり、上述の問題点を改善できると考えた。

3.3. 酸化マンガンを(IV)を固定化したブロックの調製とその物性

3.3.1. 酸化マンガンを(IV)を固定化したブロックの調製と質量分布

まず、以下のような手法で酸化マンガンを(IV)を固定したブロックを調製し、その質量分布を調査した。

【酸化マンガ(IV)を固定化したブロックの調製】

陶土には、160～180℃焼成のオープン陶土（(株)ヤコ製）を使用した。陶土 2.0 g と粉末状酸化マンガ(IV)（昭和化学(株)製）の 0.20 g を乳鉢にとり、よく練りこんだ。これを食品用ラップ（(株)日本紙パック製）で包み、指で立方体に成型した後、カッターナイフで丁寧に 8 等分し（小立方体の一片は約 5 mm）、2 日間放置して乾燥させた。続いて、定温乾燥機に入れ、170℃で 1 時間焼成することで、酸化マンガ(IV)を固定化したブロックが得られた（図 3.3.1）。

調製したブロックの質量分布を調査した。170℃で焼成したブロック 50 個（5 回に分けて調製したものを、10 個ずつ用いた）の質量をそれぞれ測定し、ヒストグラムを作成した

（図 3.3.2）。ブロックの質量は大半が 0.15 g から 0.25 g の間に分布していた。質量に幅があっても、上下運動の観察に支障を与えなかったことは、児童・生徒にブロックを調製させる上で好都合である。



図 3.3.1. 酸化マンガ(IV)を固定したブロック

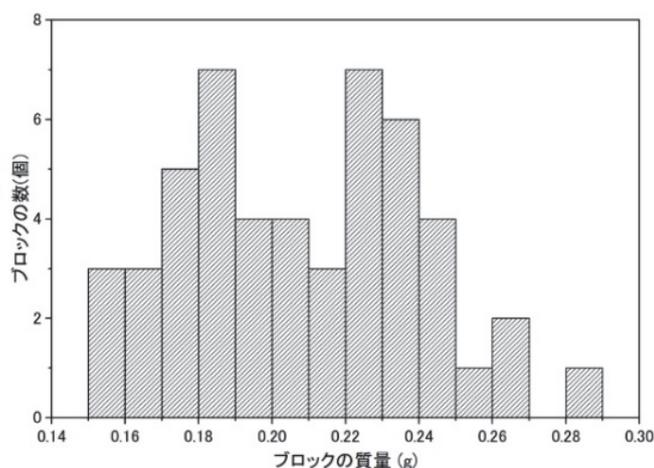


図 3.3.2. ブロックの質量のヒストグラム

3.3.2. 過酸化水素中でのブロックの上下運動の観察

次に、このブロックを過酸化水素水に入れ、酸素の発生に伴うブロックの上下運動を観察するための条件を検討した。

市販の過酸化水素水（30wt%）を水で希釈した水溶液を用いた場合、ブロックが沈み、周期的な上下運動を観察することが困難であった。そのため、適切な溶液を用いて過酸化水素水を希釈して密度を大きくし、浮力を調節した。身近な溶質であるスクロース（砂糖）では、上下運動の周期が長く、観察に適さなかった。検討の結果、市販の過酸化水素水（30wt%）を飽和食塩水で希釈した過酸化水素水を用いた場合、良好な結果が得られた。飽和食塩水の濃度は温度が変化してもほぼ一定（30wt%）であるため、実験に用いる溶液として適している。なお希釈後の溶液では、後述のように過酸化水素の分解による濃度低下がおこり保存できない。したがって希釈溶液を実験の直前に調製する必要がある。

【基本実験操作】

市販の過酸化水素水（30wt%）（昭和化学(株)製）を 20 mL とり、これを飽和食塩水で希釈して 100 mL（過酸化水素濃度で 6wt%相当）とした。30 mL 試験管を 5 本用意し、この水溶液をそれぞれ 20 mL ずつ注いだ。酸化マンガン(IV)を固定化したブロック 1 個を、それぞれの試験管に投入した。

170 °Cで焼成したブロックでは、約 5 分後から上下運動が観察され、30 分程度持続した。図 3.3.3 は、その様子を表したものである。なお、溶液中の食塩は過酸化水素の分解をわずかに促進する。スクロースを溶質とした場合との比較から、これによって発生した酸素の気泡がブロックに付着することで、上下運動を活発にする効果をもたらすと考えられる。いっぽう、試験管の壁面に付着する気泡もあるが、これはブロックの上下運動を阻害しなかった。

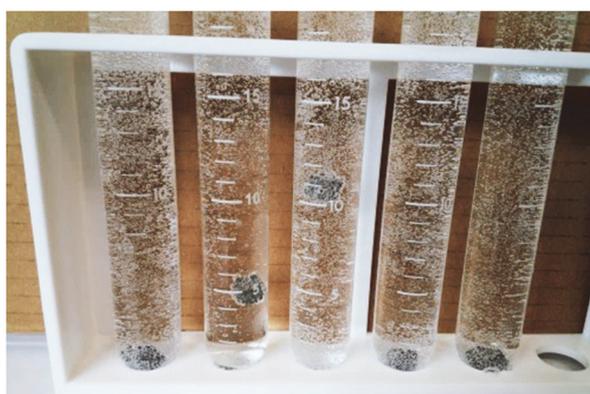


図 3.3.3. 上下運動の観察（同一条件でも、ブロックによって上下運動の様子が異なる。）

焼成温度を最適化するため、飽和食塩水で希釈した過酸化水素水に酸化マンガン(IV)を固定化したブロックを投入し、室温(19 °C)において、投入 5 分後から 30 分間に観察された上下運動の回数を調査した。また、使用後のブロックを水洗した後にろ紙上で自然乾燥させ、24 時間後に同様の実験を繰り返し（計 4 回）行い、上下運動の回数の変化を調査した。

表 3.3.1 は、上下運動の回数をブロックの焼成温度・使用回数ごとに示したものである。なお、焼成温度ごとに 10 個（2 回に分けて調製したものを、5 個ずつ用いた）のブロックを用い、ブロック 1 個当たりの平均の上下運動の回数を示した。

表 3.3.1. 焼成温度・使用回数ごとの上下運動の回数（平均値）

温度(°C)	160	170	180	190
1 回目(回)	29.4	22.0	27.1	21.2
2 回目(回)	47.0	41.5	7.5	9.3
3 回目(回)	30.8	32.0	6.4	2.0
4 回目(回)	25.5	28.3	0.9	2.5

160～190 °Cの各温度域で焼成したブロックでは、およそ 5 分後から緩やかな上下運動が観察され、30 分程度持続した。なかでも、160°Cと 170 °Cで焼成したブロックは複数回使用することができ、初回より 2 回目の方が上下運動は活発であった。3 回目以降は、ブロック表面よりきめ細かい気泡がたえず発生し、気泡の成長が妨げられた結果、上下運動の周期が長くなった。

また焼成温度が高い(180, 190 °C)場合、2 回目以降は小さい気泡が激しく発生し、直ちにブロックより脱離するため、ブロックは沈んだままであり、上下運動の観察に適さなかった。

3.3.3. 酸素発生速度とブロックの表面構造

続いて、発生する酸素の体積の時間変化を測定した。市販の過酸化水素水（30wt%）を飽和食塩水で希釈して調製した 6wt%の過酸化水素水を 100 mL とり、ここに、ブロック 5 個を入れて反応させた。ガスビュレットを用いて室温（19 °C）または水温 20 °Cの恒温槽中で発生する気体（酸素）の体積を測定し、標準状態での体積に換算した。各実験を 3 回ずつ行い、その平均値の時間変化を図 3.3.4 に示した。

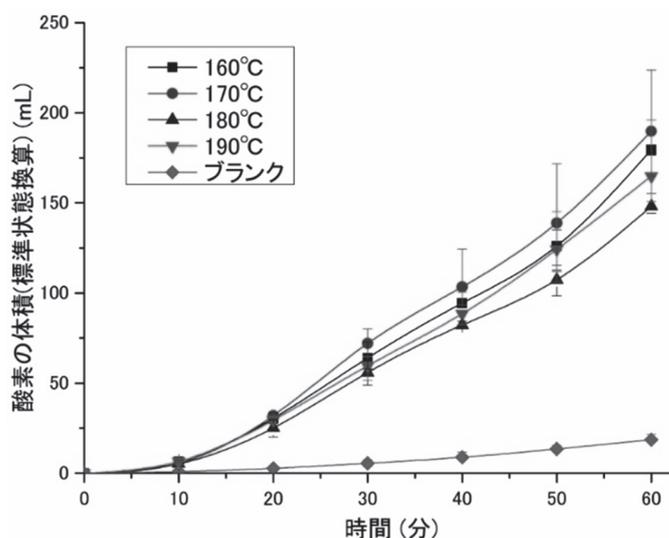


図 3.3.4. 触媒を固定したブロックからの酸素の発生量

グラフのように、投入直後の酸素の発生はゆるやかだが、約 10 分後より一定の速さで酸素が発生した。また、反応開始後約 30 分は焼成温度によらず酸素の発生速度はおおむね一定であるが、時間の経過とともに、焼成温度が低い (170 °C, 160 °C の) ブロックほど酸素の発生速度が大きくなる傾向がみられた。なお、ブロックを用いない場合 (ブランク) でも、微量の酸素発生があった。先述のように、これは食塩が過酸化水素の分解をわずかに促進することによる。

170 °C で焼成して酸化マンガン(IV)を固定したブロック表面の様子を、走査型電子顕微鏡 (KEYENCE VE-9800, 倍率 100 倍) で観察したところ、図 3.3.5 のように、表面が粗いことが確認された。この粗い表面が酸素の気泡を有効に捕捉し、ブロックに浮力を与えると考えられる。

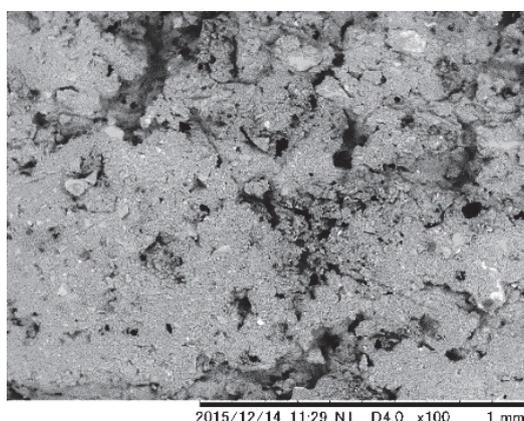


図 3.3.5. ブロック表面の顕微鏡写真 (使用前)

飽和食塩水で希釈した過酸化水素水 (過酸化水素濃度で 6wt% 相当) 中で上下運動を観察したのち、ブロックを取り出して常温で乾燥させ、図 3.2 と同じ箇所を走査型電子顕微鏡で観察した写真が図 3.3.6 である。

反応開始後の比較的早い段階でブロック表面の陶土の一部が剥離して表面積が増大し、さらにその内部にあった酸化マンガン(IV)が露出したことが反応開始 10 分後以降の反応速度の上昇につながったと考えられる。

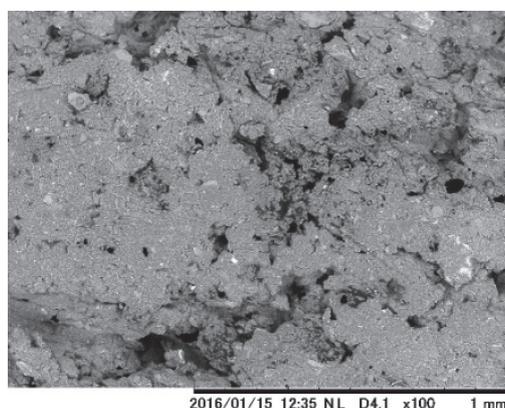


図 3.3.6. ブロック表面の顕微鏡写真 (使用後)

また、同じブロックを繰り返し使用した場合の酸素の発生量も調査した。図 3.3.7 は、170 °C で焼成したブロックを繰り返し 4 回使用した場合における、発生した酸素の体積の時間変化を表したグラフである。

上述のように、使用 1 回目にはブロック表面の陶土の一部が剥離したため、酸素はブロック表面からだけでなく水溶液からもさかんに発生した。一方、使用 2 回目以降では、酸素の多くはブロック表面から発生したと推測される。また、使用 3 および 4 回目では、ブロック表面からきめ細かい気泡が多く発生し、上下運動の回数が減少した。これは、触媒である酸化マンガン(IV)の活性低下によると考えられる。反応後のブロック（および、使用 1 回目で剥離した微量の陶土）はろ紙を用いる常圧でのろ過によって容易に回収できるほか、市販の粒状酸化マンガン(IV)を用いた場合にみられるガラス器具内壁の褐変はみられなかった。

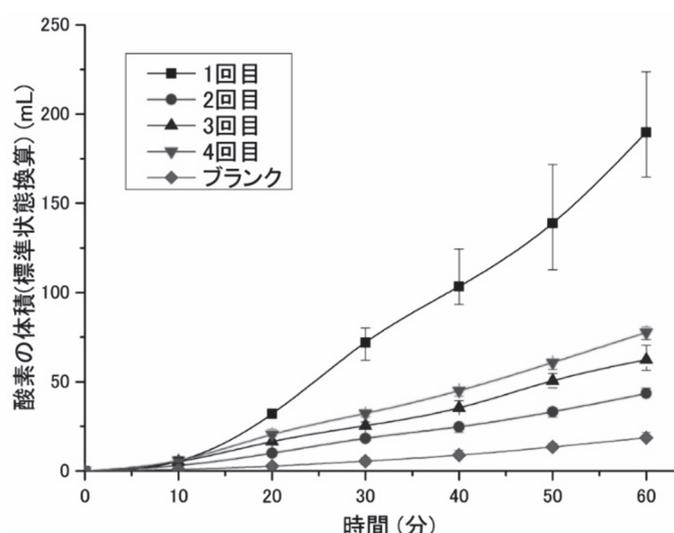


図 3.3.7. ブロックを繰り返し使用した場合の酸素発生量の変化 (170°Cで焼成)

3.4. ブロックの上下運動を利用した実践

3.4.1. 溶液中の粒子の上下運動の教材化

溶液中の固体の上下運動を観察する「浮沈ブドウ (dancing raisins)」という実験が知られている。この実験は、コップに注いだ炭酸水の中に、干しブドウを入れると、干しブドウが炭酸水の中で上下運動をするというものである。その原理は以下のように説明され、数多くの実験書で紹介されている^{3-4,5)}。

- (1) 二酸化炭素の気泡が干しブドウに付着することで浮力を生み、沈んでいた干しブドウが上昇する。
- (2) 水面（空気との界面）で気泡がこわれ、浮力を失った干しブドウは再び下降する。
- (3) これを繰り返すことで、上下振動する。

ところで、実験書の「浮沈ブドウ」のページには、上下運動の観察や、決められた時間に干しブドウが何個上下したかを調査するなどの記述はあるが、なぜそうなるのかについて、仮説を設定し、身近な現象と関連付けて検証させることまでを意識した展開にはなっていない。Huber & Moore は、対話型の授業に慣れていない指導者にとって、「浮沈ブドウ」の実験

はその実践として適していると主張する³⁻⁶⁾。その理由として、「普段見慣れない現象で疑問を抱かせる」、「指導者がサポートして、気づいたことを書かせて思考を整理させる」、「グループごとに考えたことを発表させて共有する」、「検証実験を行って議論した後、文章や図でまとめる」、といったプロセスを設定しやすい点をあげている。

本研究では、この「浮沈ブドウ」と同様の上下運動を過酸化水素水の分解という化学反応を用いて実現した。以下に、筆者が本研究で見出した現象を利用する実践について述べる。

3.4.2. 小学生を対象とした実践

浮力の概念を獲得していない小学生が、過酸化水素水中のブロックの上下運動のどこに着目し、どのように理解するかを調査した。実践の場として、2015年6月に東京都A小学校を会場に行われた「理科の王国」というイベントで実験教室を開講した。このイベントは、実験教材の開発を行う(株)リバネスが毎年6月に主催しているもので、該当年度は小学生を中心に約800人が参加した。

実験教室のタイトルは「あわの力で水中エレベータ」とした。各回約15人を定員とし、約40分の講座を計5回開講した。実験教室の概要を表3.4.1に示す。

表 3.4.1. 実験教室の概要

時間	内容
導入 (4分)	あいさつと自己紹介 保護眼鏡の着用
観察① (6分)	上下運動する粒子の入った試験管を配布。 何が起きているのか、観察して気づいたことを書いてもらう。
観察② (6分)	なぜこのような現象が起きるのか、 自分の予測を書いてもらう。
実験① (4分)	水槽の中に入れたピンポン玉を手を持ち、水の中で手を放す(水面に浮き、 少し飛び上がる)。(全員体験)
実験② (4分)	水に浮いたスポンジを沈めるには? (全員体験)
実験③ (4分)	実験③ おもりの付いたスポンジが水槽の底に沈んでいる。これを浮かばせ るには?(代表3名が演示)
まとめ (7分)	あわの性質について、メモや観察内容をもとに発言を促しながらまとめる。
(5分)	事後アンケート

児童2~3人で1グループをつくって着席させ、講師があいさつをしている間に、ティーチングアシスタント(以下TAと略す、大学院生3名)が試験管5本にそれぞれ溶液と、160℃で焼成した未使用のブロックを入れて準備を行った。TAが試験管の入った試験管立てを配布すると、児童達は、TAの補助を受けながら、気づいたことをメモし、それをもとに、なぜ上

下運動が起きるかを熱心に考えていた。図 3.4.1 はこの時に児童達に配付した記録用紙の課題、図 3.4.2 は当日の実験の様子である。

後半の実験①～③は、児童を実験室脇の流しに集合させて行い、その間に児童の書いた自由記述紙を撮影して記録した（事前に保護者に概要を説明し、参加をもって了解を得たものとした）。

1. 試験管のようすをみて、気づいたことをできるだけたくさんかいてみよう。
2. なぜ、粒が浮いたりしずんだりするのかな？
思いついたことをできるだけたくさん書いてみよう。
(それぞれ 1.5 cm 間隔の罫線 5 行 (ルビ省略))

図 3.4.1. 実験プリント (自由記述紙, B5 版)



図 3.4.2. 実験教室の様子

3.4.3. 自由記述紙の分析

本実験教室に参加した児童 76 名の記述した内容を分析し、小学生が上下運動のどこに注目し、どう解釈したかの調査を行った。参加児童の学年と性別は表 3.4.2 の通りである。

表 3.4.2. 参加児童の学年・性別

学年(年)	低学年		中学年		高学年		計
	1	2	3	4	5	6	
男子(人)	7	8	11	9	4	2	41
女子(人)	6	5	4	8	8	4	35
計 (人)	13	13	15	17	12	6	76

まず、「1.観察して気付いたこと」に関する児童の記載のカテゴリ分けを行なった結果、大きく分けて 2 つのカテゴリに分類することができた (表 3.4.3)。なお、各児童の平均記載数は 2.7 個であった。またここでは、酸化マンガン(IV)を固定化したブロックを、「粒」または「粒子」と表現した。

表 3.4.3. 自由記述紙の分析（「1.観察して気付いたこと」）

	低学年	中学年	高学年	学年間の頻度分布差
(a) 粒子の上下運動の記述				
上がったり下がったりしている	21	19	11	$\chi^2=3.36, df=2, NS$
上がるときはゆっくり, 下がる時は速い	0**	8	6	$\chi^2=9.46, df=2, p<.01$
水面ではねかえって (ぶつかって) 落ちる	3	12*	4	$\chi^2=5.25, df=2, .05<p<.10$
(b) 粒子に泡が付着していることの記述				
粒子に泡がくっついている	13	15	8	$\chi^2=0.14, df=2, NS$
泡がつくと浮かぶ, こわれると落ちるなど, 上下運動と, 粒子に付着する泡を関連付けている	2**	13	10*	$\chi^2=12.54, df=2, p<.01$
参加児童数	26	32	18	

(a) 粒子の上下運動の記述

粒子が上下運動していることは、ほぼすべての児童が記述しており、中・高学年になるにつれ、上下運動の速さに注目した表現が有意に増加した(表 3.4.3 において、*は 5%レベルで、**は 1%レベルで有意差があることを示す)。また、「水面ではねかえる」という表現が中学年で多くみられ、低学年と比べて、上下運動の詳細をよく観察していることが推測される。

(b) 粒子に泡が付着していることの記述

粒子への泡の付着についても、ほとんどの児童が記述していた。中・高学年の児童は、現象をよく観察しており、泡が付着すると粒子が浮かび、泡がこわれることで沈むことに気が付く児童が多く、上下運動と泡の関係について観察の段階から関連付ける児童も見られた。このように学年が上がるにつれて、マクロな視点からミクロな視点への移行が見られた。

(c) その他、観察にもとづく記述

このほか、「途中まで上がった後で下がる」、「水面であわがこわれるとき、粒が回転してしずむ」、「(試験管を) たたくとあわがつかない」、「大きいあわと小さいあわがある」、「9秒でうえまでついた、4秒でしずんだ」のような、観察した内容に基づく詳細な記述がそれぞれ複数みられた。

同様に、「2.なぜ、粒が上下運動するのか?」に関する児童の記載についても分析した。調査結果を表 3.4.4 に示す。ほとんどの児童が、粒子の上下運動を気泡と関連付けていた。

小学校中・高学年になるにつれ、記述内容は具体性を増し、泡の付着・成長による粒子の上昇について言及する児童も多くみられた。なお、泡の脱離は観察しにくいいため、言及する児童が少なかったものと推測される。

表 3.4.4. 自由記述紙の分析（「2.なぜ上下運動するのか？」）

	低学年	中学年	高学年	学年間の頻度分布差
泡の着脱に注目した記述				
泡の力で浮かぶ	9	8	4	$\chi^2=1.01, df=2, NS$
泡がくっつくと上がる (多くの, 大きいなどを含む)	5**	15	11*	$\chi^2=8.57, df=2,$ $p<.05$
泡が割れることで下がる	4	7	1	$\chi^2=2.31, df=2, NS$
泡がくっつくことで軽くなる	0	3	3	$\chi^2=4.23, df=2, NS$
参加児童数	26	32	18	

今回の実験教室では、過酸化水素水中のブロックの上下運動の観察の後、ピンポン玉やスポンジを使った以下のような体験実験を行い、児童たちは泡の性質（浮かぼうとする）を学んだ。

- ・水槽の中に入れたピンポン玉を手に持ち、水の中で手を放すとどうなるか試してみる。
(水面に浮き、少し飛び上がる)
- ・水に浮いたスポンジを沈めるにはどうすればよいか試してみる。
(水中でスポンジをしぼって空気を追い出す)
- ・おもりの付いたスポンジが水槽の底に沈んでいる。これを浮かばせるにはどうすればよいか試してみる。
(スポンジを水中から取り出し、空気に触れさせる)

最後に、炭酸飲料による「浮沈ブドウ」の動画を上映したところ、自宅で同様の現象を観察できることを知って喜んでいて、参加した児童達が、気泡の付着した固体が液体中で上下運動することに興味をもったことが伺える。

講座終了時のアンケートでは、小学校中・高学年の児童たちは、泡の着脱を上下運動と関連付けることに成功していた。一方、小学校低学年では「まだ自分にはむずかしい」と回答する児童が多かった。

保護者からは「自分の言葉で表現することはいい機会だった」、「結論より過程を大切にしている点がよかった」、「ティーチングアシスタントの方が話しかけながら面倒見てくれてよかった」などの感想が寄せられた。

本実験教室では、観察、実験、考察を含めて約40分と短い時間であったため、児童がどこに注目したか、それをもとに、上下運動の理由をどう推測するかに焦点を絞って展開した。検証実験や、その後の振り返りをもとに、泡の性質をどう理解したか、各自（もしくはグループ）でまとめる時間をさらに確保し、受講前後の変容を把握することが今後の課題として挙げられる。

3.5. ブロックから発生する酸素を利用した実践

3.5.1. 酸素の捕集方法

過酸化水素水に酸化マンガン(IV)を加えて発生させた酸素は、一般的には水上置換により試験管中に捕集する。酸素で満たされた試験管に火のついた線香を入れると炎が上がることで、酸素の性質を確認している。

酸化マンガン(IV)を固定したブロックを利用すると、水上置換することなく、酸素の性質を確認することが可能になる。その実験手順は以下のようになる。

【酸素の性質を確認する実験操作】

6wt%過酸化水素水 100 mL を 100 mL 三角フラスコへ入れた後、ブロック 5 個を投入し、アルミニウム箔で軽くふたをする。すると、三角フラスコ上部は酸素で満たされるので、アルミニウム箔を外して火のついた線香を近づけると、炎が上がる。酸素は絶えず発生しているので、線香を出し入れすれば、何度でも確認できる。反応後は、ブロックを茶こしを用いてろ過して回収する。ブロック、過酸化水素水ともに再利用できる。

一方の三角フラスコに炭酸水と干しブドウを入れ、もう一方の三角フラスコには過酸化水素水と酸化マンガン(IV)を固定したブロックを入れることで、二酸化炭素と酸素を、それぞれ簡便に発生させることができる。また三角フラスコの口に火のついた線香を近づけると、その様子から酸素と二酸化炭素を区別することが容易に可能となる。あるいは、気体誘導管を接続して、石灰水に通じることで、白濁の有無からも両者を区別することができる。



図 3.5.1. 酸素(右)と二酸化炭素(左)の発生

3.5.2. 中学生を対象とした実践

この教材の有用性を調査するために、2015年6月に私立B中学校の3年生(男子118名)を対象に実践を行った。彼らは、中学1年次に気体の性質や浮力の概念を学んでいる。授業ではまず、気体を区別する方法について質問紙形式で調査した後、グループごとに話し合いを行い、実験で確認した。授業の概要を表3.5.1に、実験プリント(自由記述紙)を表3.5.2に示す。

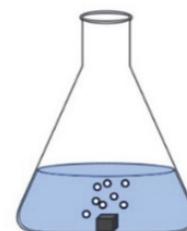
表 3.5.1. 授業の概要

時間	内容
導入 (5分)	白衣, 保護眼鏡の着用 授業の概要の紹介
調査 (4分)	酸素と二酸化炭素を区別するにはどうすればよいか, 実験方法とその結果について, (相談せず) 自分の意見を書かせる。
話し合い (4分)	酸素と二酸化炭素を区別する方法を報告しあい, グループで共有する。
説明 (8分)	グループごとに意見を発表させた後, 実験の説明を行う。
実験 (20分)	線香の燃え方, 石灰水の変化から, 酸素と二酸化炭素を区別する。
まとめ (9分)	観察事項をまとめるとともに, 気体発生のおくみ, 上下運動の仕組みを考察させる。

表 3.5.2. 実験プリント (自由記述紙)

三角フラスコの中には性質不明の水溶液と固体が入っており, 固体の表面から気体がさかんに発生しています。この気体は酸素か二酸化炭素のどちらかであることがわかっています。どちらの気体かを簡単に確認する方法を考えてみましょう。

- ・検出方法
- ・どんな違いが観察されますか?



3.5.3. 自由記述紙の分析と教材としての有用性

授業に参加した生徒 118 名の記述した内容を分析し, 気体をどのように区別するかの調査を行った。調査結果は表 3.5.3 の通りである。

ほとんどの生徒が燃焼の様子の違い(「火のついた線香を入れると, 酸素中では炎を上げて燃え, 二酸化炭素中では火が消える」など)や, 石灰水の変化の違い(「気体を石灰石に通じると, 二酸化炭素では石灰水が白濁し, 酸素では何も起きない」など)を記述しており, グループ内での共有の後, スムーズに実験を行うことができた。

その他の意見としては, 「気体を水に溶解させ, リトマス試験紙の色変化を見る」, 「気体を水に溶解させ, 金属粉末を加えて変化を見る」, 「気体をペットボトルに捕集した後に水を入れてよく振り, へこんだ方が二酸化炭素である」など, 小学校における学習に根差した回答がみられた。

表 3.5.3. 自由記述紙の分析

	人数
燃焼の様子の違いを見る	77
火のついた線香を近づける	29
火のついたマッチを近づける	23
火のついたろうそくを中に入れる	11
火を近づける	14
気体を石灰水に通じ、白濁するかを見る	32
その他	9
回答生徒数 118	

これまでに学習した知識や技能をもとに、仮説に基づいて実験計画を立案し、主体的に観察を行い、レポートにまとめるという一連の流れは、課題解決学習や探究活動の題材として適切であると思われる。気体識別の方法をグループ毎に決定させ、また、実験操作をグループで分担しながら進めることは、単なる復習にとどまらず、主体的な学習活動によって興味や関心を持たせる効果が期待できる。

本実験は、気体の性質を確認する実験としての活用が主眼であるが、実験中は干しブドウや酸化マンガン(IV)を固定したブロックの上下運動も観察できる。中学生は泡の着脱をもとに説明することも可能であり、複数の視点から現象を考察する教材としての有用性も認められる。

3.6. 先行研究と本教材の位置付け

3.6.1. 酸化マンガン(IV)触媒の固定化について

酸化マンガン(IV)をはじめとする固体触媒による過酸化水素の分解について、Broughton³⁻⁷⁾、Kanungo³⁻⁸⁾による反応機構の研究がある。また、固定化した酸化マンガン(IV)触媒で過酸化水素を分解し、酸素の発生速度を測定する実験として、いくつかの実践報告がある。黒河らは接着剤を使って粉末状酸化マンガン(IV)をデンプン粒やスライドガラスへ塗布し、それを過酸化水素水へ浸すことで酸素を発生させ、その体積を測定している^{3-9~11)}。また、大原らは、触媒としてマンガン団塊を用いた教材開発を行っている³⁻¹²⁾。

本研究で調製した、陶土に固定化した酸化マンガン(IV)を用いる過酸化水素水の分解は、先行研究と比較して準備が容易である。また、ブロックは十分長期間保存でき、使用後の回収も容易である。

3.6.2. 過酸化水素水とリズム現象

化学反応から規則的な運動を生む例として、温度差による気体の膨張や収縮（熱機関）、膜の内外の環境の違いや物質移動による変形（細胞）など、多様なシステムが存在する。

中学生や高校生への演示実験としては、塩水振動子やろうそく振動子といった、濃度勾配によるリズム現象が有名であり、反応拡散系の数理モデルも多く研究されている³⁻¹³⁾。

近年発見された、酸化マンガン(IV)が関係するリズム現象としては、水に浮かぶ直方体の箱の一面に粉末状酸化マンガン(IV)を塗布し、これを過酸化水素水に浮かべると、酸化マンガン(IV)を塗布した部分から酸素の気泡が発生し、その反作用で箱が動くことが報告されている³⁻¹⁴⁾。また Paxton らは、金と白金からなる長さ約 1 μm の複合粒子を過酸化水素水中に入れると、金と白金では過酸化水素の分解速度が異なることに起因する駆動力が働き、粒子が運動することを見出した³⁻¹⁵⁾。

仁宮は、過酸化水素水と塩酸との混合水溶液に浸した銅板が周期的に白色となることを発見した³⁻¹⁶⁾。その原因として、銅板が白色の塩化銅(I)へと酸化され、続く酸化で塩化銅(II)へと変化し、溶出したためと考察している。

本法における酸化マンガン(IV)を固定化した陶土の上下運動は、酸素の着脱という、視覚的に把握できる現象であるため、そのしくみを考察しやすい。1 時間のうちに、粒子の上下運動の観察のほか、浮力の概念の形成へと導くことも可能であり、現場で実施しやすい探究活動であると考えられる。

3.6.3. 過酸化水素水を活用する場面

過酸化水素水を使用する実験としては、中学校理科では、大項目「身の回りの物質」における、「気体の発生と性質」の箇所が定番としてあげられる。

高等学校の化学では、過酸化水素水は、物質の性質や現象の多様性を学ぶという観点から、多くの箇所で登場する。たとえば、「化学基礎」においては、殺菌・漂白（化学とその役割）に使われる物質であることが紹介されるほか、酸化還元反応にかかわる代表的な物質として登場する。過マンガン酸カリウムとの酸化還元滴定によってオキシドールの濃度を決定する実験³⁻¹⁷⁾も、多くの生徒が高等学校で体験する実験の一つである。また、高等学校の「化学」では、過酸化水素水の分解は反応速度や触媒の考え方に触れるという点で重要である。

このほか、過酸化水素水を用いる演示実験では、あらかじめ洗剤で希釈した過酸化水素水が、触媒量のヨウ化カリウムを加えて系内で発生させたヨウ素の触媒作用によりにより分解されることで酸素を発生することを利用した「泡がモクモク (Elephant Toothpaste)」という実験が知られており³⁻¹⁸⁾、授業や実験ショーなどで活用されている。

3.7. おわりに

本研究では、酸化マンガン(IV)を固定化したブロックを調製し、様々な場面での探究活動に適した教材開発を行った。その結果、過酸化水素水中での上下運動の観察と浮力概念の形成の支援という点で有用であることが示された。

固定化した酸化マンガン(IV)触媒を用いた本実験教材を活用する場面として、中学校理科では、「気体の発生と性質」のほか、「身近な物理現象 (浮力)」分野での演示実験、生徒実験があげられる。また、高等学校「化学」における、「化学反応と化学平衡」分野では、発展的な内容を含む反応速度の実験教材としても利用できる。さらに、陶土の焼成温度を変化させると、酸素の発生速度の差異は小さいが、上下運動の回数に大きな違いがみられる。このような条件検討は学校現場でも容易に再現できるので、触媒の調製条件を変えながら結果に対する考察を行わせることで、SSH や科学クラブなどでの課題研究としての活用も期待される。

近年、小林らは、科学的な問題解決能力を獲得するために必要な学習活動を、原体験、基礎体験、導かれた自然探究活動、自立した科学的問題解決活動の4段階に分類し、同一の素材を使って、各活動に適した学習モデルを提案している^{3-19,20)}。同じ実験教材でも、学習者の発達段階や授業の展開によって、その教育的効果は異なる。中学校理科、高等学校化学の通常授業や課題研究など、多様な場面で活用し、具体的な事例を報告していきたい。

第4章 金属塩水溶液を吸収した多孔性材料を用いたケミカルガーデン

4.1. はじめに

筆者は博士後期課程において「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材」を開発する研究を進め、実験のマイクロスケール化についても検討した。第2章では固体酸触媒を用いた色素の合成、第3章では酸化マンガン(IV)を固定した陶土を用いて過酸化水素を分解する化学実験教材の開発について報告した。これらの例のように、従来は反応系に分散させていた触媒や試薬を固定化することで、化学反応が穏やかに進行し、実験時の安全性が向上することが期待される。

「固定した触媒・試薬」という視点は身近なものであり、塩化コバルト紙（乾燥状態では青色だが水に触れると赤変する）や酢酸鉛試験紙（硫化物イオンを検出して黒変する）あるいはリトマス紙に代表される各種 pH 試験紙は、その代表的なものである。近年では遷移金属イオンの性質を学ぶマイクロスケール化学実験として、金属塩の水溶液を点眼びんからろ紙に滴下し、ここへ塩基等の水溶液を滴下することで、ろ紙上で色変化を観察する実験教材も開発されている^{4-1,2)}。これらの実践を発想の原点とし、担体が保持した塩を別の環境で放出させることを活かした実験教材が開発できれば、固定化した試薬を用いるマイクロスケール化学実験のレパートリーが増えると考えられる。

そこで、筆者は多孔性材料に金属塩水溶液をしみこませることで、これを金属塩固体あるいは水溶液の代わりに利用できないかと考えた。ここで用いる多孔性材料は、身近な素材であり入手が容易なものが望ましい。そこで猫のトイレ用砂（cat litter, 以下、猫砂と略す）に着目した。猫砂はよく知られた商品である。猫砂の材質としてはおもに粘土、廃紙製ペレット、シリカゲルが用いられ、それらを区別する実験も報告されている⁴⁻³⁾。マイクロスケール実験で活用するには、塩を吸収させる過程で脆くなったり、吸収した塩が水溶液中で容易に溶出・拡散したりするような素材は適さない。予備実験の結果、図 4.1.1 に示した猫砂（球状の猫砂は「シリカゲルの猫砂」アイリスオーヤマ製、フレーク状の猫砂は「ザ・シリカ」常陸化工製）が最適であった。これらの猫砂はシリカゲル製で、ケイ酸ナトリウムを酸処理して球状またはフレーク状に成型したものである⁴⁻⁴⁾。



図 4.1.1. 猫のトイレ用砂（猫砂）（左側は球状，右側はフレーク状）

予備的な検討として、猫砂に硫酸銅(Ⅱ)や塩化鉄(Ⅲ)などの水溶液を吸収させたのち乾燥させ、ここに水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると、猫砂表面が対応する金属の水酸化物の色に変色した。この結果から、猫砂に吸収させた金属塩が溶出し、実験用試薬として使用できると判断した。

まず筆者は、猫砂を用いることで「試薬と経費の節減，実験廃棄物の少量化，危険が少なく事故防止に役立つ，省資源・省エネルギー，実験時間の短縮」というメリットをもつマイクロスケール実験の対象となる化学実験を調査した（本調査の詳細については「付録」を参照）。その中から、小・中学生を対象とする学校内外の啓発企画において実践されることの多い「ケミカルガーデン」の実験に着目し、上記の発想に基づく新規な化学実験教材の開発を目標に検討を行った。

ケミカルガーデンとは、ケイ酸ナトリウム水溶液（別名 水ガラス）中に入れた金属塩の結晶がチューブ状に成長して、色とりどりの美しい庭園のようになる現象のことである。この実験は、使う金属塩によって生成するチューブの色や形状が異なるため、見た目が大変美しく、デモンストレーション実験として古くから知られている。



図 4.1.2. ケミカルガーデン^{4,5)}

ケミカルガーデンの実験を行う時に、粉末の試薬を用いた場合には、試験管底面で塊状の結晶が生成し、チューブが長く成長しない（図 4.1.3）。美しいケミカルガーデンとなるチューブ状の塩を成長させるためには数 mm サイズの金属塩の小片を選んで投入する方法が一般的である。しかし適切な大きさの金属塩の結晶を得るためには、粉末の試薬をあらかじめ再結晶する必要がある、準備に時間がかかる点が指摘されている^{4,5)}。

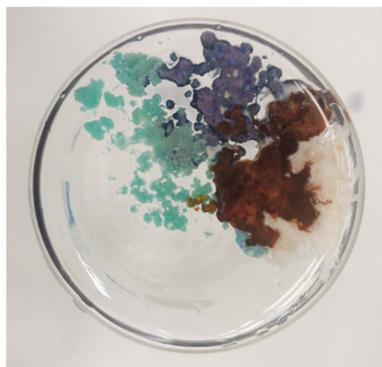


図 4.1.3. ビーカーを下から覗く（未反応の試薬が底面に付着している）

そこで筆者は、試験管中で行うケミカルガーデンの反応において、猫砂に金属塩水溶液をしみこませたものを結晶の代わりに利用することを検討した。詳細は以下に記すが、本法による反応は20分程度で終了し、ケイ酸塩のチューブも折れにくいため、試験管を手にとって観察することができる。また本章には、材料の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生・中学生対象の科学実験イベントでの実践結果をもとに、教材としての有用性を考察した結果を記す。

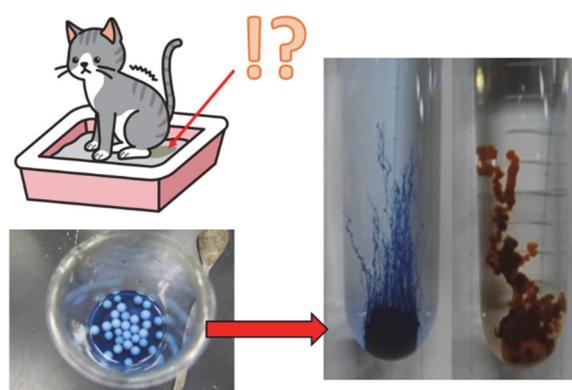
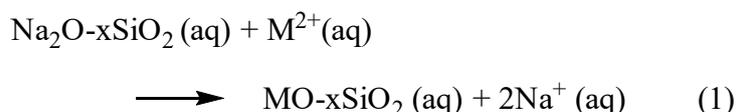


図 4.1.4. 実験のイメージ

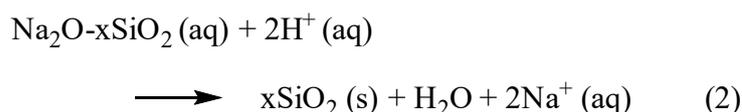
4.2. ケミカルガーデンの原理

ケミカルガーデンの現象は1646年に Johann Glauber が *Furni Novi Philosophici* (New Philosophical Furnaces) という名の科学の教科書で、“philosophical trees”として報告されたものが最初とされる^{4,5)}。ケミカルガーデンの研究はここ数十年で大きく進歩しており、材料科学、なかでもナノテクノロジーの分野への貢献が期待されている^{4,6)}。

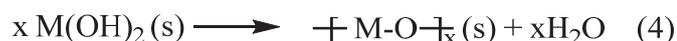
ケミカルガーデンの実験で生成するチューブの化学的組成は複雑である。金属塩の結晶をケイ酸ナトリウムの水溶液に入れると、まず、金属ケイ酸塩や水酸化物からなる薄い半透膜が結晶を覆う(式1)。



次に、金属ケイ酸塩や水酸化物はチューブの中で溶解し、加水分解によって水素イオンを放出し、水に不溶な二酸化ケイ素が生成する(式2)。



ケイ酸ナトリウム水溶液は塩基性であるため、水酸化物イオンを多く含む。上記の反応で生成する半透膜は水分子や水酸化物イオンを通過させるため、チューブの内部で金属の水酸化物沈殿の生成やそのポリマー化が進行し(式3, 4)、浸透圧の増加と半透膜の破壊をもたらす。



膜が破壊された後、同様のプロセスが再び進行することで、底の結晶がすべて反応するまでチューブが成長する。こうして成長したチューブは二層構造になっており、外側はケイ酸塩およびケイ酸や二酸化ケイ素が豊富な層で、内側は金属の酸化物が豊富な層で形成される⁴⁻⁷⁾。

生成したチューブは溶液から取り出すともろく、空气中で酸化されやすいが、その構造や組成については様々な研究がなされている。一例をあげると、Cartwright らは、Ca, Mn, Co, Ni の塩化物について、ケミカルガーデンの構造や組成について調査を行っている。たとえば、Ni の場合、EDX 分析の結果、チューブの外側は二酸化ケイ素が主成分であり、チューブ内側に生成した化合物の組成をニッケルのケイ酸塩と水酸化物の複合体である $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ と同定している^{4-8,9)}。また、Collins らは、銅(II)塩のケミカルガーデンの組成を分析し、チューブの外側ではアモルファス状の二酸化ケイ素が形成され、内側は $\text{Cu}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3$ の組成で表される難溶性の塩基性塩で覆われていることを確認している⁴⁻¹⁰⁾。

近年、再現性を高めるために、金属塩の結晶をケイ酸ナトリウム水溶液中にどのように供給するかの研究も行われている。結晶を使う代わりに、それをすりつぶした後ペレットに成型したものを使った実験⁴⁻¹¹⁾や、アガロースゲルビーズに金属塩水溶液を吸収させたものを結晶の代わりに用いる実験も報告されている⁴⁻¹²⁾。

さらに、ケイ酸ナトリウム水溶液に結晶を入れるのではなく、ケイ酸ナトリウム水溶液下部から金属塩水溶液を一定の流速で注入するという、新しいアイデアに基づいて、チューブの成長速度やその組成を分析した研究が報告されている。一例として Steinbock らは、ケイ酸ナトリウム水溶液に硫酸銅(II)水溶液を注入することで、結晶から成長させたケミカルガーデンとは異なる成長をすることを発見したほか、その組成を分析し、チューブは単純な二層構造ではなくより複雑な構造を持つと結論付けている⁴⁻¹³⁾。この注入法 (injection methods) を用いると、ケイ酸塩だけでなく、水に溶けにくい沈殿、例えば金属の水酸化物のみからなるチューブを合成することができる^{4-14,15)}。

4.3. 教材開発

4.3.1. 金属塩を吸収した猫砂の調製

ここでは条件検討の結果を踏まえ、水ガラス水溶液、金属塩水溶液を吸収させた猫砂の調製法、基本実験操作を述べるとともに、ケミカルガーデンの組成と構造を概観する。

【水ガラス水溶液の調製法】

本研究における実験で用いる水ガラス水溶液は、市販のケイ酸ナトリウム水溶液（密度 1.60–1.70 g/mL、重量比で 35–38%の SiO_2 と 17–19%の Na_2O とを含む）を希釈して調製したものである。

市販のケイ酸ナトリウム水溶液約 50 g を 300 mL ビーカーに入れ、ここに約 200 mL の水を加えたのち、ガラス棒でよく攪拌し、体積を 250 mL にすることで水ガラス水溶液を調製した。この水ガラス水溶液のモル濃度はケイ素を基準として（すなわち溶質が Na_2SiO_3 であると仮定して）およそ 1.5 mol/L である。

【実験に適した猫砂の物性】

また実験に用いた球状の猫砂（シリカゲルの猫砂 SGN-60, アイリスオーヤマ）は質量が 0.050 g から 0.15 g の幅のものであり、市販品をそのまま利用できる。一方、フレーク状の猫砂（ザ・シリカ, 常陸化工）の質量分布は 0.030 g から 0.10 g であり、美しいケミカルガーデンを得るには、質量 0.050 g 以上のものを選別して使用する必要がある。それより軽いものはピンセットでつまんだ際に碎ける恐れがあるので使用しない。なお、ここにあげた猫砂は代表的なものであり、同程度の質量の猫砂であれば他の製品も利用できる。

【金属塩水溶液を吸収させた猫砂の調整法】

また、金属塩の水溶液として、鉄(III)、コバルト(II)、マンガン(II)、銅(II)の各塩化物の飽和水溶液をそれぞれ 50 mL 用意した。この飽和水溶液の中に猫砂をそれぞれ 20 個入れ、1 時間静置した。その後、ピンセットを使って猫砂をろ紙の上に取り出し、常温で 1 時間静置して溶液を吸収させた。図 4.3.1 は金属塩水溶液を吸収させた猫砂の写真である。飽和水溶液は繰り返し使用でき、水溶液に浸した状態の猫砂は長期間保管できる。

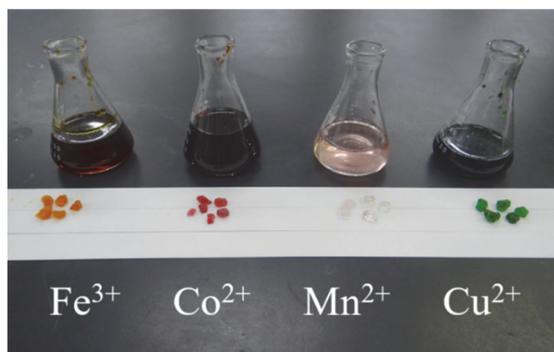


図 4.3.1. 金属塩をしみこませた猫砂

4.3.2. 実験方法と結果

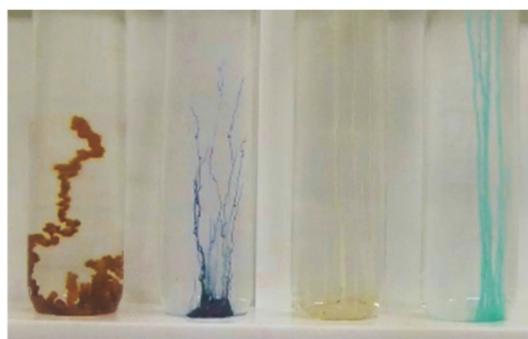
金属塩水溶液を吸収させた猫砂を水ガラス水溶液に入れ、ケミカルガーデンの成長を観察するための条件を検討した。

【基本実験操作】

4 本の試験管（直径 18 mm）にそれぞれ 15 mL の水ガラス水溶液を入れた。試験管のそれぞれに鉄(III)、コバルト(II)、マンガン(II)、銅(II)の各塩化物の飽和水溶液をしみこませた猫砂を 1 個ずつ入れた。約 5 分後よりケイ酸の金属塩からなるチューブが成長する現象が視覚的に観察できるようになり、図 4.3.2 のように、20 分ほどで水面に達した。デモンストレー

シヨン実験や生徒実験の際には、生徒に5分ごとにチューブの長さや形状を記録させる。

なお、安全のため、金属塩をしみこませた猫砂の調製と、水ガラス水溶液を試験管に分注する操作は指導者が事前に行う。また、実験の後試験管ごと回収し、廃液は適切に処理する。



Fe^{3+} Co^{2+} Mn^{2+} Cu^{2+}

図 4.3.2. ケミカルガーデンの成長

図 4.3.3 は、時間とケミカルガーデンの成長の関係を表したものである。また、表 4.3.1 はケミカルガーデンの色と形状をまとめたものである。

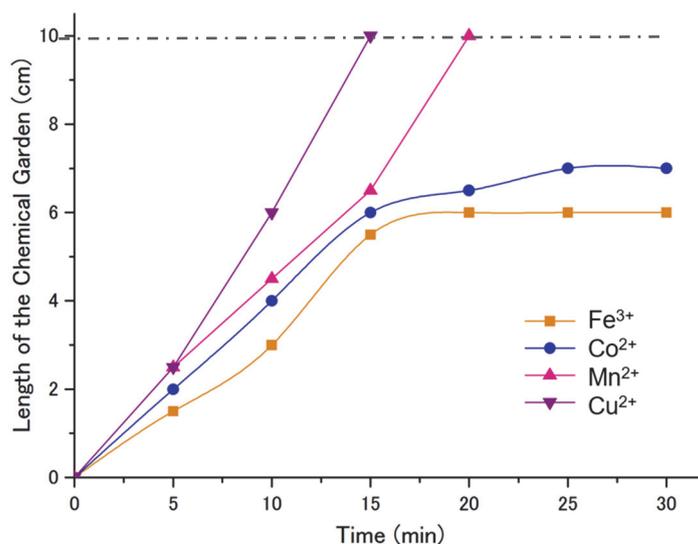


図 4.3.3. ケミカルガーデンの成長

(試験管の底部から液面までの長さは 10 cm である。)

表 4.3.1. ケミカルガーデンの色と形状

金属イオン	色	形状
Fe^{3+}	茶色	太いチューブが折れ曲がりながら成長する
Co^{2+}	紫色	細いチューブが多く生成する
Mn^{2+}	白色	細いチューブが多く生成する
Cu^{2+}	青色	太いチューブが数本生成する

4.3.3. ケミカルガーデンの表面構造

図 4.3.4 は、ケミカルガーデンで生成したチューブの電子顕微鏡写真である。猫砂から生成させたケミカルガーデンの視覚的構造は、結晶から生成させたケミカルガーデンの構造とほぼ同じであった（鉄(III)イオンでは参考文献 4-6, コバルト(II)イオンでは参考文献 4-8, マンガン(II)イオンでは参考文献 4-10, 銅(II)イオンでは参考文献 4-12）。

今回の実験で利用した猫砂は多孔質の材料であり、表面のシリカゲルのすき間（図 4.3.5）から金属塩水溶液がにじみ出すので、金属塩の結晶の表面全体から成長させる従来のケミカルガーデンと比べて、成長したチューブが細く美しい。また、チューブの根元は猫砂に強く固定されているので丈夫であり、試験管を手で持っても傾けても、チューブが折れることはないため、観察が容易である。

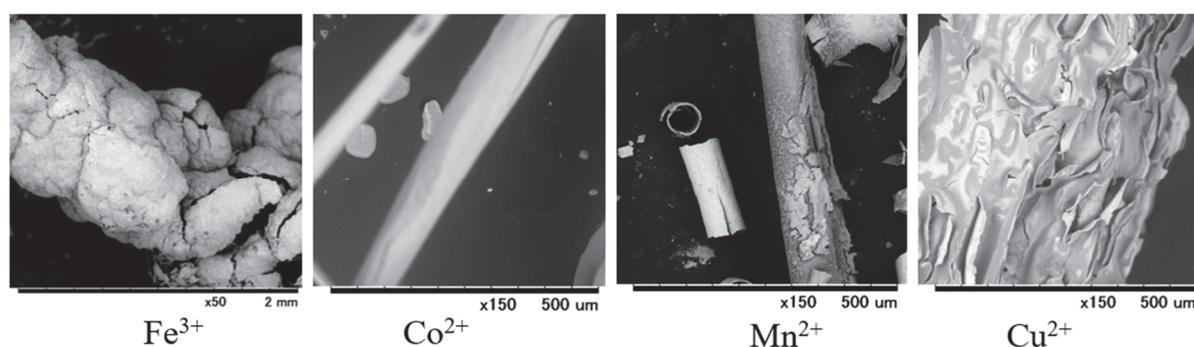


図 4.3.4. ケミカルガーデンの電子顕微鏡写真
 Fe^{3+} (50 倍), Co^{2+} (150 倍), Mn^{2+} (150 倍), Cu^{2+} (150 倍)

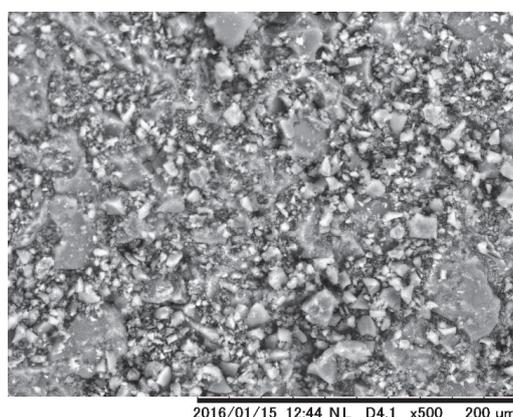


図 4.3.5. 猫砂表面の電子顕微鏡写真(500 倍)

ケミカルガーデンにおけるチューブの成長は水ガラス水溶液の濃度の影響を受ける。そこで、今回の実験で使用した水ガラス水溶液の濃度を 20%（ケイ素基準で 1.5 mol/L）とし、これを段階的に希釈した水溶液中でのチューブの成長を調査した。

図 4.3.6 は銅(II)イオンを含む猫砂を用いた場合の結果を表したもので、水ガラス水溶液に投入して 30 分後の様子であるなお市販のケイ酸ナトリウム水溶液の組成や密度はメーカーによって異なるので、チューブが成長しにくい場合は、水ガラス水溶液の濃度を高くすると

成長しやすくなる。ケミカルガーデンが成長しやすい条件の目安として、水ガラス水溶液の密度が 1.05~1.10 g/mL、水溶液中のケイ素のモル濃度で 0.6~1.6 mol/L とする研究報告がある^{4,5)}。実験結果より、5.0%wt の水ガラス水溶液を用いた場合は、溶液中のケイ酸イオン濃度が低いためチューブの成長が遅く、猫砂から溶出した塩は試験管底部で溶質と反応し、ケイ酸塩の結晶が析出すると推測される。また、濃度の高い 20%wt の水ガラス水溶液を用いた場合は、猫砂表面の細孔が難溶性のケイ酸塩で厚く被覆されるため、生成するチューブの本数は少なくなり、最初に生成したチューブのみが太く成長すると考えられる。

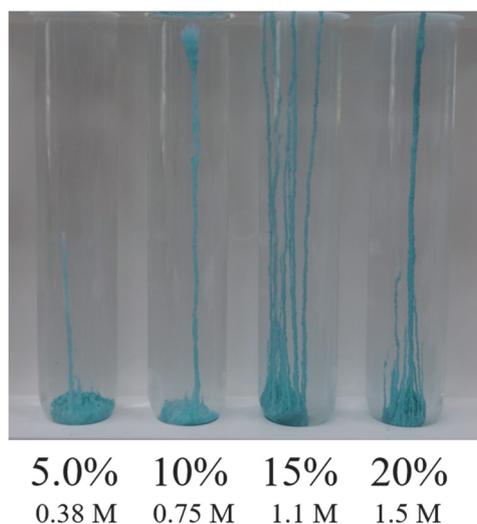


図 4.3.6. 濃度の異なる水ガラス水溶液中でのケミカルガーデン

今回の実験で使用した水ガラス水溶液の濃度を 20% (ケイ素基準で 1.5 mol/L) とし、それを基準とした濃度が示されている。

4.4. 猫砂によるケミカルガーデンを利用した実践

4.4.1. 小学生を対象とした実践

平成 20 年に告示された現行の学習指導要領では、理科の学習指導においては、「自然の事物・現象とのかかわり、科学的なかかわり、生活とのかかわりを重視することにより、自然を愛する心情を育て、実感を伴った理解を図り、科学的な見方や考え方をもちつことができるようにする」(小学校) ことが期待されている。

小学校で学習する自然界で生成するパターン(模様)の観察対象としては、水溶液をスライドガラスに滴下し、それを加熱した後に残る結晶の観察(第 5 学年)、地層の観察(第 6 学年)などがあげられる。ケミカルガーデンの実験は、短時間で結果を観察することができ、視覚的に美しいため、興味や関心を喚起するという観点から効果的な教材である。そこで、小学生を対象に、自然界に生じるパターン(模様)の紹介とケミカルガーデンの実験を行い、どのような感想を抱くかを調査した。

実践の場として、2015 年 7 月 26・27 日に科学技術館(東京都)で行われた「科学の祭典全国大会」というイベントで実験ブースを開設した。このイベントは、公益財団法人日本科

学技術振興財団・科学技術館が毎年 7 月に主催しているもので、当該年度は、小学生とその保護者を中心に約 13,000 人が参加した。

実験ブースのタイトルは「ケミカルガーデンの実験」とした。各回 3 組（児童・保護者）を定員とし、約 15 分の講座を計 16 回開講した。実験教室の概要を表 4.4.1 に示す。

表 4.4.1. 実験教室の概要

時間	内容
導入 (1分)	あいさつと自己紹介 保護眼鏡の着用
実験 (2分)	水ガラス水溶液の入った試験管と金属塩水溶液に浸した猫砂を配布する。 猫砂を試験管にピンセットに入れてもらう。
解説① (7分)	ケミカルガーデンが成長するのを待つ間に、指導役の生徒が自然界に生じるパターン（模様）の紹介（クイズ形式）を行う。
観察 (2分)	ケミカルガーデンの様子を観察してもらう。（指導役の生徒は児童と会話しながら、チューブの形状などについての発言をメモする。）
まとめ (3分)	猫砂の中の成分と水溶液が反応することに簡単に触れる。金属樹やリーゼガングリングを見せ、化学反応によって様々な模様ができることを紹介する。
(1分)	感想の聴取

児童 3 人を実験台に向かわせ、講師があいさつをしている間に、指導役の生徒（筆者勤務校の高校 2 年生 3 名）が水ガラス水溶液の入った試験管立てを配布した。児童達は、実験の待ち時間に、生徒が出題するクイズや解説を受けながら、適宜ケミカルガーデンの観察を行った。また、別の指導役の生徒 1 名が児童の発言をメモした。図 4.4.1 は感想聴取用のシート、図 4.4.2 は当日の実験教室の様子である。

おおよその年齢	<input type="checkbox"/> 低学年 <input type="checkbox"/> 中学年 <input type="checkbox"/> 高学年
解説の水準	<input type="checkbox"/> 易しめ <input type="checkbox"/> ふつう
ケミカルガーデンのことをこう思ったという感想など	
頂いた質問 会話内容など	
全体を通しての感想	<input type="checkbox"/> とても面白い <input type="checkbox"/> 面白い <input type="checkbox"/> ふつう <input type="checkbox"/> 自分にはまだむずかしい

図 4.4.1. 感想聴取用のシート

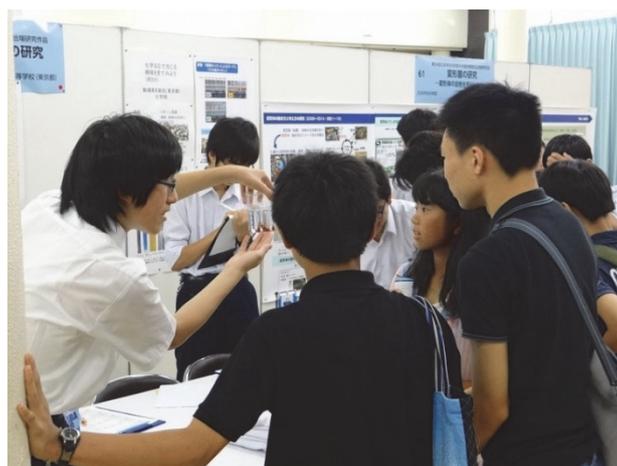


図 4.4.2. 実験教室の様子

4.4.2. 児童の感想の分析

本実験教室に参加した児童 46 名の回答した内容を分析し、小学生が上下運動のどこに注目し、どう解釈したかについての調査を行った。調査結果を表 4.4.2 に示す。

表 4.4.2. 参加児童の感想

学年と人数 感想	低学年	中学年	高学年	合計 (人)	学年間の頻度分布差
	とても面白い	8	16	22	
面白い	4	8	12	24	$\chi^2=0.593, ns$
ふつう	2	6	6	14	$\chi^2=0.287, ns$
まだ自分にはむずかしい	1	2	4	7	$\chi^2=0.287, ns$
まだ自分にはむずかしい	1	0	0	1	—

参加した児童による情意面での評価は良好であり、学年による有意差は見られなかった。このことから、ケミカルガーデンの実験が、児童の興味や関心を喚起するという点で効果的であると考えられる。講座終了時の感想には、「きれい・すごい」、「糸みたい・毛が伸びているみたい」、「さわってみたい」、「家でもやってみたい」などの意見があり、ケミカルガーデンや関連するパターン現象に高い関心をもったことが伺える。また保護者からは「どんな原理で起きているかもっと知りたい」、「(児童の) 夏休みの自由研究の題材に使える」、「高校生が一生懸命相手をしてくれてよかった」などの感想が寄せられた。

本実験教室では、概要の紹介、実験と観察を含めて約 15 分と短い時間であったため、児童がどのような印象を抱くかに焦点を絞って展開した。小林は「青少年のための科学の祭典」の運営に携わる理科教員に対して行った調査で、「学校教育とは独立させた、原体験をはじめとするさまざまな科学に対する体験を拡大する場」としての重要性を評価しており⁴⁻¹⁶⁾、猫砂を用いたケミカルガーデンの実験は、科学実験イベントで容易かつ効果的に活用できると考えられる。

5. おわりに

小学校・中学校の理科や高等学校の化学では、金属塩の再結晶や金属のイオン化傾向の違いによる金属樹の生成が、反応の仕組みを理解しやすく、美しいパターンが形成される実験として人気がある。ケミカルガーデンの反応の仕組みは複雑なため、それを生徒が理解することは困難であるが、短時間で動きのある変化が観察できるため興味や関心を喚起するという観点から効果的な実験教材である。

この実験を通じて、小学生や中学生はチューブの成長の観察を楽しみながら、実験の基本的な技術に慣れ親しむことができる。また、高校生であれば、塩の溶解性の違いや、半透膜と浸透圧など、実験の原理に迫るような発展的な内容を学ぶことができる。この実験にかかる時間はおよそ 20 分である。金属塩の結晶でなく猫砂を使うことで、指導者の準備の手間を軽減させるほか、「リスクの低減」と「廃棄物をできるだけ出さない」ことを目指すグリーンケミストリーの視点からも優れている。

ケミカルガーデンの実験を含む授業プランを作成・実践し、チューブの形状をどう表現するか（小学校・中学校）、この現象をどう理解するか（高等学校）を調査することが今後の課題として挙げられる。

終章 本研究の成果

1. 固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材のメリット

本研究では、安全で環境負荷が少ない触媒や試薬を用いる化学実験を通じて、化学教育の分野から持続発展教育（持続可能な開発のための教育）の視点に立つ教材開発を行った。化学教育において観察や実験などの活動は、興味・関心を高め、探究する能力を育成する上で必要不可欠である。実験には必ず危険が伴うので、安全に実験を行わせるための指導は、理科教育に欠かせないものである。また、中学校理科（化学分野）や高等学校化学の授業で行われる実験はそれぞれの単元を代表する実験を中心に構成されているが、近年の化学知識の発展を取り入れて、安全で環境負荷が少ないものに転換していく必要がある。

そのための有力な方法とされる実験のマイクロスケール化では、用いる試薬の量を少なくして資源の節約をはかるだけでなく、その処理にかかる手間や時間を節約することができるため、業務が多岐にわたる現職の理科教員にとってのメリットとなる。さらに、従来は反応系に分散させていた触媒や試薬を固定化することができれば、化学反応が穏やかに進行し、実験時の安全性が向上することが期待される。

2. 研究の成果

本研究では「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」に関する研究を行い、実験のマイクロスケール化についても検討した（図1）。

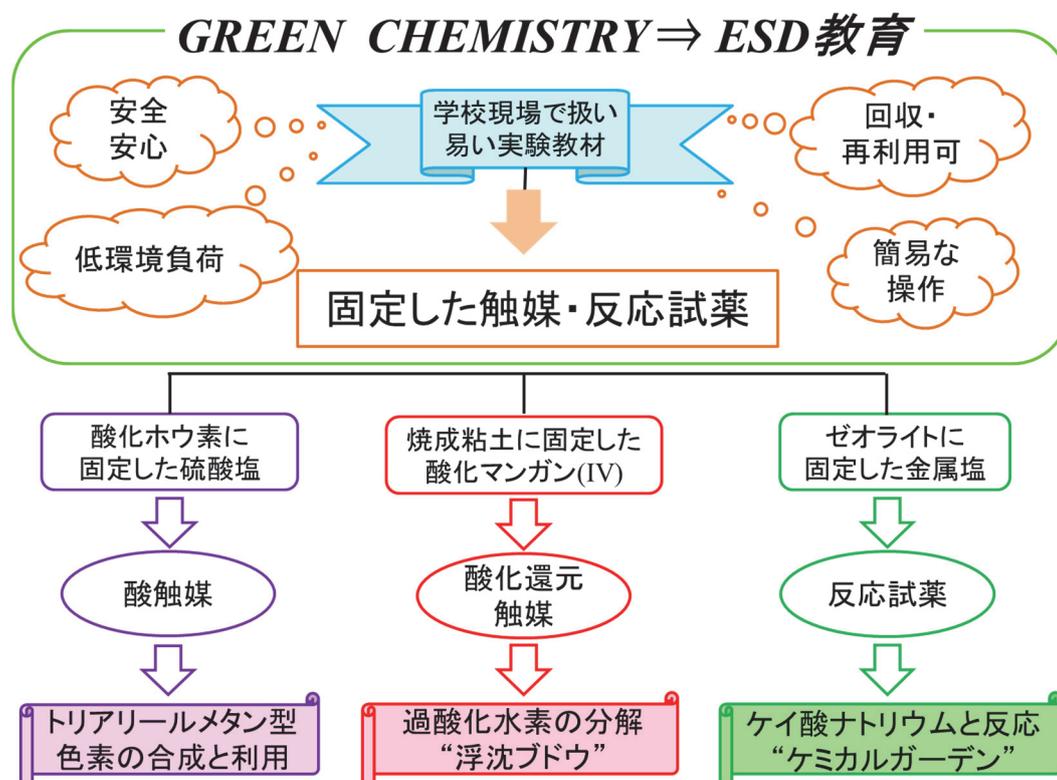


図1 「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」の位置づけ

まず、固体酸触媒を用いて有機化合物を合成するとともに、その化合物を別の化学反応において活用する実験教材を開発した。具体的にはトリアリールメタン型の色素の合成を検討し、これを化学発光に利用する実験教材を検討した（第2章）。続いて、過酸化水素水の分解に伴って発生する酸素の浮力を利用し、溶媒中の固体触媒の運動を観察する教材を開発した（第3章）。さらに、多孔性材料からの無機塩の浸出を利用した、児童・生徒が安全に実験できるケミカルガーデンの実験教材を開発した（第4章）。これらの実験で使用する固定した触媒・試薬は、高等学校の授業や課外活動の中で生徒が自作できる。このことは、安全で環境負荷が少ないマイクロスケール化学実験のメリットを生徒に実感させることができ、持続発展教育の点からも意義があると考えられる。なお実験教材の開発に先立ち、授業中に行われる化学実験および課題研究等で行われる化学分野の研究課題を調査し、触媒・試薬を固定化することで、より簡便・安全に行えるようになる実験を探索した（付録）。

以下に、本研究の成果の概要を述べる。

●酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成（第2章）

フェノールフタレインのようなトリアリールメタン型色素の合成は、酸触媒として濃硫酸を用いるため、教育現場では回避される傾向にあったが、筆者は酸化ホウ素系固体酸触媒を用いることで温和に合成する方法を見出した。フェノールフタレイン、フルオレセイン、ローダミンBについて、反応時の試薬の量的関係、反応温度、反応時間を検討し、最適な反応条件を求めた（図2）。また中等教育への応用として、合成した色素を呈色反応や発光反応で活用する実験教材化についても検討した。

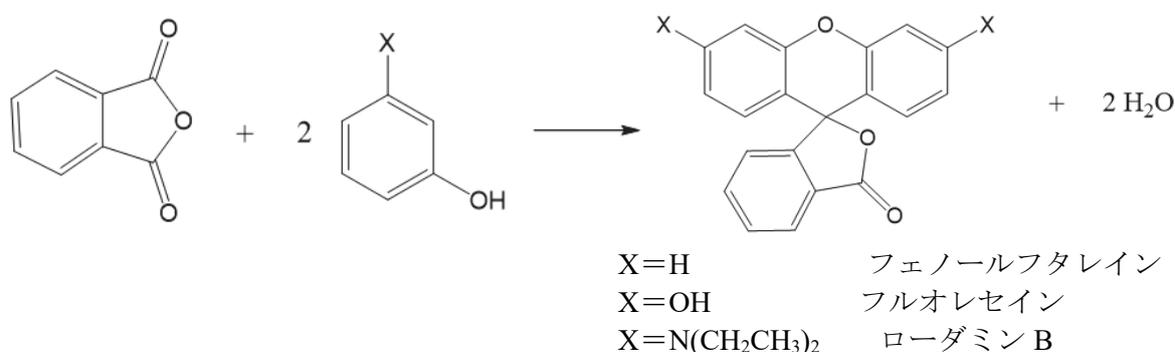


図2 トリアリールメタン型色素の合成反応

●酸化マンガン(IV)を固定化した陶土の調製とそれを利用した実践（第3章）

酸化マンガン(IV)を固定化したブロックを調製し、これを過酸化水素水に入れると、水上置換することなく反応容器中で酸素の性質を確認できるだけでなく、過酸化水素水中でのブロックの上下運動を観察できる。陶土と触媒の混合比、焼成温度、繰り返し使用した場合の上下運動の回数と酸素発生量を検討し、最適な調製条件を求めた。触媒の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生対象の実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した。

●金属塩水溶液を吸収した多孔性材料を用いたケミカルガーデン（第4章）

ケミカルガーデンとは、ケイ酸ナトリウム水溶液（別名 水ガラス）中に入れた色とりどりの金属塩の結晶が成長して、庭園のようになる現象のことである。今回筆者は、多孔性材料に金属塩水溶液をしみこませたものを、結晶の代わりに利用することを検討した。実験の結果、容易に入手できるシリカゲル性の猫のトイレ用砂（cat litter）が素材として最適であることを見出した。材料の調製方法と物性のほか、これを活用した小学生・中学生対象の科学実験イベントでの実践結果をもとに、教材としての有用性を見出した。

3. 今後の課題

触媒や試薬の固定化は、資源の節約、実験室環境の保全と共に、安全で行いやすい化学実験につながるとともに、化学教育の分野における持続発展教育を行う上でも重要な視点であると考えられる。また環境問題やエネルギー問題といった地球規模での課題と関連させ、人間が自然と調和しながら持続可能な社会を構築することを意識させる教材として位置付けることも可能である。今回筆者が検討した実験以外にも、中学校理科（化学分野）や高等学校化学の授業で行われる実験は数多く存在する。これらの実験についても引き続き分析を行い、上記の視点に立脚した教材開発に取り組んでいきたい。

参考文献

第1章

- 1-1) 御園生誠, 村橋俊一編, グリーンケミストリー・持続的社会的のための化学, 講談社, **2001**.
- 1-2) P. T. Anastas, J. C. Warner, in *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford, **1998**.
(邦訳: 渡辺正, 北島昌夫, グリーンケミストリー, 丸善, **1999**.)
- 1-3) 教育振興基本計画(平成20年7月1日閣議決定)及び第2期教育振興基本計画(平成25年6月14日閣議決定)
- 1-4) K. M. Jegstad, A. T. Sinnes, *Int. J. Sci. Educ.* **2015**, *37*, 655.
- 1-5) V. L. Lechtanski, in *Inquiry-Based Experiments in Chemistry*, American Chemical Society Publication, **2000**.
- 1-6) 荻野和子, 化学と教育 **2001**, *49*, 110.
- 1-7) 文部科学省, 高等学校学習指導要領解説理数編, 大日本図書, **2009**.
- 1-8) 文部科学省, 中学校学習指導要領解説理科編, 大日本図書, **2009**.
- 1-9) 鈴木仁美, 化学実験の事故事例・事故防止ハンドブック, 丸善出版, **2014**.
- 1-10) 田村昌三, 化学実験における事故例と安全, オーム社, **2013**.
- 1-11) 中島哲人, アンモニアを使わない安全な銀鏡反応, 平成24年度東レ理科教育賞作品集, **2012**, 35.
- 1-12) Benzene, International Chemical Safety Cards (ICSC)
<https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0015.html> (2017年11月現在)
- 1-13) K. L. Williamson, K. M. Masters, in *Macroscale and Microscale Organic Experiments. 6th Edition*, Brooks/Cole Pub Co., **2010**, p.525.
- 1-14) 菊池英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英, 新版 新しい触媒化学, 三共出版, **2017**.
- 1-15) 内藤周弐, 化学の要点シリーズ22 固体触媒, 日本化学会 編, 共立出版, **2017**.
- 1-16) 山内薫ほか22名, 高等学校 改訂化学, 第一学習社, **2017**, p.134.
- 1-17) 井上正之, 化学と教育 **2009**, *57*, 376.
- 1-18) 辰巳敬ほか16名, 改訂版 化学, 数研出版, **2017**, p.148.
- 1-19) 齋藤烈・藤嶋昭ほか19名, 化学 改訂版, 啓林館, **2017**, p.130.
- 1-20) 竹内敬人ほか17名, 化学, 東京書籍, **2017**, p.138.
- 1-21) 木下實・大野公一ほか18名, 化学 新訂版, 実教出版, **2017**, p.124.
- 1-22) 西澤詠子, 化学と教育 **2014**, *62*, 76.
- 1-23) 日本化学会近畿支部(編), もっと化学を楽しくする5分間, 化学同人, **2003**, p.68.
- 1-24) 松橋博美, 化学と教育 **2013**, *61*, 16.
- 1-25) 佐藤美子, 芝原寛泰, 科学教育研究 **2014**, *38*, 168.
- 1-26) R. O. Ragsdale, J. C. Vanderhooft and A. P. Zipp, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 215.
- 1-27) W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424.
- 1-28) 丹伊田敏, 化学と教育 **1992**, *40*, 55.

1-29) D. B. Phillips, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 453.

第2章

2-1) 西澤詠子, 化学と教育 **2014**, *62*, 76.

2-2) H.Zollinger, in *Color Chemistry. 3rd Edition*, Wiley-VCH., **2003**, 105.

2-3) J. V. McCullagh, K. A. Daggett, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1799.

2-4) 若林文高, 科学研究費補助金研究成果報告書, **2009**, 1961016.

2-5) 井上正之, 化学と教育 **1993**, *41*, 832.

2-6) 辰巳敬, 機能材料 **2000**, *20(1)*, 16.

2-7) 原亨和, 「原「エコ固体酸触媒」プロジェクト」, 神奈川科学技術アカデミー研究概要集
https://www.newkast.or.jp/innovation/pdf/seika_21_Hara.pdf (2017年11月現在)
https://www.newkast.or.jp/innovation/pdf/seika_20_Hara.pdf (2017年11月現在)

2-8) 井上正之, 化学と教育 **1991**, *39*, 461.

2-9) 井上正之, 基礎化学教育 **1994**, *2*, 4.

2-10) 番場歩, 濃硫酸を用いないエステル合成, 2009年度東京理科大学卒業研究論文集(第3期生) 井上研究室, **2010**.

2-11) 井上正之, 化学と教育 **1993**, *41*, 832.

2-12) 広瀬純, 井上正之, 化学と教育 **2012**, *60*, 80.

2-13) 井上正之, 化学と教育 **1998**, *46*, 735.

2-14) 浦公佑, 「ホウ酸シリカゲル」を用いたアルコールの脱水, 2014年度東京理科大学大学院修了研究論文集(第8期生) 井上研究室, **2015**.

2-15) 井上正之, 中等教育における化学実験教材の開発, 2006年度広島大学大学院教育学研究科博士論文, **2006**.

2-16) M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2410.

2-17) 今井弘, 笠城彰夫, 日本化学雑誌 **1962**, *11*, 48.

2-18) 鈴木政雄, 神戸邦夫, 浅部喜博, 滝谷昭司, 分析化学 **1978**, *27*, 525.

2-19) 笹木友華, ホウ酸シリカゲルを用いた色素の合成, 2011年度東京理科大学卒業研究論文集(第5期生) 井上研究室, **2012**.

2-20) 大場茂, 向井知大, 慶應義塾大学日吉紀要・自然科学 **2010**, *48*, 31.

2-21) 例えば竹内敬人ほか17名, 高等学校化学, 東京書籍, **2017**, p.102. など.

第3章

3-1) 井口尚之, 問題解決の学習, 現代理科教育学大系3, 東洋館出版社, **1980**.

3-2) 小林学, 探究学習, 新しい理科指導法の創造06, 学習研究社, **1997**.

3-3) 佐藤美子, 芝原寛泰, 科学教育研究 **2014**, *38*, 168.

3-4) 板倉聖宣, 亀井理, 原子の化学・宇宙をつくるものアトム, 国土社, **1991**.

3-5) 池本勲, 齊藤幸一, 親子でトライ! わが家でできる化学実験, 丸善, **2004**.

3-6) R. A. Huber, C. J. Moore, *School Science and Mathematics*. **2001**, *101*, 32.

3-7) M. W. Rophael, N. S. Petro, *J. Power. Sources*. **1988**, *22*, 149.

- 3-8) S. B. Kanungo, K. M. Parida, B. R. Sant, *Erectrochim. Acta.* **1981**, 26, 1157.
- 3-9) 野田亮一郎, 化学教育 **1967**, 15, 145.
- 3-10) 鑄木信一, 化学教育 **1968**, 16, 217.
- 3-11) 黒河正幸, 加賀理夫, 化学と教育 **1998**, 46, 164.
- 3-12) 大原一眞, 京野勝, 遠藤知克, 神奈川県教育センター研究収録, **1988**, pp.109-114.
- 3-13) 霜田光一, 物理教育 **2007**, 55, 1.
- 3-14) 田中和哉, 伴貴彦, 塩井章久, 化学と教育 **2011**, 59, 12.
- 3-15) W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13424.
- 3-16) 仁宮章夫, 科学教育研究 **2013**, 37, 208.
- 3-17) 松岡雅忠, 化学と教育 **2009**, 57, 198.
- 3-18) 松岡雅忠, 化学と教育 **2015**, 63, 240.
- 3-19) 五島政一, 小林辰至, 理科教育学研究 **2009**, 50, 39.
- 3-20) 山口真人, 田中保樹, 小林辰至, 理科教育学研究 **2015**, 55, 437.

第4章

- 4-1) 芝原寛泰, 佐藤美子, マイクロスケール実験, オーム社, **2011**.
- 4-2) 井上正之, 化学と教育 **2017**, 65, 276.
- 4-3) T. Celestino, T. Marchetti, *J. Chem. Educ.* **2015**, 92, 1359.
- 4-4) 日本無機薬品協会ホワイトカーボン部会, シリカゲル(非晶質二酸化珪素)について
<http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g81225d07j.pdf>
 (2017年11月アクセス)
- 4-5) L. M. Barge, S. S. S. Cardoso, J. H. E. Cartwright, G. J. T. Cooper, L. Cronin, A. De Wit, I. J. Doloboff, B. Escibano, R. E. Goldstein, F. Haudin, D. E. H. Jones, A. L. Mackay, J. Maselko, J. J. Pagano, J. Pantaleone, M. J. Russell, C. I. Sainz-Díaz, O. Steinbock, D. A. Stone, Y. Tanimoto, N. L. Thomas, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8652.
- 4-6) O. Steinbock, J. H. E. Cartwright, L. M. Barge, *Physics Today*. **2016**, 69, 44.
- 4-7) D. Balköse, F. Özkan, U. Köktürk, S. Ulutan, S. Ülkü, G. Nişli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2002**, 23, 253.
- 4-8) J. H. E. Cartwright, J. M. García-Ruiz, M. L. Novella, F. Otálora, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 256, 351.
- 4-9) J. H. E. Cartwright, B. Escibano, C. I. Sainz-Díaz, *Langmuir*. **2011**, 27, 3286.
- 4-10) C. Collins, W. Zhou, J. A. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 145.
- 4-11) V. Kaminker, J. Maselko, J. Pantaleone, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 244901.
- 4-12) R. Makki, M. Al-Humiari, S. Dutta, O. Steinbock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8752.
- 4-13) R. Makki, L. Roszol, J. J. Pagano, O. Steinbock, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2012**, 370, 2848.
- 4-14) B. C. Batista, O. Steinbock, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12962.
- 4-15) D. A. Stone, B. Lewellyn, J. C. Baygents, R. E. Goldstein, *Langmuir*. **2005**, 21, 10916.
- 4-16) 小林辰至, 日本科学教育学会年会, **2001**, 論文集, p.19.

謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導と激励を賜りました東京理科大学大学院科学教育研究科 井上正之教授に心から感謝の意を表します。井上正之教授には、日々の研究指導だけでなく、時には深夜にもかかわらず添削等に丁寧に対応して頂きました。在学中のご指導に心より感謝申し上げます。

また、小川正賢教授には、海外文献のレビューや教育実践データの統計分析を通じて、多くのご指導を賜りました。太田尚孝教授には、研究成果をまとめるにあたり、本質的な部分についての確なご指導を賜りました。博士論文の執筆に際しては、伊藤稔教授、渡辺正教授のご指導を賜り、一貫性のある内容にまとめることができました。副査の先生方に心より感謝申し上げます。

井上研究室の皆様にも本当にお世話になりました。二十歳近く年齢は離れていますが、研究室の一員として快く受け入れて頂きました。週に一日の研究室生活は、学生時代に戻ったような気持ちになり新鮮でした。固体酸触媒を用いたトリアリールメタン型色素の合成（第2章）は、大田友華さんとの共同研究の成果です。前田敏和さんとは、同じ現職教員としていろいろな議論をさせて頂きました。また、太田研究室の佐藤陽子さんからは、多くのアドバイスを頂きました。皆様に感謝の意を表したいと思います。

児童・生徒対象の実践の機会を作ってくくださった、株式会社リバネス「理科の王国」実行委員会、および、公益財団法人日本科学技術振興財団「青少年のための科学の祭典全国大会」実行委員会の皆様にお礼申し上げます。

駒場東邦中学高等学校化学科の皆様には、在職のまま研究活動を進めるにあたり、ご理解ご協力を頂きました。三年間の経験を現場に還元するとともに、引き続き教材研究を進めていく所存です。

なお、本研究の一部は公益財団法人中谷電子計測技術振興財団、国立研究開発法人科学技術振興機構の支援を受けて実施されました。

平成 29 年 11 月 7 日

松岡 雅忠

付録1 中学・高等学校の理科系部活動における探究活動のテーマ分析

1. はじめに

1.1. 調査の動機

中学校や高等学校で行われる実験は、学習活動と関連させながら、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・解釈など、具体的な場面でこれらの方法を用い探究させることを目的とする。実験には必ず危険が伴うので、安全に実験を行わせるための指導は、理科教育に欠かせないものである。中学校理科（化学分野）や高等学校化学の授業で行われる実験はそれぞれの単元を代表する古典的な実験を中心に構成されているが、近年の化学知識の発展を取り入れて、安全で環境負荷が少ないものに転換していく必要がある。

一方で自由研究や課題研究、課外活動としての理科系部活動のように、生徒自らが課題を設定し、個人又はグループで研究を行い、報告書にまとめ発表することも、科学的に探究する能力と態度を育てる上で重要である。このような研究では、生徒の関心、学校の設備や地域の実態などを踏まえて課題を設定するが、各分野の研究課題は多岐にわたる。近年では課題を設定するうえで参考になる様々な実験書が存在するが、特に化学分野では授業中の実験で扱うことの少ない試薬や反応を利用することが多いため、試薬の分量や実験の方法を改善することで、指導者と生徒が共に安心して行える化学実験への転換を図ることが重要である。

筆者は、博士後期課程において「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」というテーマでの研究を行った。研究に取り掛かるにあたり、授業中に行われる化学実験および自由研究や課題研究等で行われる化学分野の研究課題を調査し、触媒・試薬を固定化することで、より簡便・安全に行えるようになる実験を探索した。ここでは、自由研究や課題研究、理科系部活動についての調査結果を報告する。

1.2. 中学校や高等学校における自由研究・課題研究、理科系部活動の位置づけ

理科の自由研究は、理科教育の中で長く取り組まれており、夏休みの宿題として多くの小・中学生が体験している。(独)科学技術振興機構の調査では、77%の児童・生徒が「(小学校・中学校で)理科の自由研究をしたことがある」と回答している^{1,2)}。児童・生徒は、日常生活で関心を持ったことに対して課題を設定し、レポートや作品を製作・提出している。

自由研究の実施状況や事前・事後指導の方法については、伝統的に理科の自由研究が盛んな地域の中学校での事例が報告されている。たとえば、新城らは自由研究を全員に課している中学校を例に、「授業の各段階で、指導内容と関連のある自由研究の、実験・観察・観測等の過程や結果を生徒自身に発表させ、教師が補足説明を行う」指導方法の有用性を指摘している³⁾。また、杉尾は中学校の理科教員を対象にした意識調査を行い、自由研究の大切さ（問題解決能力の育成、家庭での話題になるなど）を多くの教員が認めている一方で、時間的な制約等から必ずしも十分な指導が行えない現状があること、博物館など外部機関との連携、学校と家庭が協力した取り組みを期待する声が上がったことを報告している⁴⁾。また安藤は、全ての中学校で自由研究が行われている川崎市の理科作品展に出展された作品の分類を行い、自由研究を単に夏休みの宿題として終わらせるのではなく、1学期の段階から指導・援助を

行い、「科学コンテストを自由研究の延長として利用する学習モデル」を提案している^{5~7)}。安藤は教員対象のアンケート結果から、自由研究によって生徒に身につくと考えられる態度（自然事象への興味や関心、知的好奇心など）について教員がおおむね肯定的であると分析している。一方、他県の中学校生徒を対象にアンケート調査を行ったところ、自由研究に費やした時間が4時間未満の生徒が全体の約半数に及ぶこと、および、自由研究に対する肯定的な意識がみられたが、「楽しさ」、「役立ち度」における肯定的な回答率が他の項目に比べて有意に低く、指導のいかんによっては、自由研究が半ば義務的な活動と捉えられる恐れがあることを指摘している。これらの調査結果を踏まえ、大山は、中学1年次の1学期の授業で自由研究の事前指導（与えられた課題の中から班で1つを選び2時間の「測定を伴う」実験を行わせる）を行うことで、夏休みの後に提出される自由研究レポートで定量的な考察をする生徒が大幅に増加し、理科の学習意欲の向上につながったことを報告している⁸⁾。

高等学校における課題研究の実践例としてはスーパーサイエンスハイスクール（SSH）事業の一環としての活動が知られている。SSH事業における課題研究は、「科学に関する課題を設定し、観察・実験等を通じた研究において、大学・企業等の支援を受けながら、主体的・協働的に実施」する点が特徴的である⁹⁾。このほか、理数・工業・農業・水産の専門学科でも「課題研究」の科目が設定されており、「自ら設定した（専門学科に関する）課題について、その解決を目指して学習させる」ことを目標に、学校や地域の特色を生かした研究が実施されている。しかしこれらの場合を除き、高等学校では授業以外の自由研究や探究活動を行う機会は限られているのが実情であろう。（独）国立青少年教育振興機構による調査では、「学校の授業以外に自分で観察や実験を行い、結果をレポートや論文などにまとめたことがある」高校生の割合は5%を下回っている¹⁰⁾。

ところで、中学校や高等学校の理科系部活動（ここでは、放課後や長期休業日に行われる、授業の一環ではない課外活動を指す）は多くの学校に存在し、文化祭や地域のイベントなどでの実験デモンストレーションだけでなく、テーマを設定した継続的な探究活動などが実践されており、科学好きな生徒を育てる場として、また、数年という長いスパンでの課題研究を体験できる場として重要である。部活動の成果を、全国的な論文コンクールである日本学生科学賞（読売新聞社主催）やジャパン・サイエンス・アンド・エンジニアリング・チャレンジ（JSEC、朝日新聞社主催）に応募し、全国審査で入選・入賞する作品も多い。木村は、愛知県の中学校理科研究発表会を例に、研究テーマを設定する際に生徒にアドバイスを与えることが目的意識の向上につながることや、指導者間の研修によりノウハウを共有することの重要性を指摘している¹¹⁾。このように、中学・高等学校の理科系部活動の指導者にとって、生徒達がどのような研究テーマを選んで探究活動を行っているかの情報は有益であると考えられる。

SSHや専門学科における課題研究では、その研究テーマによっては、特殊な実験装置が必要となるため、中学・高等学校で実施することが困難であるものが含まれる。また、全国的な論文コンクールの入選作品は完成されたものであり、探究活動のスタートラインに立つ生徒の目標とはなるが、自分たちの研究テーマとして選択するにはハードルが高い。

今回筆者は、SSH や専門学科での課題研究の成果の発表の場とはなっていない、東京都の私立中学・高等学校の理科系部活動に所属する生徒が主に参加する「生徒理科研究発表会」に注目した。

2. 調査の目的と方法

本論では、55 年間の「生徒理科研究発表会」の内容の中の、特に化学分野の研究テーマについて分析し、中学・高等学校における理科（化学）系部活動の指導の基礎資料を作成する。

2.1. 研究発表会の概要

東京私立中学高等学校協会文化部が主催する「生徒理科研究発表会」は、昭和 36 年度（1961 年度）にスタートして以来、平成 27 年度（2015 年度）で第 55 回を迎える。本発表会の発起人である多田元一（当時・東海大学高輪台高等学校長）は、第 15 回記念誌（1976）に以下のように回想している¹²⁾。

「昭和 32 年 1 月 1 日の読売新聞の第 1 面に新しい事業として『日本学生科学賞』の創設が公にされた。中・高校の生徒が行った地道な理科に関する研究が、堰を切ったように全国から寄せられた。誠に偉観であった。（中略）都内には私立の中・高校は数多い。これらの学校で理科に関する研究も多々あるが、生徒の研究に関する発表の機会は皆無に近い。これをそのままにするのではなく公開の機会を作るべきである。（中略）協会内に次第に雰囲気醸成し、そして待望の幕は切って落とされた。」

本発表会は中学校の部、高等学校の部からなり、それぞれ物理・化学・生物・地学のうちから分野を選択して研究発表を行う。なお、理科系部活動では、工作、情報（ロボット、コンピュータの活用など）や数理科学などの多様な研究テーマが存在するが、発表会への応募に際しては、上記 4 分野から選択することとなっている。口頭発表は各校とも中学・高等学校それぞれ 1 件に限られるが、誌上発表の件数に制限はなく、都内の私立中学・高等学校の理科系部活動の生徒にとっての目標となっている。なお、審査はなく、発表者全員に賞状が与えられる。

この発表会は毎年 2 月に行われているため、一学期からスタートさせた探究活動の成果を発表するタイミングとして適している（複数年にわたる研究も存在する）ほか、公立の中学校では高校受験期に当たる中学 3 年生でも発表することができる。長期間にわたる探究活動の成果を、発表件数の制限なく報告できることは、分析する上でのメリットでもある。図 2.1.1 は、発表会の参加校の推移を表したグラフである。中高一貫校および、中学校を併設している高等学校では、中・高を別とせず 1 校としている。これは、中高一貫校などでは、一つの部活動の中で高校生が中学生と活動を行う場合が多いためである。本発表会への参加校は近年増加傾向にあるが、ここ 30 年間は常連ともいえる 20~30 校で推移している。なお、2016 年 4 月現在、都内の私立中学校は 188 校、高等学校は 237 校存在する。

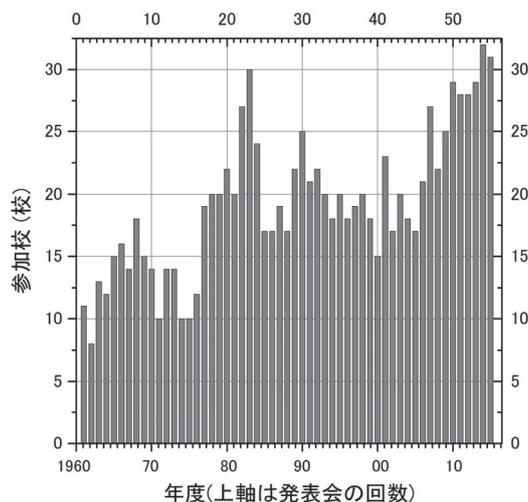


図 2.1.1. 生徒理科研究発表会の参加校の推移

2.2. 調査内容

まず、過去 55 回の研究紀要に掲載された、中学 759 件、高校 1349 件の研究報告を物理・化学・生物・地学の 4 分野に分類した。続いて、化学分野を中心に研究テーマを分類し、その概要を紹介するとともに、学校種や時代背景を踏まえつつ分析した。

3. 調査結果と考察

3.1. 研究発表会の発表件数

生徒理科研究発表会における年度ごとの発表件数の推移を図 3.1.1 (中学校) , 図 3.1.2 (高等学校) にまとめた。第 15 回 (1976 年度) までは各学校 1 件の口頭発表のみであったため、発表件数は限られていたが、それ以降は誌上发表が導入され、第 40 回 (2001 年度) までは中学・高等学校あわせて 40 件程度で推移している。とりわけ、第 45 回 (2006 年度) 以降の 10 年間は、参加校の数も増加傾向にあるが、発表件数が大幅に増加している。生徒理科研究発表会運営委員会によると、その背景として、ホームページが (期間限定で) 開設されたため認知度が高まったことや、申し込みや投稿を Web 上で行うことができるようになり、学校内の様々な理科系クラブからの投稿が容易になったことが考えられる。

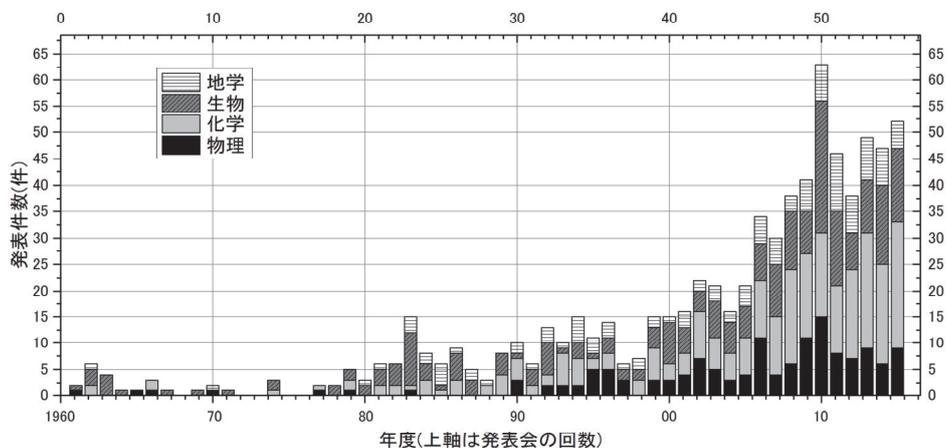


図 3.1.1. 生徒理科研究発表会における、「中学校の部」の発表件数の推移

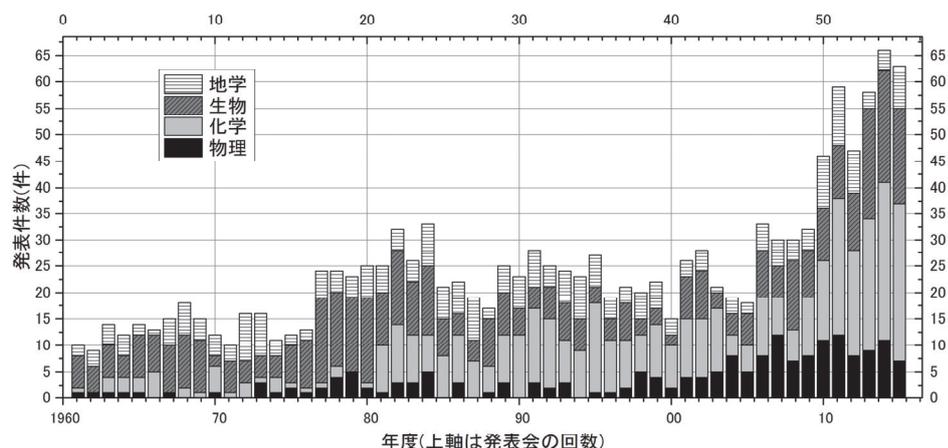


図 3.1.2. 生徒理科研究発表会における、「高等学校の部」の発表件数の推移

3.2. 化学分野における研究報告の分類

化学分野で掲載された研究報告の分類を行った。分類に際しては、日本化学会の『実験で学ぶ化学の世界』シリーズ¹³⁾(1996)に基づいて、12の領域を設定し、表 3.2.1 のように、内容を把握しやすい名称を与えた。続いて、領域ごとに研究テーマを設定した。

表 3.2.1. 研究テーマ（化学分野）の分類

領 域 名	
ア 自然・環境	キ 化学の基礎
イ 指示薬・色素	ク 食品の化学
ウ 金属の性質	ケ 高分子化合物
エ ものづくり	コ 有機化合物
オ パターン現象	サ 電池・電解
カ 化学マジック	シ 先端の化学

理科（化学）系部活動の指導に際しては、これらの領域や研究テーマが現行の高等学校学習指導要領にどう対応しているかを示すことは有益であると考えられる。表 3.2.2 は、高等学校学習指導要領（化学基礎，化学）に基づいて、領域と研究テーマを分類したものである。領域の後に示したカッコ付きの番号は、後述の研究テーマの番号（表 3.2.3.参照）を表したものである。

ここで設定した領域や研究テーマに基づき、研究紀要に掲載された中学校 260 件，高等学校 452 件の研究報告を分類したものが、表 3.2.3 である。

表 3.2.2. 高等学校学習指導要領（化学基礎，化学）に基づく，領域と研究テーマの分類

化学基礎		化学	
学習指導要領上の項目	領域とテーマ番号	学習指導要領上の項目	領域とテーマ番号
(1) 化学と人間生活 化学と人間生活の関わり 物質の探究	ア 自然・環境 (1) イ 指示薬・色素 (2), (7) エ ものづくり (4), (19), (27) カ 化学マジック (33) キ 化学の基礎 (10), (28), (38), (41)	(1) 物質の状態と平衡 物質の状態とその変化 溶液と平衡	キ 化学の基礎 (39)
(2) 物質の構成 物質の構成粒子 物質と化学結合		(2) 物質の変化と平衡 化学反応とエネルギー 化学反応と化学平衡	エ ものづくり (22) オ パターン現象 (5), (23) カ 化学マジック (6)
(3) 物質の変化 物質と化学反応式 化学反応 (酸・塩基, 酸化還元)	イ 指示薬・色素 (2),(7) ウ 金属の性質 (3) サ 電池・電解 (17), (24)	(3) 無機物質の性質と利用 無機物質 無機物質と人間生活	ア 自然・環境 (8), (13) ウ 金属の性質 (11), (29), (30), (34), (35) エ ものづくり (9)
		(4)有機化合物の性質と利用 有機化合物 有機化合物と人間生活	イ 指示薬・色素 (32) コ 有機化合物 (26), (37)
「化学基礎」, 「化学」 の学習指導要領上の項目 に分類されないもの	シ 先端の化学 (16), (25), (36), (40)	(5) 高分子化合物の性質と 利用 高分子化合物 高分子化合物と人間生活	カ 化学マジック (18) ク 食品の化学 (12), (15), (21) ケ 高分子化合物 (14), (31)

表 3.2.3. 生徒理科研究発表会（化学分野）における研究報告の分類と発表件数の推移

領域	研究テーマ	高校分野（回数と西暦）				高校合計	中学合計
		第1 ～ 30回	第31 ～ 40回	第41 ～ 50回	第51 ～ 55回		
		1961～ 1990	1991～ 2000	2001～ 2010	2011～ 2015		
ア 自然・環境	(1) 水質調査	20	13	10	3	46	7
イ 指示薬・色素	(2) 色素の性質・繊維の染色	7	3	5	9	24	15
ウ 金属の性質	(3) 金属樹，銀鏡作り	4	5	4	6	19	18
エ ものづくり	(4) セッケン，ロウソク作り	1	20	3	2	26	6
オ パターン現象	(5) 時計反応，振動反応（BZ，BR）	0	5	5	6	16	15
カ 化学マジック	(6) ルミノール反応・化学発光	4	4	2	7	17	12
イ 指示薬・色素	(7) 植物・食品からの色素の抽出	8	3	2	8	21	8
ア 自然・環境	(8) 酸性雨，大気の窒素酸化物の定量	8	6	2	0	16	5
エ ものづくり	(9) 色ガラスの合成	4	2	5	6	17	4
キ 化学の基礎	(10) 再結晶，尿素の花	3	0	0	1	4	16
ウ 金属の性質	(11) 合金作り	5	1	2	2	10	10
ク 食品の化学	(12) タンパク質の分解・変性	3	4	3	6	16	3
ア 自然・環境	(13) 多孔性材料による水の浄化	4	2	3	4	13	5
ケ 高分子化合物	(14) 樹脂の合成（ナイロン，PS）	2	2	3	3	10	8
ク 食品の化学	(15) 豆腐，ヨーグルト，プリン等	5	1	2	3	11	6
シ 先端の化学	(16) 光触媒による化合物の分解	0	6	3	3	12	4
サ 電池・電解	(17) 電池（ダニエル，備長炭，果物電池）	0	0	2	4	6	10
カ 化学マジック	(18) スライム，人工イクラ	0	0	2	5	7	8
エ ものづくり	(19) 植物繊維・牛乳パックからの紙作り	2	6	2	0	10	5
イ 指示薬・色素	(20) 指示薬の性質（紅茶の色変化含む）	4	2	3	2	11	4
ク 食品の化学	(21) 食品中の塩分の定量	5	2	0	3	10	4
エ ものづくり	(22) 化学カイロ作り	3	0	2	0	5	8
オ パターン現象	(23) リーゼガング現象，ゲル中の金属樹	2	0	3	2	7	5
サ 電池・電解	(24) 電気分解による極板・溶液の変化	1	0	0	5	6	6
シ 先端の化学	(25) 超伝導体・磁性体の焼成	8	1	2	0	11	0
コ 有機化合物	(26) エステルの合成，香料	3	1	0	3	7	4
エ ものづくり	(27) チョーク作り	1	0	2	1	4	6
キ 化学の基礎	(28) 反応速度，気体の発生	0	0	4	2	6	4
ウ 金属の性質	(29) 鉄の酸化（サビ）	4	1	0	0	5	5
ウ 金属の性質	(30) 錯体の合成	1	0	3	2	6	4
ケ 高分子化合物	(31) 吸水性高分子，イオン交換樹脂	2	3	0	1	6	4
イ 指示薬・色素	(32) 洗濯，繊維の脱色，界面活性剤	3	3	0	0	6	4
カ 化学マジック	(33) シャボン玉	1	0	1	1	3	6
ウ 金属の性質	(34) 青写真，銀塩写真	0	0	3	4	7	2
ウ 金属の性質	(35) テルミット，たたら製鉄	0	0	2	1	3	5
シ 先端の化学	(36) 色素増感太陽電池	0	0	4	1	5	3
コ 有機化合物	(37) 有機化合物の合成（アゾ染料等）	1	1	1	3	6	2
キ 化学の基礎	(38) 水溶液の凝固，蒸留	0	2	1	0	3	4
キ 化学の基礎	(39) 状態変化（ドライアイス，気球等）	1	2	0	0	3	4
シ 先端の化学	(40) 無機蛍光体の合成	0	0	1	2	3	4
キ 化学の基礎	(41) ペーパークロマトグラフィー，ろ過	0	0	0	0	0	5

網掛けは中学・高校それぞれの人気ベスト5を表す。

それでは領域ごとの研究内容の特徴，時代ごとの傾向を述べる。

ア【自然・環境】

「(1) 水質調査」は歴史ある研究テーマである。研究発表会の草創期は，各イオンの定量は EDTA 法，Mohr 法などの定量実験によって決定しており，検水をいったん学校に持ち帰って測定していたようである。水質測定のための簡易ツールであるパックテスト（(株)共立理化学研究所製）が市販された 1973 年以降は，これを用いた水質調査環を実施する学校が増加していった。

また，パックテストの普及により，「(8) 酸性雨，大気中の窒素酸化物の定量」，「(13) 多孔性材料による水の浄化」のような，経時変化に注目する研究も増加していった。これは，1970 年代の高等学校化学教科書において，硫酸化物や窒素酸化物が大気汚染や酸性雨などの環境破壊を引き起こすことの記述が顕著になった¹⁴⁾ことの影響も大きいと考えられる。近年は，動植物の生態や地質的な要因と関連させて，生物・地学分野で発表する機会が多く，水質調査を主目的とする化学分野の探究活動は減少傾向にある。

イ【指示薬・色素】

中学・高校ともに「(2) 色素の性質・繊維の染色」，「(7) 植物・食品からの色素の抽出」に人気があり，草木染め，多織交織布を利用した染まり方の違いのほか，「(32) 洗濯の効果，繊維の脱色，界面活性剤」とも関連する，染色後の色素の定着に注目した研究も多い。また，「(20) 指示薬の性質（紅茶の色変化含む）」のように，家庭で入手できる酸・塩基と紅茶の色素との反応による色変化の研究も草創期から行われている。

ウ【金属の性質】

金属のイオン化傾向の違いを利用した「(3) 金属樹，銀鏡作り」が多い。なかでも，金属樹は中学校で扱う試薬でも観察できることから，短期間で結果を得やすいテーマとして適していると考えられる。近年では，ろ紙上で成長させた金属樹をラミネートして保存する研究報告も知られており¹⁵⁾，イベントで製作体験を行っている学校もある。

また，「(11) 合金作り」では黄銅の作成が中学・高校ともに実践されているほか，「(29) 鉄の酸化（サビ）」では，エバンスの実験に代表される金属の酸化メカニズムの追試が多い¹⁶⁾。このほか，コバルトのアンミン錯体や遷移金属の錯イオンに注目した「(30) 錯体の合成」や，「(34) 青写真，銀塩写真」に数年間取り組む生徒もいる。なお，激しい化学反応で知られる「(35) テルミット，たたら製鉄」の実験を名物とする学校もある。

エ【ものづくり】

「(4) セッケン，ロウソク作り」，「(19) 植物繊維・牛乳パックからの紙作り」，「(22) 化学カイロ作り」は生活に根差しており，本発表会に限らず，幅広く実践されている。「(27) チョーク作り」は，廃チョークを回収して再生するというものである。

「(9) 色ガラスの合成」とは，酸化鉛(II)とホウ砂などを使ったガラスの作成を指し，金属塩の添加による色の違いに注目する研究が多い。

オ【パターン現象】

「(5) 時計反応, 振動反応 (BZ, BR)」は, 混合水溶液の色が一定時間後に黒変したり, 周期的な色変化を繰り返したりする化学反応である。中学・高等学校の部活動や文化祭などのデモンストレーションでよく実践される。また, 「(23) リーゼガング現象, ゲル中の金属樹」は, ゲル内部に生成するパターンが美しい実験である。溶液の濃度を変えることでパターンが変化するため, 探究活動の題材として人気がある¹⁷⁾。

これらの現象は専門家の間では古くから知られていたが, 探究活動の題材として実践されるようになったのは, 日本化学会から刊行された実験書『教師と学生のための化学実験』¹⁸⁾, および, 『教師のためのケミカルデモンストレーション』シリーズ¹⁹⁾に掲載された影響が大きいと考えられる。

カ【化学マジック】

「(6) ルミノール反応・化学発光」は文化祭などで人気の暗室実験であるほか, 触媒の違いによる発光強度の変化, フルオレセインやローダミン B などの蛍光色素を加えた際の発光の変化などの研究がみられる。「(18) スライム, 人工イクラ」は定番の体験実験であり, 「(33) シャボン玉」では, 家庭でできる実験や巨大な (人が入れる) シャボン玉作りに必要なシャボン液の調製についての報告がある。

キ【化学の基礎】

この領域は中学生の報告が多い。ミョウバンの大きな結晶づくりを含む「(10) 再結晶, 尿素の花」のほか, 状態変化に注目する「(38) 水溶液の凝固, 蒸留」, 「(39) 状態変化 (ドライアイス, 気球等)」も実施しやすいテーマである。「(41) ペーパークロマトグラフィー, ろ過」では, サインペンの色素の分離や, 活性炭による色素水溶液の脱色など, 市販品を用いた, 典型的な分離操作を体験できる実験²⁰⁾が多くみられた。また, 「(28) 反応速度, 気体の発生」では, 石灰石と塩酸の反応における量的関係の検証, 酸化マンガン(IV)による過酸化水素水の分解の反応速度の測定などが確認された。

ク【食品の化学】

「(15) 豆腐, ヨーグルト, 綿菓子, プリン等」の食品を作る実験は, 女子中学・高校生を中心に人気のテーマである。「(12) タンパク質の分解・変性」では, ジャガイモなどを使ったカタラーゼによる過酸化水素水の分解, タンパク質の検出反応, パイナップルがゼリーを分解する実験などが多くみられた。また, 「(21) 食品中の塩分の定量」などにチャレンジした高校生も多い。

ケ【高分子化合物】, コ【有機化合物】

香りや色を楽しむことのできる「(26) エステルの合成, 香料」 「(37) 有機化合物の合成 (アゾ染料, フェノールフタレイン等)」のほか, 6,6-ナイロンの界面重合を含む「(14) 樹脂の合成 (ナイロン, ポリスチレン)」が多くみられ, 数年間かけて取り組んだ生徒が多いのが有機化合物の領域の特徴である。このほか, 「(31) 吸水性高分子, イオン交換樹脂」のよ

うな、市販の素材を用いて比較実験を行った研究報告もある。

サ【電池・電解】

「(17) 電池 (ダニエル, 備長炭, 果物電池)」は中学校の授業でも扱う内容であり, 果物電池では, 果物や極板の種類を変えた場合の起電力の変化に着目した研究報告が中心である。高校生では, 重力電池, 亜酸化銅光電池などの報告がみられた。また, 「(24) 電気分解による極板・溶液の変化」は中・高校とも広く行われている。

シ【先端の化学】

「(16) 光触媒による化合物の分解」は, 二酸化チタンによる色素や有機化合物の分解に焦点を当てたものである。近年では, 「(36) 色素増感太陽電池」の研究も毎年 1, 2 件みられる。このような先端の実験を中等教育の現場で実践できるようにアレンジした, 日本化学会の『実験で学ぶ化学の世界』シリーズ¹³⁾の刊行は, 探究活動のテーマの多様化を後押ししたと考えられる。上記実験書にも掲載されている「(25) 超伝導体・磁性体の焼成」, 「(40) 無機蛍光体の合成」は, 理工系大学の附属校で実践されている。

3.3. 論文コンクールとの接続

全国的な論文コンクールである日本学生科学賞 (読売新聞社主催) では, 9~10 月に行われる都道府県審査で評価された作品が 11, 12 月の中央審査に推薦される。なお, 全国審査で入選・入賞した作品の研究要旨はお茶の水女子大学サイエンス&エデュケーションセンターの「理科自由研究データベース」で公開されている。上記データベースを運営している千葉・植竹・垣内は, 「指導者が適切にアドバイスを行う際に自由研究・課題研究を検索できるシステムが大いに役立つと考えられる。(中略)当初, こちらが想定していなかった活用法として, コンクール応募作品の審査をするときに, 審査員がチェックするために適しているという指摘があった。逆に考えれば, 理科自由研究データベースによって, 先行作品内容の剽窃・盗作が行い難くなったことを示している。」と, その有用性を評価している²¹⁾。

表 3.3.1 は, 日本学生科学賞中央審査に東京都から出品された作品 (高校化学分野) を挙げたものである。表中に○印を付けた作品は, 生徒理科研究発表会で中間報告が発表されたものである。

生徒理科研究発表会の当日 (2016 年 2 月), 運営委員会の先生方と意見交換を行った。それによると, この研究発表会は, 競争原理が働く論文コンクールへの応募を目標としたものではないため, 生徒が気軽に参加できる点が広く受け入れられているということである。自分達とは異なるテーマで探究活動に取り組む他校の生徒達の熱意から学ぶことも多く, 研究継続の動機づけとしても得がたい機会となっているという意見もあった。また, この発表会での中間報告を踏まえ, あと半年間で研究を仕上げ, 秋の論文コンクールにチャレンジする生徒も多いということで, 様々な生徒にチャンスを与えるこの発表会の魅力を感じることができた。

表 3.3.1. 日本学生科学賞中央審査に東京都から出品された作品（高校化学分野）

年 度	作 品 名
2010	○ヨウ化鉛(II)系リーゼガング現象 ○多孔質ガラスの研究
2011	○人工イクラとマイクロカプセル 触媒添加によるポリ乳酸の違い
2012	アセチルサリチル酸合成法の検討 金樹の夢の研究
2013	○混合リーゼガング現象の研究
2014	○ケミカルガーデンの研究 ○二層系 BR 反応の研究
2015	平面的に成長する銀樹の研究Ⅲ 天然物を用いた色素増感太陽電池 ○試薬管理システムの研究と開発
2016	銅樹の研究 スライムを用いた偏光フィルム
2017	○リーゼガング現象における温度の効果 高密度・高柔軟性高分子の合成 無電解ニッケルメッキの研究

4. まとめ

筆者は、博士後期課程の研究テーマを「固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発」とした。研究に取り掛かるにあたり、触媒・試薬を固定化することでより簡便・安全に行える実験を探索する目的も兼ねて、本調査を行った。本調査では、東京都の私立中学・高等学校の理科系部活動（化学分野）に注目し、探究活動のテーマについて学校種や時代背景を踏まえつつ分析した。

理科系部活動ではテーマ設定や変更が容易であり、生徒達が関心を持った研究テーマを設定しやすい利点がある。本調査の結果、理科系部活動では教科書や実験書に根差した研究テーマを選択する傾向がみられ、これは、小・中学生の自由研究を調査した日比野ら²²⁾の分析と対応する。そのため、指導者もアドバイスを与えやすいことが、生徒の目的意識の向上につながり、継続的な探究活動の実施に結び付いたと推測される。

註

自由研究という用語は古くは大正期から使われており、安藤は自由研究の誕生とその経緯、文献による自由研究の定義の違いについて調査を行っている⁵⁾。

ところで、現行の小学校・中学校の学習指導要領には自由研究に関する記載はない。一方、高等学校の学習指導要領（2009）では、理科の各科目で「探究活動」（学習活動と関連させながら観察、実験を行い、報告書を作成させたり発表を行う機会を設けたりすること）が期待

されている。また、「理科課題研究」という科目は、「個人又はグループで研究を行わせ、科学的に探究する能力と態度を育てるとともに、創造的な思考力を養う」ことを意図しており、履修により単位が与えられる。このほか、理数・工業・農業・水産の専門学科でも「課題研究」の科目が設定されている。

このような用語の使い分けを踏まえ、本論文では、夏休みなどを利用して、必要に応じて保護者や指導者の支援を受けながら行う取り組みを「自由研究」、部活動で行われる継続的な研究活動を「探究活動」、スーパーサイエンスハイスクール（SSH）や専門学科などで行われる、授業に組み込まれた研究活動を「課題研究」とした。

付録1の参考文献

- 1) (独) 科学技術振興機構 理数教育支援センター, 「平成 20 年度小学校理科教育実態調査及び中学校理科教師実態調査に関する報告書」, **2009**.
- 2) (独) 科学技術振興機構 理数教育支援センター, 「平成 24 年度 中学校理科教育実態調査集計結果 (速報)」, **2013**.
- 3) 新城和治, 吉田一晴, 山口喜七郎, 屋良朝夫, 長浜克重, 琉球大学教育学部紀要 **1977**, *21*, 7.
- 4) 杉尾幸司, 琉球大学教育学部教育実践総合センター紀要 **2009**, *16*, 95.
- 5) 安藤秀俊, 理科教育学研究 **2007**, *48*, 1.
- 6) 安藤秀俊, 理科教育学研究 **2007**, *48*, 127.
- 7) 海野桃子, 安藤秀俊, 理科教育学研究 **2009**, *50*, 11.
- 8) 大山光晴, 理科教育学研究 **2015**, *56*, 141.
- 9) 文部科学省, 「スーパーサイエンスハイスクール (SSH) 支援事業」
http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/28/08/_icsFiles/afieldfile/2016/08/15/1375845_02.pdf
(2017 年 11 月 1 日現在)
- 10) (独) 国立青少年教育振興機構 青少年教育研究センター, 「高校生の科学等に関する意識調査報告書—日本・米国・中国・韓国の比較—」, (独) 科学技術振興機構, **2014**.
- 11) 木村幸泰, 理科の教育 **2014**, *64*, 685.
- 12) 東京私立中学高等学校協会文化部編著, 生徒理科研究発表集録 (第 15 回), 東京私立中学高等学校協会, **1976**.
- 13) 日本化学会編, 実験で学ぶ化学の世界 1-4, 丸善, **1996**.
- 14) 郡司賀透, 理科教育学研究 **2014**, *55*, 299.
- 15) 土屋徹, 東レ理科教育賞受賞作品集 **2012**, *43*, 22.
- 16) 小野寺美佳, 矢野慎, 栃木優宏, 長南幸安, 弘前大学教育学部紀要 **2012**, *108*, 41.
- 17) 松岡雅忠, 化学と教育 **2009**, *57*, 32.
- 18) 日本化学会編, 教師と学生のための化学実験, 東京化学同人, **1987**.
- 19) 日本化学会編, 教師のためのケミカルデモンストレーション 1-7, 丸善, **1998**.
- 20) 松岡雅忠, 化学と教育 **2012**, *60*, 516.
- 21) 千葉和義, 植竹紀子, 垣内康孝, 理科の教育 **2014**, *64*, 677.
- 22) 日比野佑希, 森温子, 青木祐佳, 三宅崇, 岐阜大学教育学部研究紀要 (自然科学) **2014**, *38*, 49.

付録2 授業プリント・質問紙

第2章 酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成

高3 化学実験 色素の合成と化学マジック 実験の概要と背景

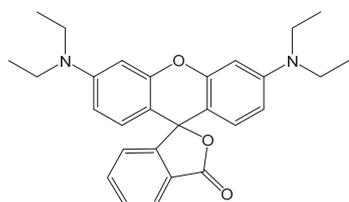
【今日のポイント】

- ①フェノールフタレインは中和反応の指示薬でおなじみです。実際に合成した指示薬で色変化を観察しましょう。
- ②ルミノール反応と呼ばれる反応では、溶液が暗闇で光ります。この反応中に、ローダミン B やフルオレセインを加えると、独特な色が観察されます。自分たちが作った色素で、暗室実験をしましょう。

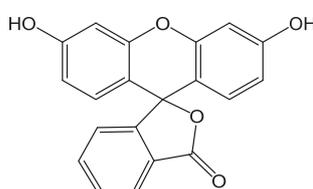
今回の実験では、色素の合成を行います。色素の合成としてアゾ染料の実験を行ったと思いますが、今日の実験で合成するのは、下のような化合物です。

(注・・・このスペースには、それぞれの色素が活用されている写真を挿入した。)

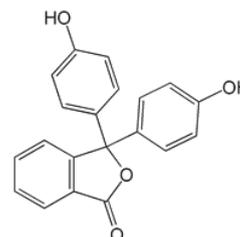
ローダミン B (赤色)



フルオレセイン (緑色)



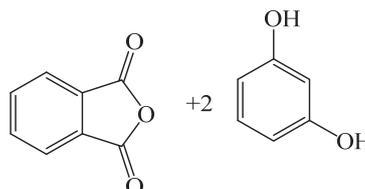
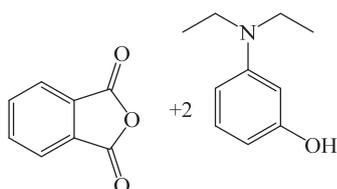
フェノールフタレイン



いずれも、ベンゼン環を3つ持っていますね。これらは、無水フタル酸とフェノール類を反応させることで得られます。

問 無水フタル酸とフェノールから、フェノールフタレインが生成する化学反応式は？

ちなみに、ローダミン B とフルオレセインは、次のような原料から合成されます。



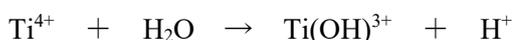
反応の仕組みについては、大学の有機化学で学びます。

【固体酸による色素の合成】

エステル合成や今回の実験のような縮合反応では、一般に酸触媒として濃硫酸を使います。しかし、濃硫酸は密度が大きい液体であるため、ピペットの先からこぼしやすく、量のコントロールが難しい（試験管の器壁に付いた経験はありませんか？）ほか、万一皮膚に付着した場合に薬傷（やけど）の恐れがあります。

今回の実験では、固体酸という安全な酸触媒を使います。今回使う固体酸は、シリカゲルなどの粉末の表面を酸性にしたものです。具体的には、硫酸水素ナトリウム水和物と粉末を混合して加熱することで、水和水を奪ったものです（固体酸 A）。この状態では、粉末表面が硫酸水素ナトリウムの強酸性ですので、このような反応の触媒として機能します。

また、粒子表面に硫酸チタン(IV)水和物を付着させたもの（固体酸 B）も用います。硫酸チタン(IV)はブレンステッドの酸として機能します。



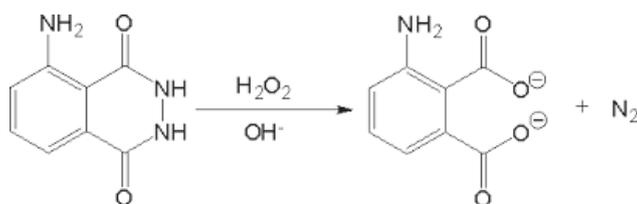
チタン(IV)イオンは価数が大きく、半径が小さいため、配位結合をしている水分子の非共有電子対を強く引きつけ、水素イオンが生じやすくなっています。これは塩の加水分解と同じ考え方です。

【ルミノール反応】

化学発光は、分子内の電子が励起状態という高エネルギーの状態から、基底状態という低エネルギーの状態になった際に、余分なエネルギーを光として放出することでおこります。このとき、蛍光物質を加えておくと、そのエネルギーの一部を蛍光物質が受け取り、蛍光物質に特有の色が見られます。

（注・・・このスペースには、ルミノール反応のエネルギー図を挿入した。）

ルミノール反応は犯罪捜査で血痕の検査に使われています。ルミノールに過酸化水素水を加えると、青白い光を出します。この反応を生じさせるためには銅や鉄などの触媒が必要です。1937年にドイツの法医学者が、血液がこの触媒となることを見出し、その後、犯罪捜査に用いられるようになりました。



高3 化学実験 色素の合成と化学マジック 実験プリント

【実験1】色素の合成 班で手分けして行う。

ローダミンB

- ① 試験管(赤シール)に、無水フタル酸 30 mg とジエチルアミノフェノール 100 mg をとる。
ここに固体酸Aを小さじ1杯(50mg)加える。
- ② 160℃の乾燥機で20分加熱する。
- ③ 加熱後の試験管を放冷し、エタノール 10mL を加えてガラス棒でかき混ぜる。

フルオレセイン

- ① 試験管(緑シール)に、無水フタル酸 30 mg とレゾルシノール 66 mg をとる。
ここに固体酸Aを小さじ1杯(50mg)加える。
- ② 160℃の乾燥機で20分加熱する。
- ③ 加熱後の試験管を放冷し、エタノール 10mL を加えてガラス棒でかき混ぜる。

フェノールフタレイン

- ① 試験管(シールなし)に、無水フタル酸 30 mg とフェノール 94 mg をとる。
ここに固体酸Bを小さじ大盛1杯(100mg)加える。
そして、フェノールの揮発を防ぐため、小さい試験管を挿入する。
- ② 160℃のブロックヒーターで20分加熱する。
- ③ 加熱後の試験管を放冷し、エタノール 10mL を加えてガラス棒でかき混ぜる。

待ち時間に、ルミノール反応の準備をしましょう。

【実験2】フェノールフタレインの色変化

pH=8, 9, 10, 11, 12の調製された水溶液が用意されている。この水溶液に、先ほどのエタノール溶液 0.5 mL を加えて色変化を観察する(色見本から色を選ぶ)

pH	8	9	10	11	12
色					

番号	1	2	3	4	5
色見本					

【実験3】ルミノール反応

- ① 4本の試験管に、ルミノール溶液 1 mL, 3%過酸化水素水 1 mL, 3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL をそれぞれ加える。
- ② B1液 小試験管(シールなし)に 0.1%ヘモグロビン水溶液を 1 mL 入れる。
 B2液 小試験管(黄)に 0.1%ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液 1 mL 入れる。
 B3液 小試験管(赤)に 0.1%ヘモグロビン水溶液を 1 mL と
 ローダミン B のエタノール溶液 0.5 mL 入れる。
 B4液 小試験管(緑)に 0.1%ヘモグロビン水溶液を 1 mL と
 フルオレセインのエタノール溶液 0.5 mL 入れる。
- ③ 試験管立てを持って暗室に移動する。そして B 液を A 液にそれぞれ混合して変化をみる。どんな変化がありましたか？

溶液の組成	色変化	発光の強さ(5段階)
A+B1 基準		
A+B2 鉄錯イオン		
A+B3 ローダミン B		
A+B4 フルオレセイン		

【感想】 満足度はどうでしたか？ わかりやすい ふつう むずかしい

色素の合成	実験の内容	5	4	3	2	1
	実験の容易さ	5	4	3	2	1
	実験の満足度	5	4	3	2	1
化学発光の実験	実験の内容	5	4	3	2	1
	実験の容易さ	5	4	3	2	1
	実験の満足度	5	4	3	2	1

実験の感想，疑問などを記してください。

組 番 名前

第3章 酸化マンガ(IV)を固定化した陶土の調製とそれを利用した実践

プリント「あわの力で水中エレベータ」

座席番号

1. 試験管しけんかんのようすをみて、気づいたこときをできるだけたくさん書いていこう。

•

•

•

•

•

2. なぜ、粒つぶが浮ういたりしずんだりするのかな？思いついたこときをできるだけたくさん書いていこう。

性別せいべつと学年がくねんを教えてください。 (男おとこ 女おんな) 小学しょうがく () 年生ねんせい

質問紙の集計

学年	性別	気付いたこと	なぜ？
1	男	あがったり下がったりする。いんせきみたい。	あわの力でうくと思う
1	男	水面の上に来たときにぼんとうく	
1	男	いっぱいつぶがついている	
1	男	途中までしかあがらなかったものもある	
1	男	上に上がったとき、向きを変えておける	
1	男	あがったり下がったり	くうきのおかげ
1	男	あわがでてる	くうきがなくなっておちる
1	男	くろいのがはいつているのはみずだろうか	すいめんにつぶかったらおちる
1	女	一番上に来たときとまっておりていく	あわがくっついてあがる
1	女	ういたりしずんだりしている	
1	男	あわがぶくぶく	あわがいっぱいになったらうかぶ
1	男	おそかったりはやかたりする	
1	女	水面に付いたらあわがはれつしている	
1	女	とちゅうでしずむものもある	
1	女	石があがったりさがったり	あわがわれるから
1	男	いろいろあがったりさがったりする	あわがうごかしている
1	男	たんさんがばちばちしている	
1	女	あがったりさがったりしている	あわがわれるから
1	女	いしにあわがついている	
1	女	うえにいたりしたにいたり	
1	女	いしがうごいた	あわがいしにくっついてうく
1	女	あがったりさがったり	
1	男	つぶがういたりしずんだり	あわがいしについているときにうく
1	男	いしにあわがついている	
1	男	あわがわれたときにしずむ	
1	男	なんかいしがうく	石のまわりにあわがつくとうく
1	男	ぜんぜんうかないのがある	
1	男	石が下についたときにあわがしゅわつとでてくる	あわといっしょにあがる
1	男	石によって落ちる速さが違う	あわが少ないと上がらない
1	男	上についたときにおおきなあわがつぶれる	
1	男	水がバリアになっている	
1	男	石がういたりしずんだりする	あわがいしからきえるから
1	男	うかぶといしのまわりにあわがある	いしのおもいほうにひっくりかえって落ちる
1	男	いしがさがるときひっくりかえる	あわがみずにつぶかるからさがる
2	男	あわがたくさん	石にあわがついてうくと思う
2	男	石がういたりしずんだりしている	
2	男	石ではなく水にかんけいがあるとおもう	
2	男	タイミングよくおちたりういたりするものもある	
2	男	石のまわりにあわがついている	
2	男	いしがういて（水面に）つぶかった	いっぱいあわがついているときにうく
2	男	上にうかび、下におちた。	

学年	性別	気付いたこと	なぜ？
2	男	石に泡がついて上に上がり，泡がとれて下に	石がおちるしゅんかんあわがはじけてる
2	女	つぶにあわがいっぱいくっついている	石にあわがいっぱいくと動く
2	女	水の中だけでしか動かない	
2	女	水にぶつかるとあわがはれつする	
2	女	上についた後かいてんしてしずむ	あわがくっついていっしょにあがる
2	女	うかぶじゅんぱんがちがう	
2	女	あわが上に上がっていく	
2	女	とちゅうでとまるものもある	
2	女	とうめいでなにかはいつている	
2	女	うえにあがったりさがったり	
2	女	あわがおもしろい	
2	男	粒がうえにあがったりさがったり	あわがうごかしている
2	男	あわが上ではれつしている	
2	男	いしがあがった	
2	男	あわがついている	
2	男	ゆっくりあがってもどる	
2	女	あわがういたりしずんだりする	あわがジェットふんしゃみたいにつぶをおす
2	女	あわがいしについている	
2	女	じかんになるとつぶがうく	
2	男	うごくはやさがちがう	石がかいてんしてさがる
2	男	一番左がよく浮く	
2	男	たまに下につかなくてもうかぶものがある	あわが1こでもわれるとおちる
2	男	みんなスピードが違う	
2	女	石がういたりしずんだりしている	一番上にがらすのようなかたいものがあるみたい
2	女	あわがたんさんのようにいっぱい	あわのちからでうく
3	女	あがったりさがったりしている	ガラスにぶつかっているみたいに，下がる時にははねかえっている
3	女	のぼりはおそいけど下りははやい	
3	女	あがったと思ったらすぐ下がってくる	
3	男	たんさんみたい	くうきがうえににげようとして上に上がる
3	男	上に上がったときにあわがとれる	
3	男	うくのとしずむのとではやさがちがう	
3	男	石がうかんでてっぺんまでいったらおちた	空気が上に上がって出ようとしている
3	男	あがるときより落ちるときの方が早い	
3	男	ついたしゅんかんに泡を出す	
3	男	時間が経つとうかばなくなる	
3	女	たんさんのようだ	うかぶときシュワシュワ石を下からおしているようだった
3	女	沈んでいた石がういてきた	上まで行くとシュワシュワがなくなりポトと落ちた
3	女	あわが消えると浮いたときよりはやくしずんだ	
3	男	したであわがくっついて上に来たらしずむ	

学年	性別	気付いたこと	なぜ？
3	女	あわはどんなときでも上に行く	
3	女	うえにいったりしたにいったり	石にあわがついているから
3	女	水のとっぺんまでしかいかない	あわのちから
3	女	泡がくっついたら上に、はなれたら下に	
3	男	ふりょくのおかげであがった	ふりょくをつよくする薬が入っている
3	男	うえにあがったらまわっておちる	あわがついてどンドン上に上がる
3	男	なかなかあがらないものもある	
3	男	たくさんあわがついている	あわがいしをひっばっている
3	男	あわが水面にあたっておりかえす	
3	男	あわがある	あわが上にはこんでそう
3	男	たんさんみたい	うえのくきがひっばってる
3	男	いしがうかびあがる、はじきかえされてさがる	えきたいとあわがかんけいありそう
3	男	さがるときにまわっておちていた	
3	男	上に行ったりしたに行ったり	あわがもちあげている
3	男	あわがわれるとおちる	
3	男	水のひょうめんに行くとはねかえるように下へいく	いしについでるあわが消えてさがる
3	男	したにいるとき小さいあわがでるものがある	
3	女	たんさんすいのようにだった	一番上にがらすみたいなのがあっておしつけてしずむ
3	女	石がういたりしずんだりしている	あわがいしにあつまったらうかぶ
3	男	いしにあわがあつまっている	あわがいしをもちあげている
3	男	あわがくっついてうかぶ	あわがおおいとすぐもちあがる
3	男	水面であわがなくなった	
4	女	ほこり？ごみ？どっち？ 正解 ねんど	ねんどのまわりのあわが運んでる
4	女	動きが一回一回ちがう	あわがいっぱいあった方が早く上がる
4	女	上になんかついてる？	
4	女	あわが上がると、つぶがあがる	あわがつぶにつくと水面に上がった
4	女	水面に上がるとポンと水面に当たる	あわが少なくなったらあがらなかった
4	女	いっぱいあわがついている	
4	女	試験管にもたくさんつぶがついている	
4	男	上下に何度もうんどうしている	水の中ではものの重さが軽くなる
4	男	さがるときは上がるよりちょっとはやい	しずむときはいきおいで空気にふれておもくなってしずむ
4	男	黒いつぶのまわりにあわがたくさんついている	
4	男	水面に出てあわがとれてしずむ	あわがついてかるくなってるうかぶ
4	女	石に小さいつぶつぶがたくさんついている	中にはタイミングで本物のエレベーターみたいに見えるものもある
4	女	たんさんすいのににている	あわがついてかるくなるの？
4	女	石が水面でがらすみたいにはねかえる	わがついていないものはおもいまんま？
4	女	ぶつかって石が下がる	水にぶつかっている
4	女	上に上がる前にことごとくしている	
4	女	石の周りにつぶがついている	
4	女	ういたりしずんだりしている	
4	女	ういたりしずんだりしている	あわといっしょにいしもうく

学年	性別	気付いたこと	なぜ？
4	女	石にあわがついている	
4	女	石が上に近づくるとだんだんはやくなっていく	あわがたくさんついて石が軽くなった
4	女	上に上がってあわが1つ消えると下に落ちた	
4	女	あわが多いほどはやくあがる	あわが風船みたい
4	女	水のとっぺんにあがってしずむ	あわがわれるとしずむ
4	女	あわが石についていた	
4	女	ういたりしずんだりしている	
4	男	小さいあわがたくさんついてもうかない	あわがくっついてあがる
4	男	あがったりさがったりしている	上に行って泡がとれたらおちる
4	男	水の中で石がうきしずみしている	あわといっしょにあがりあわがとれるとおちる
4	男	おちやすいのとおちにくいがある	
4	女	いしがあわでういた	あわのちからであがったりさがったり
4	女	石があがったりさがったり	
4	女	あわがいっぱい	
4	男	つぶがういたりしずんだり	あわはかるいからかかえこんでうく
4	男	あわがくっついて	
4	男	回転してあわがとれた	
4	男	くろいつぶからあわがでて	あわがいっぱいつく
4	男	石があがったりさがったり	
4	女	つぶにあわがたくさんついて	あわのちからでういている
4	女	あがったりさがったり	したのあわがおもりになってしずむ
4	女	つぶがまわっておちる	あわがしたでたまてうく
4	女	水面にぶつかってあわがこわれてからしずむ	
4	男	石にあわがつきながら上下うんどうしている	科学の力でうきしずみする
4	男	おりるときにははねかえっている	
4	男	うんどうのはやさがちがう	
4	男	つぶがうごいている	うえまであがるとさいごにうごきがなくなりきゅうこうかする
4	男	たんさんすいみたい	たんさんがあるから
4	男	おりるときはきゅうこうかする	石のまわりにあわがつくとく
4	男	石があがったりさがったりしている	あがったときに泡がこわれて落ちる
4	男	水面に上がるとぶつかっておちる	なかのあわの流れで上がる
4	男	あがるときよりも下がるときの方が速い	
4	男	あがっても水面からなかなか落ちないものもある	
4	男	石にあわがついている	あわが上に行ったとき水面に石が当たり、あわの重いほうからしずむ
4	男	下におちるときはんたいになる	
5	男	石のまわりにたくさんのあわがついている	大きいあわがついてるとたくさんあがる
5	男	上にあがるときより、さがるほうが速い。	
5	男	水の一番上のところに石が当たると下がる	
5	男	つぶが浮いたり沈んだりしている	小さい泡がたくさんついていてその力で持ち上げられる
5	男	上にあがるときより、さがるほうが速い。	泡が少ないのは持ち上げられる力が弱く、ういてこない

学年	性別	気付いたこと	なぜ？
5	男	水面についたらしずんでいく	
5	女	石がういたりしずんだりしている	あわといっしょにういたりしずんだりしている
5	女	スピードがいろいろあり、速かったり遅かったりする	泡がついて、石が軽くなるから
5	女	あわが多い試験管と少ない試験管がある	
5	女	あがったりさがったりしている	くうきにふれてまたしずむ
5	女	水面がかべみたい	
5	女	たたくとあまりあわがつかない	
5	男	石が水にういたりしずんだり	液体が反応してあわができる
5	男	きぼうがたくさんある	きぼうがつくことでうかぶ
5	女	上についている大きな泡が離れると同時に沈む	大きな泡がついていると浮くので泡のせいと思う
5	女	液体から泡がでていく	
5	女	石があがったりさがったり	石についたあわがつぶをうかびあがらせる
5	女	石にあわがくっついている	
5	女	あわが石にくっついてあがる	
5	女	落ちるときにいしがまわる	
5	女	石があがったりさがったり	小さい泡がいしをささえている
5	女	あわがうえにむかっている	
5	女	ういたりしずんだり	石についているあわがふうせんのかわり
5	女	あわがきえるとしずむ	あわがつくとうく
5	女	いしからあわがでていく	
5	女	はやくおちるときはあわがいっぱいきえる	
5	男	石からあわがでていく	石からあわがはがれて石の重さでしずむ
5	男	あがったりさがったりしている	いしにあわがついているから
5	男	さがるほうがはやい	
6	女	石にあわがついて上に行く。上まで行くとすぐしずむ	くうきのあわがたまると軽くなってあがる
6	女	8から9秒でうえまでついた、4びょうでしずんだ	
6	女	小さな泡ばかりの試験管と大きな泡が出る試験管がある	
6	女	いしがういている	
6	女	9秒でうえまでついた、4びょうでしずんだ	いしにあわがついている
6	男	あわのかずがおおいほどくちからがつよい	あわがみずよりかるいから
6	男	水面にぶつかってあわがこわれてからしずむ	
6	男	あわがきめこまかいものはよく動く	試験管に2種類の液体が上下別に入っている
6	男	おちるときに粒が回転する	あわが細かいため上向きの水の流れが生まれる
6	女	つぶからずっとあわがでていく	つぶと液体が混ざって何かの気体を作っている
6	女	あわがおおきくなってうえにあがる	あわがついて石がうかぼうとする
6	女	水面で泡が消えてつぶがおちる	

主論文を構成する論文と参考論文

主論文を構成する論文

1. 酸化ホウ素系固体酸を用いたトリアリールメタン型色素の合成
—色素の合成と生徒実験での活用—
松岡 雅忠, 大田 友華, 井上 正之
化学と教育 第 65 巻 第 11 号 588-591 頁 (2017 年 11 月)
2. 酸化マンガン (IV) を固定化した陶土の調製とそれを利用した実践研究
—過酸化水素水中の上下運動の観察—
松岡 雅忠, 井上 正之
科学教育研究 第 41 巻 第 2 号 205-212 頁 (2017 年 6 月)
3. Using Silica Gel Cat Litter To Readily Demonstrate
the Formation of Colorful Chemical Gardens
(シリカゲル製猫砂を用いる簡便なケミカルガーデンの演示実験)
Masatada Matsuoka
Journal of Chemical Education, Vol.94, No.5, pp.621-625. (2017 年 5 月)
DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00707

参考論文

1. 中学・高等学校の理科系部活動における探究活動のテーマ分析
—東京都内の研究発表会の事例から—
松岡 雅忠
理科教育学研究 第 57 巻 第 3 号 281-291 頁 (2017 年 3 月)