

# ベンズアルデヒドのカニッツアール反応 を用いた化学実験教材の開発と実践

早藤 幸隆\*, 今倉 康宏\*

(平成26年6月17日受付, 平成26年12月1日受理)

## Development and practice of the chemical experiment material by using the Cannizzaro reaction of benzaldehyde.

HAYAFUJI Yukitaka\*, IMAKURA Yasuhiro\*

We developed the chemical experiment material by using the Cannizzaro reaction of benzaldehyde as a redox reaction of organic compounds. By this study, we discussed separation and purification depending on specific properties of the functional groups, identification of physical properties, and a molecular level analysis of the Cannizzaro reaction mechanism by a molecular orbital calculation. We introduced this chemical experiment material into teacher training course in a university, so that we made a new chemical experiment program. The educational effects of the program on students were evaluated from a practical point of view. This chemical experiment material is useful teaching material which can enhance students' ability to conduct scientific investigation.

Key Words : Cannizzaro reaction, chemical experiment material, molecular orbital calculation, oxidative and reductive (redox) reaction

### I はじめに

酸化還元反応は、電子の授受及び酸化数の増減により定義されている。酸化と還元は、酸化剤と還元剤を用いる事により常に同時に進行する化学反応である。また、生体内における酸化還元反応の一例では、アルコール摂取時に、エタノールが酸化反応によりアセトアルデヒドに変化し、更に酸化が進んで酢酸となり無害化されるように、酸素化或いは脱水素化を酸化反応、水素化或いは脱酸素化を還元反応として表される。

酸化還元反応を用いた化学実験教材は、電池や電気分解及びイオン化傾向を課題としたスモールスケール実験教材<sup>(1)(2)(3)</sup>やテルミット反応<sup>(4)</sup>、金属イオンによる還元反応<sup>(5)(6)(7)</sup>等の無機化合物を主体とした実験教材が多数報告されている。一方、有機化合物の酸化還元反応は、プロパノールの酸化反応<sup>(8)</sup>、糖類・アミノ酸・タンパク質の識別としてのフェーリング反応や銀鏡反応<sup>(9)</sup>、陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガ(IV)によるアルコールの酸化<sup>(10)</sup>及び過マンガ(IV)による芳香族炭化水素の酸化を課題としたマイクロスケール実験教材<sup>(11)</sup>等が多数報告されている。

これまでに著者は、藍の青色色素成分インジゴ<sup>(12)</sup>やアスコルビン酸(ビタミンC)<sup>(13)</sup>、光触媒酸化チタン<sup>(14)</sup>等を素材に用いた酸化還元反応に関する実験教材について

報告してきた。今回、本研究では、有機化合物の酸化還元反応として、カニッツアール反応に着目した。

カニッツアール反応は、カルボニル基に隣接する $\alpha$ 炭素に水素を持たないアルデヒド化合物が、強塩基を触媒として、酸化体のカルボン酸と還元体のアルコールに誘導される酸化還元反応である。通常、有機化合物の酸化還元反応は、酸化体或いは還元体が各々単独に生成する。カニッツアール反応では、反応物質自身が、酸化剤と還元剤となり進行する事が特徴として挙げられ、有機化学反応の中でも珍しい反応である事が知られている。

現在まで、酸化還元反応を用いた化学実験教材は、多数報告されているが、アルデヒド化合物における官能基の化学的な反応性を計算化学の手法により、分子論的に展開する実験教材は、著者が調査した限り見当たらない。以上の事から、カニッツアール反応を焦点にした科学的に探究する化学実験教材の開発は、意義あるものと考えられる。本研究は、有機化合物の酸化還元反応として、ベンズアルデヒドを用いたカニッツアール反応を捉え、官能基の特性による分離・精製やスペクトル解析による分子構造の同定及び計算化学による反応機構の考察を基にした科学的に探究する化学実験教材の開発を目的とした。更に開発教材は、改良した化学実験プログラムへと構築し、教員を目指す学部学生を対象として、プログラ

\* 鳴門教育大学 (Naruto University of Education)

ムの教育的な効果を実践的に検証した。

## II ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応の反応機構

ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応の反応機構は、**図1**に示している<sup>(15)</sup>。本反応は、強塩基である水酸化物イオンによるカルボニル炭素への求核付加反応により開始する。次に、反応中間体として付加体から脱離したヒドリドイオン（水素アニオン）は、もう一つのカルボニル炭素を攻撃する事により、二分子の芳香族アルデヒドが芳香族カルボン酸と芳香族アルコールに不均化する。

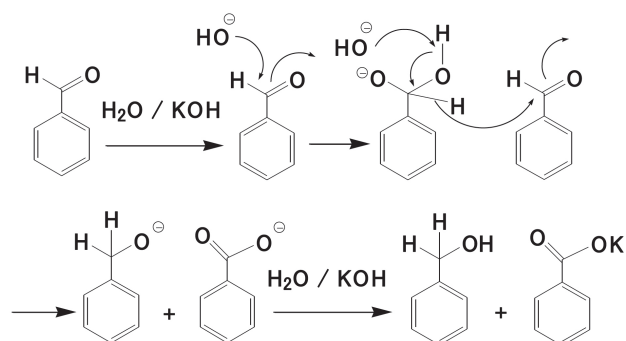


図1 ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応の反応機構

## III 実験

### 1 ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応

#### 1.1 ベンズアルデヒドと強アルカリの反応混合液の調製

強アルカリ水溶液は、200mL三角フラスコ中に12mLの蒸留水と18gの水酸化カリウムを加えて水冷しながら調製した<sup>(注2)</sup>。駒込ピペットで6 mL計りとしたベンズアルデヒドは、強アルカリ水溶液に加え反応混合液①(乳濁液)を調製した。反応混合液①は、回転子を入れた後、薬包紙で包んだコルク栓で栓をし、マグネチックスターラーにより20分間攪拌した。

#### 1.2 反応混合物の分離・精製

反応混合液①は、50mLの蒸留水を加え希釈すると共に、乳濁状の反応物を溶解し、反応混合液②を得た。反応混合液②は、ファネルロートを用いて分液ロートに移した後、ジエチルエーテル<sup>(注1)</sup>(40mL×3)によりベンジルアルコールと未反応のベンズアルデヒドを抽出した。ジエチルエーテル層に含まれる未反応のベンズアルデヒドは、飽和亜硫酸水素ナトリウム溶液(10mL×2)により除去した後、飽和食塩水(10mL)によりジエチルエーテル層から亜硫酸イオンを除去した。ジエチルエーテル層は、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。自然ろ過で得たジエチルエーテルは、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、液体状のベンジルアルコールを得た。枝付

きフラスコに加えたベンジルアルコールは、マントルヒーターとリービッヒ冷却管を用いた常圧蒸留により精製し、無色液体(沸点200°C)を得た。

一方、反応混合液②からベンジルアルコールと未反応のベンズアルデヒドを除去した反応混合液③は、水冷しながら25%塩酸を80mL加え万能pH試験紙により酸性であることを確認した。吸引瓶とプフナーロートにより吸引ろ過した白色沈殿物の粗安息香酸は、水浴上で熱水による再結晶で精製し、白色針状晶(融点122~123°C, 微量融点測定装置: ヤナコ機器 MP-J3)を得た。

### 1.3 生成物の同定

ベンジルアルコールと安息香酸は、核磁気共鳴(Bruker ARX-300, 重クロロホルム; 0.03%テトラメチルシラン含有, 以下NMRと略記), 赤外吸収(日立270-50, 以下IRと略記), 質量分析(JEOL JS GC-mate, 以下MSと略記)による各分析機器のスペクトルデータ及びシリカゲル薄層クロマトグラフィー(メルク社105715, 60F254, 3×7 cm, 以下TLCと略記)を用いて同定した。

## 2 計算化学実験による反応機構の解析

ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応の計算化学実験では、CACHe<sup>\*3</sup>(富士通株式会社)を用いた。

### 2.1 電子密度による反応機構の解析

電子密度による反応機構の解析は、以下に示す計算化学実験より、各原子上の電子密度を求めた。

第一段階は、ベンズアルデヒド及び水酸化カリウムにおける各原子上の電子密度を求めた。第二段階は、ベンズアルデヒド及び反応中間体の各原子上の電子密度を求めた。全ての計算は、半経験的量子化学計算(Mopac)に含まれるハミルトニアン(AM1, PM3, PM5)の中で精度の高いPM5を用いた。

### 2.2 極限的反応座標による反応機構の解析

極限的反応座標による反応機構の解析は、以下に示す計算化学実験より、反応熱と活性化エネルギーを求めた。第一段階は、水酸化物イオンのベンズアルデヒドのカルボニル炭素への求核付加における遷移状態を探索するための初期構造を求めた。その初期構造は、真の遷移状態であることを確認するために、IR振動を計算した。更に遷移状態は、反応の原系と生成系を結ぶ状態であることを確認するために極限的反応座標を計算した。第一段階の計算は、半経験的量子化学計算(Mopac)<sup>(16)</sup>に含まれるハミルトニアン(AM1, PM3, PM5)を試行した中で、本反応の計算に合致した比較的高いPM3を用いた。

次に第二段階は、反応中間体のヒドリドイオンがもう一つのカルボニル炭素に対する求核付加に関して、第一段階と同様の方法で行った。第二段階の計算は、半経験

の量子化学計算 (Mopac) に含まれるハミルトニアン (AM1, PM3, PM5) を試行した中で、本反応の計算に合致した精度の高いPM5を用いた。

#### IV 実験の結果と考察

##### 1 官能基の特性を活かした分離・精製について

中性物質である未反応のベンズアルデヒドとベンジルアルコールの分離は、ベンズアルデヒドのカルボニル炭素に対する亜硫酸イオンの求核付加反応により水溶性の塩が形成され、還元体のベンジルアルコールと分離する事が出来た。また、ベンズアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム塩の酸加水分解物は、ジエチルエーテルにより抽出した。ジエチルエーテル層は、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。自然ろ過で得たジエチルエーテルは、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。残渣は、TLCによりベンズアルデヒド (TLC: ベンゼン: アセトン=10:1,  $R_f=0.72$ ) であると同定した。尚反応収率は、ベンジルアルコールが81%, 安息香酸が74%であった。

##### 2 生成物の同定について

図2の数字は、各分子構造におけるナンバリングを表している。NMRのスペクトル解析は、 $\delta$ はテトラメチルシランを内部標準とする化学シフト値、 $J$ は隣接する水素に依存する結合 (カップリング) 定数を表している。

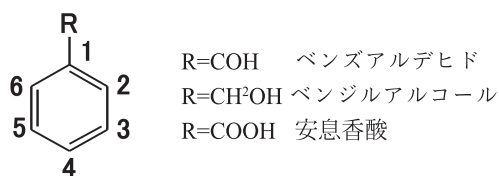


図2 ベンズアルデヒド及びベンジルアルコールと安息香酸の構造式

ベンジルアルコールは、高分解能MSスペクトルで分子式C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (Found;108.0564, Calcd.;108.0575) から、不飽和度4を示した。溶液法 (クロロホルム\*) によるIRスペクトルは、3326cm<sup>-1</sup>に水酸基、1497cm<sup>-1</sup>に芳香環の存在を示した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルでは、 $\delta$ 4.56に2水素及び $\delta$ 7.18 ~ 7.32にベンゼン環に由来する5水素の存在が確認された。以上のスペクトルデータ及びTLC (ベンゼン (注1): アセトン (注1)=10:1,  $R_f=0.38$ ) の分析は、ベンジルアルコールの構造を支持している事から同定した。

安息香酸は、高分解能MSスペクトルで分子式C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Found;122.0349, Calcd.;122.0368) から、不飽和度5を示した。臭化カリウム法によるIRスペクトルは、1689cm<sup>-1</sup>に $\alpha$ ,  $\beta$ 不飽和カルボニル基、1603, 1585cm<sup>-1</sup>に芳香環の存在を示した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルでは、 $\delta$ 7.47 (2水素, 三重線,  $J=7.8$  Hz, H-3, 5),  $\delta$ 7.60 (1水素, 三重線,  $J=7.8$  Hz, H-4),  $\delta$ 8.13 (2水素, 二重線,  $J=7.8$  Hz, H-2,

6) にベンゼン環に由来する5水素及び $\delta$ 10.40に水酸基に由来する1水素の存在が確認され、典型的な芳香族モノ置換体である事を示した。以上のスペクトルデータ及びTLC (クロロホルム (注1): メタノール (注1)=10:1,  $R_f=0.43$ ) の分析は、安息香酸の構造を支持している事から同定した。

##### 3 計算化学実験による反応機構の解析について

###### 3.1 電子密度による反応機構の解析について

図3と図4は、各原子上における電子密度の計算結果を示した。赤色部分は正電荷、黄色部分は負電荷を帯びている事を示している。また、球の大きさは、相対的な電荷の大きさを示している。

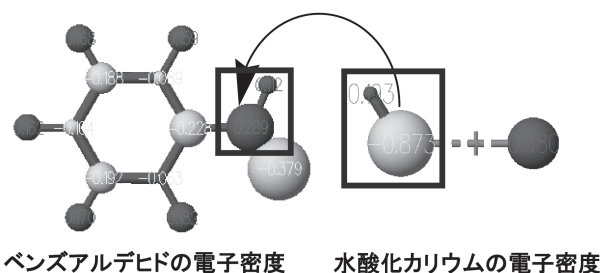


図3 水酸化物イオンのカルボニル炭素への求核付加反応機構の電子密度計算による説明

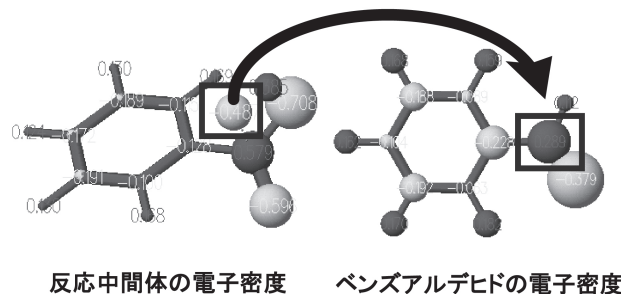


図4 ヒドライドイオンのカルボニル炭素への求核付加反応機構の電子密度計算による説明

図3は、第一段階におけるベンズアルデヒド及び水酸化カリウムの各原子の電子密度の計算結果を示した。ベンズアルデヒドのカルボニル炭素は、最も大きな正電荷を帯びており、負の電荷を帯びた水酸化物イオンに対する反応性の高い部位である事を視覚的に確認した。水酸化物イオンは、カルボニル炭素への求核付加反応により、遷移状態を経由し反応中間体に導かれる事が考察された。

図4は、第二段階における反応中間体及びベンズアルデヒドの各原子の電子密度の計算結果を示した。負の電荷を帯びた反応中間体のヒドライドイオンは、正電荷を帯びているもう一つのベンズアルデヒドのカルボニル炭素を攻撃する事を視覚的に確認した。ヒドライドイオンは、カルボニル炭素の求核付加により、安息香酸とベンジルアルコールに誘導される事が電子密度より考察された。

### 3.2 極限的反応座標による反応機構の解析について

図5と図6は、極限的反応座標の計算結果を示した。白色は水素原子、灰色は炭素原子、赤色は酸素原子を表している。第一段階は、水酸化物イオンのベンズアルデヒドのカルボニル炭素への求核付加反応を検討した結果、カルボニル炭素と水酸化物イオンとの原子間距離が2.20Åで遷移状態を示した。IR振動の計算結果は、負の振動数 $-230\text{cm}^{-1}$ が存在する事を確認した。図5に示した極限的反応座標計算の結果、本反応は67.4 kJ/molの活性化エネルギー及び107.2 kJ/molの発熱反応である事が示された。第二段階は、反応中間体のヒドリドイオンがもう一つのベンズアルデヒドのカルボニル炭素への求核付加反応を検討した結果、カルボニル炭素とヒドリドイオンとの原子間距離が1.60Åで遷移状態を示した。IR振動の計算結果は、負の振動数 $-650\text{cm}^{-1}$ が存在する事を確認した。図6に示し

た極限的反応座標計算の結果、本反応は57.7 kJ/molの活性化エネルギー及び284.6 kJ/molの発熱反応である事が示された。

以上の結果より、ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応は、極限的反応座標の計算結果から活性化エネルギーと反応熱を求めると共に、電子密度と極限的反応座標による反応機構の解析は、実験結果と矛盾しない計算結果が得られた。著者は、ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応において、計算化学ソフトCACHeにより、実験結果と計算結果の整合性を今回初めて証明した。

尚、図5と図6は、ハードウェアで視聴且つ再生可能なコンピュータグラフィックス（例えばQuick Time PlayerやWindows Media Player等）の動画教材を作成した。

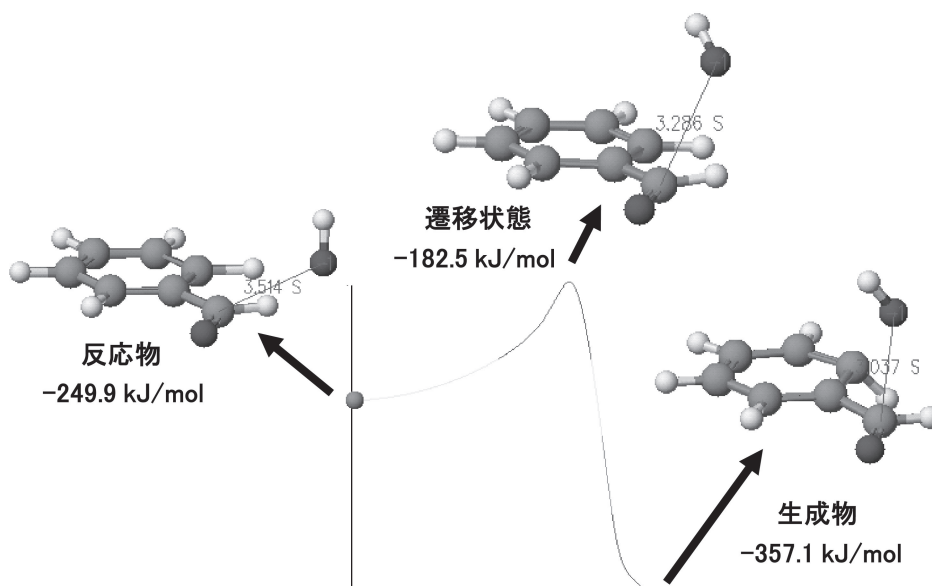


図5 水酸化物イオンのカルボニル炭素への求核付加反応機構の極限的反応座標計算による説明

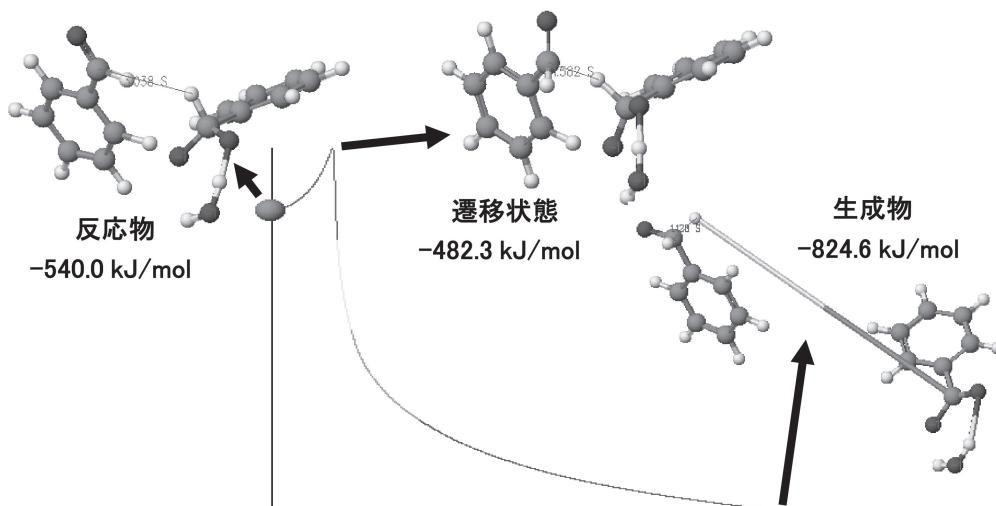


図6 ヒドリドイオンのカルボニル炭素への求核付加反応機構の極限的反応座標計算による説明

## V 有機化合物の酸化還元反応を用いた化学実験プログラムの構築

### 1 化学実験プログラムの構築について

著者は、IVにおける実験の結果と考察を基にして、以下の四段階構成の化学実験プログラムを構築した。第一段階：ガラス細工により実験・実習に用いる融点測定管・毛細管の成形，第二段階：ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応におけるベンジルアルコールと安息香酸の分離・精製（毛細管を用いたTLCによる生成物の確認），第三段階：融点測定管を用いた安息香酸の融点測定及びNMR・IR・MSのスペクトルデータの解析によるベンジルアルコールと安息香酸の同定，第四段階：口頭試問と事後テスト。構築した化学実験プログラムにおける各段階は、科学的に探究する能力の育成に重点を置き、「講義→実験・観察→考察・討論」の教授形態に対応して、「内容の把握→実験計画・基本操作→内容の理解・表現」を学習者が繰り返す構成とした。学習者は、各段階における実験体験を通して、総合化学的な手法による試行を繰り返しながら、科学的な探究の過程を経験し、新しい概念や科学的基礎・基本事項及び実験操作等を理解・習得出来るように考慮した。

### 2 化学実験プログラムの実践的検証

#### 2.1 化学実験プログラムの実施内容

化学実験プログラムの実践的検証は、物質における酸化還元反応の理解を目的として、本学の自然系理科教育コース学部2年生の化学実験の実験・実習として、2年間で計30名を対象に実施した。実施内容は、大学教員による全体講義と事前テストは3時間×1，第一段階は3時間×1，第二段階は3時間×2，第三段階は3時間×2，第四段階は3時間×2の計8回とした。実験・実習の形態は、受講者を2名1組で各段階を実施した。

#### 2.2 受講者の学修履歴

高等学校において、全受講者は化学Iを履修し、17名の受講者は化学IIを履修していた。また全受講者は、学部1年生の専修専門科目「化学の基礎」を履修し、有機化学の基礎的な知識や有機化学反応の基本的な考え方について学習していた。

#### 2.3 全体講義

全体講義は、実験の心構えと安全に行うための指針、実験ノート及びレポートの書き方について説明した。次に、基礎事項に関する講義は、有機化合物と無機化合物における酸化還元反応に関する基本的な概念と共に、有機化合物の酸化還元反応として、ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応における四段階構成の実験・実習の内容について詳細に解説した。全体講義の後は、酸

化還元に関する受講者の知識を確認する事前テストを実施した。事前テストの項目は、以下の①から⑥とした。

- ①銅の粉末を空気中で加熱した時に生じる化学変化
- ②①の生成物を炭素で乾留した時に生じる化学変化
- ③酸化還元反応における酸化数の変化
- ④酸化還元反応における酸化剤と還元剤
- ⑤酸化還元の原理
- ⑥アセトアルデヒドの酸化還元により生成する化合物の化学式と化合物名

実験・実習における受講者の実験計画は、事前に配布した実験テキストの内容に従い、実施日の前日迄に実験題目、目的と原理（予想）、使用する試料・試薬・器具・装置図、実験操作を実験ノートに記載する事で予習に基づきながら実験・実習を行う事とした。実験・実習中は、実験ノートのみを活用し、実験により得られた結果・考察とまとめ及び実験結果の予備解析などを実験ノートに記載するように指導した。

#### 2.4 第一段階

第一段階のガラス細工は、毛細管と融点測定管を安全に細工する事を目的として実施した。軟質ガラス管を用いたガラス細工は、ガスバーナーと空気送りのフイゴにより加熱した。ガラス細工時は、ガラス片が目に入る事の危険防止のため保護眼鏡を着用した。長さ1mの軟質ガラス管は、ヤスリを用いた手折法により約30cmに切断した。TLCに用いる毛細管の成形は、内径約0.5mmの長さ20cm程度を20本作成した。安息香酸の融点測定に用いる融点測定管の成形は、内径約1.0mmの長さ10cm程度で10本作成した。

#### 2.5 第二・第三段階

第二段階と第三段階の内容は、IIIと同様の実験方法及びIVの考察の過程に基づいて実施した。計算化学の内容は、第二段階と第三段階の講義の中で、電子密度による反応機構の解析結果を図示及び極限的反応座標による反応機構の解析結果を動画として提示し、ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応の反応機構の理解を促す教材として活用した。NMR・IR・MSのスペクトルデータの解析は、ベンジルアルコールと安息香酸に由来するシグナルの帰属を通して、分子構造の同定法に関する理解を目的として、以下の内容を講義した。

NMR：NMRの基本原則、芳香族炭化水素・飽和炭化水素・不飽和炭化水素のスピン結合定数・吸収線面積・化学シフト、内部標準物質、外部磁場と分解能

IR：IRの基本原則、分子の振動（伸縮と変角）、振動の対称性、スペクトルの算出（透過率）、吸収と分子構造、官能基の種類に応じた特性吸収帯

MS：MSの基本原則、イオン化、分子量（分子イオン）

の決定, 分子式 (ミリマス) の決定, 分子イオンの開列 (フラグメンテーション), 同位体の存在割合, 不飽和度と窒素ルール

## 2.6 第四段階

全ての実験・実習の終了後は, 事前テストと同様の内容により, 酸化還元に関する受講者の知識の定着度を確認する事後テストを行うと共に, 口頭試問は, 以下に示す5つの項目の質疑における受講者の回答により, 実験・実習に関する理解度を調査した。

- ベンズアルデヒドの酸化還元
- NMR・IR・MSの情報で何がわかるか
- ベンズアルデヒドと亜硫酸水素ナトリウムの反応
- 抽出溶媒にジエチルエーテルを用いた理由
- カニッツアール反応の特徴

## 3 化学実験プログラムの実践的検証の評価

物質における酸化還元反応の理解を目的とした化学実験プログラムの実践的検証の評価は, 実験・実習での事前・事後テスト及び口頭試問の質疑により検討した。また, 表1から表6に示した各テスト項目の結果は, 直接確率計算  $2 \times 2$  により有意水準 5% ( $p < .05$ ) で検定 (両側検定) した。事前テストにおける正解率の結果, テスト項目①と②は70.0%, テスト項目③と④は67.7%, テスト項目⑤は46.7%, テスト項目⑥は13.3%であった。テスト項目①から④は, 受講者の学修履歴及び全体講義における知識の定着が一定程度確認された。テスト項目⑤と⑥は, 有機化合物における酸化数の概念と酸化還元による官能基の化学変化及び化合物の分子構造と命名に関して誤答が多く見られ, 本プログラムを実施する上で解決するための課題が見出された。表1から表5に示したテスト項目①から⑤における検定の結果は, テスト項目①と② ( $p=0.042, p < .05$ ), テスト項目③ ( $p=0.021, p < .05$ ), テスト項目④ ( $p=0.030, p < .05$ ), テスト項目⑤ ( $p=0.006, p < .05$ ) であり, 差がない確率  $p$  は 5%以下であるため, 事前・事後テストと正解者に有意な関連が認められ, 事後テストでは正解者が多くなった。受講者は, 酸化還元の基礎・基本事項を習得し, 実験・実習において無機化合物及び有機化合物における酸素・水素・電子 (酸化数) の授受による酸化還元概念について繰り返し説明を受けた事により, 理解度が向上したと考えられる。一方, 表6に示したテスト項目⑥ ( $p=0.000, p < .05$ ) では, 事前・事後テストと正解者に有意な関連が認められ, 事後テストでは正解者が多くなった。しかしながら, 他のテスト項目と比較すると, 正解者は66.7%に留まり, アルデヒド化合物の酸化還元に関して, あまり理解が進んでいない受講者も見られた。受講者の理解度を向上させるためには, 理解度を確認するワークシートや実験・実習毎のテ

ストの導入等の実験・実習形態の充実と共に, 効果的に自学を促しながら, 課題解決への自主性や意欲・意識を高める事が今後の課題として挙げられる。

表1 テスト項目①について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	21 (70.0)	9 (30.0)
事後テスト	28 (93.3)	2 (6.7)

表2 テスト項目②について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	21 (70.0)	9 (30.0)
事後テスト	28 (93.3)	2 (6.7)

表3 テスト項目③について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	20 (66.7)	10 (33.3)
事後テスト	28 (93.3)	2 (6.7)

表4 テスト項目④について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	19 (66.7)	11 (33.3)
事後テスト	27 (90.0)	3 (10.0)

表5 テスト項目⑤について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	14 (46.7)	16 (53.3)
事後テスト	25 (83.3)	5 (16.7)

表6 テスト項目⑥について

(n=30) 注: 単位は人数, ( ) 内の数字は%

	正解者	不正解者
事前テスト	4 (13.3)	26 (86.7)
事後テスト	20 (66.7)	10 (33.3)

3~4名1組で実施した口頭試問は, 試問内容に関して, 受講者が実験・実習中に活用した実験ノートの記述を整理しながら, まとめた事柄を回答した。「カニッツアール反応の特徴」では, 「有機化合物の酸化還元反応は, 酸化体と還元体を別々に生成するが, ベンズアルデヒドを用いたカニッツアール反応は, 酸化体の安息香酸と還元体のベンジルアルコールが一度に生成する珍しい有機反応であった。」という回答が多く, 受講者が反応の特徴を捉

えていることが伺われた。また、「NMR・IR・MSの情報で何がわかるか」の試問では、半数の受講者が回答に困る様子が見られ、機器分析の理論的な考え方が苦手な傾向が見られた。そこで、口頭試問後に構造決定に関する確認テストを実施し、<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  1.29,  $J=7.2$  Hz, 三重線, 3水素;  $\delta$  3.64,  $J=7.2$  Hz, 四重線, 2水素;  $\delta$  4.97, 一重線, 1水素), IR (3331 $\text{cm}^{-1}$ に水酸基の吸収), MS (分子量 46.0419, 分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) の三つのスペクトル情報を受講者に提示し、解析の結果から推定される構造式を93.3% (28名) の受講者がエタノール (示性式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ) と導き出し、一定の理解度に達している事を確認した。一方、実験操作に関する「ベンズアルデヒドの酸化還元」や「ベンズアルデヒドと亜硫酸水素ナトリウムの反応」、「抽出溶媒にジエチルエーテルを用いた理由」の試問は、殆どの受講者がスムーズに回答し、実験・実習を通して科学的な知識を習得している事が伺われた。受講者からは、「自分で理解していると思っている内容でも説明する事は難しかった」、「自分と他人の理解度を比較する事が出来て良かった」という意見が多くあった。口頭試問は、受講者の科学的な知識の定着を図る方法として効果的であったと思われる。以上の事から、物質における酸化還元反応の理解を目的とした化学実験プログラムの実践的検証は、受講者が実験・実習を通して、有意差の認められる理解度に結び付いた結果を基に、本プログラムの教育的な効果について一定の評価が出来たと考えられる。

## VI おわりに

本研究は、アルデヒド化合物における官能基の化学的な反応性に着目しながら、有機化合物の酸化還元反応として、ベンズアルデヒドを用いたカニッツァーロ反応を捉え、官能基の特性による分離・精製や分子構造の同定及び計算化学による反応機構を科学的に探究する化学実験教材を開発した。更に、四段階構成で構築した化学実験プログラムは、教員を目指す学部学生を対象として、物質における酸化還元反応の理解を目的とした実践的な検証により、プログラムの教育的な効果について一定の評価を導き出した。現在は、種々のベンズアルデヒド関連化合物を用いて、カニッツァーロ反応の適用と拡張による広領域型科学実験教材の開発を進めている所である。

### 一文 献—

- (1) 荻野和子・東海林恵子：「高校化学におけるスモールスケール生徒実験—簡単にできる電気分解の実験」, 化学と教育, 46 (11), pp.742-743, 1998
- (2) 東海林恵子・荻野和子：「電池に関するいくつかのスモールスケール実験」, 化学と教育, 49 (11), pp.712-713, 2001
- (3) 東海林恵子・荻野和子：「酸化還元に関するいくつ

かのスモールスケール実験」, 化学と教育, 49 (12), p.794, 2001

- (4) 佐藤友久：「テルミット反応」, 化学と教育, 49 (12), p.791, 2001
- (5) 加藤識泰・小野真司：「電子レンジを使用した金属鉍石の還元」, 化学と教育, 50 (7), pp.510-511, 2002
- (6) 梶山正明：「プラスチックによる酸化銅(II)の還元」, 化学と教育, 51 (10), pp.618-619, 2003
- (7) 山田秀人・綿貫真衣・古賀信吉・田中春彦：「電子レンジを用いた化学カイロ実験廃棄物中の酸化鉄の還元」, 化学と教育, 52 (3), pp.185-186, 2004
- (8) 新井君男：「プロパノールの酸化」, 化学と教育, 46 (4), pp.242-243, 1998
- (9) 梶山正明：「糖類・アミノ酸・タンパク質の識別」, 化学と教育, 51 (1), pp.32-34, 2003
- (10) 井上正之・上口恵美：「芳香があるアルデヒドの合成：陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガン(IV)によるアルコールの酸化」, 化学と教育, 58 (8), pp.380-383, 2010
- (11) 井上正之：「化学教育におけるマイクロスケール実験—過マンガン酸カリウムによるアルキルベンゼン類の酸化を中心に」, 広島大学大学院教育学研究科紀要, 53 (第二部), pp.39-47, 2004
- (12) 早藤幸隆・中川存・今倉康宏：「科学的に探究する能力と態度を育てる化学教材の開発(II)—インジゴを用いた化学実験プログラムの開発—」, 化学と教育, 48 (12), pp.828-831, 2000
- (13) 早藤幸隆・橋本佳織・砥谷健治・豊岡修・門愛子・今倉康宏：「小学生親子のための身近なビタミンCを用いた酸化還元反応を考える広領域型科学実験プログラムの実践」, 日本教育実践学会第9回研究大会論文集, 93-94, 2006
- (14) 早藤幸隆・古林伸浩・高津戸秀・今倉康宏：「酸化チタンの光触媒作用を活用する環境教育教材の開発(I)—ホルムアルデヒドの定量分析と浄化—」, 化学と教育, 53 (4), pp.231-234, 2005
- (15) Geissman, T.A., Org.React, 2, p.94, 1944
- (16) 平野恒夫・田辺和俊：「分子軌道法MOPACガイドブック—2訂版—」, 海文堂, 1994

### —注—

- 1 刺激性・有害性を指摘されている物質を含むので、直接の吸引や接触する事を避け、換気に注意してドラフトチャンバー内で取り扱う。
- 2 保護眼鏡を着用する事。
- 3 本ソフトは富士通株式会社の製品である。富士通株式会社との共同研究により、本ソフトの試供品の教育的利用の許可を得ている。

