

高校化学教材の再検討による  
新規化学教材の開発

2014

兵庫教育大学大学院  
連合学校教育学研究科

藤田正紀

# 要旨

本研究は、現役の高等学校教師として高等学校における化学教材の再検討を行ったものである。再検討内容は

- (A) 教科書の記述の妥当性について
- (B) 高校化学の実験教材
  - B-1 安全面で問題の多いアルコールの判別方法の改善
  - B-2 よい生徒実験がなかった、光学活性についての新しい教材

である。

教科書記述の妥当性については、

タンパク質の性質としてすべての「化学」教科書に記述されているビウレット反応を取り上げた。1847年に発見され、これまでタンパク質の検出や定量法として重要な反応であるが、様々な実験条件で様々な判定基準が提唱されており、決定版と言える判定条件や基準がない。今回1847年から2005年までの15のビウレット反応に関する論文を精読、整理し、その論点をまとめ、ビウレット反応の呈色に対応するビウレット錯体の構造との関連から適切と考えられる判定条件や判定基準を提案した。すなわち、ビウレット反応はジペプチドではおこらず、トリペプチド以上のペプチドでおこるという従来の定説をくつがえし、ジペプチドもビウレット反応陽性であることを文献調査と実験によって示した。それと同時に、今までビウレット反応陽性の定義が曖昧であったものを、吸収スペクトルのピーク位置を元にしたビウレット反応陽性の新しい基準 [ペプチド結合のN-Hプロトンが強アルカリ下（従来の125倍から400倍に変更）で脱プロトン化し、このような脱プロトン化したアミドの窒素が2つ銅(II)イオンに結合し、赤紫色に呈色し、そのピーク波長が590 nmよりも短波長に吸収極大を示す場合をビウレット反応陽性とすること]を提案した。

学校でおこる実験事故でもっとも多いアルコール燃焼の危険性を減らす安全な実験教材の提案として、まず、「加熱した鉄線が還元される反応を利用してアルコールを第一級、第二級と第三級アルコールに分類する」従来から知られている実験に関して、検討を行った。教科書の実験対象となる種々のアルコールの引火点と燃焼点を、水を混合した場合にどれくらい上昇するかすなわち引火しにくくなるかをしらべ、引火や燃焼が起こりにくい10%アルコール溶液で、従来のアルコールとの反応と比べて金属酸化物の還元反応の観察の容易さが遜色ないことや安全性をみいだした。

また、有機化学で重要な不斉炭素を含む化合物についての光学活性については高校化学では、実験特に生徒実験としては扱われてこなかった。そこで、光学活性（旋光性）を安価で簡便な装置によって生徒実験として扱える教材を新しく開発した。

L-乳酸を加熱すると、脱水縮合（エステル化）し、オリゴマー化さらにポリマー化する。このときらせん構造ができ、非常に大きな旋光性を示す。ノートパソコンの液晶画面に大きな分度器を映し出し、その上に加熱処理して旋光性を示すオリゴ乳酸の試料をおき、さらにその上に偏光板を載せ、もっとも暗くなる角度を旋光角として測る教材を開発した。この教材を用いて勤務校で授業実践を行い、生徒実験として良好な結果が得られた。この教材の特徴は、(1)ほとんど旋光性が見られないL-乳酸を加熱することにより大きな旋光性が得られること、(2)エステル重合によって得られた加熱生成物が生分解性プラスチックやカーボンフリーの観点からも脚光をあびているポリ乳酸であること、(3)できた重合物が一価の酸としてはたらくため、通常の中和滴定で数平均分子量を測定できることなどがあげられる。すなわち、高校化学で学習する内容を組み合わせ、教科書で必ず取り上げられる乳酸を原料として、これまで生徒実験としては扱われてこなかった旋光性に関する実際の測定を生徒実験で扱える有効性の高い教材である。

以上の高校化学の内容面ならびに生徒実験についての再検討や新しい提案を行い、学位論文とした。





# 序章 研究背景と研究目的

## 1-1 背景 高校化学の内容における問題点と生徒実験における問題点

### 1-1-1 内容面での問題点

高等学校化学の内容とそれを扱う実験についての議論や疑問、提案がこれまでも多数取り上げられてきた<sup>1-3)</sup>。

たとえば、化学結合の種類を覚えさせるよりも電子が原子間でどのようなはたらきをしているかに着目させるべきであるとか<sup>1a)</sup>、エネルギーと乱雑さに分けて反応の進む向きを説明するよりも系全体の乱雑さの増加を議論すべきであること<sup>1b)</sup>、溶解についての理解の難しさ<sup>1c)</sup>、電気化学のあやしいところ<sup>1d)</sup>、凝固点降下の説明についての疑問<sup>2)</sup>、食塩のイオンの説明<sup>3)</sup>など多数議論がなされてきた。特にグローバルスタンダードであるエンタルピーやエントロピーの扱いなどが日本の高校化学では発展的内容となっている点などが取り上げられている<sup>2)</sup>。

私自身も高校の現場で化学を教える立場からいくつかの疑問や問題点を抱いてきた。これらについて今回深く追求することによりいくらかは解決できたと考えている。

本研究の目的は、高等学校での化学の教材を検討し、よりよい教材をつくりあげることにある。たとえば、ビウレット反応については、私の修士の研究テーマがビスビウレタトコバルト(Ⅲ)酸カリウムを中心とするものであったこともあり、以前からジペプチドがビウレット反応陰性とされていることに疑問をもっていた。文献調査を進めるうち、ジペプチドである、グリシルグリシンを配位子とする錯体、ビスグリシルグリシナト銅(Ⅱ)酸カリウムが赤紫色の結晶と

して単離されており，X線結晶構造解析のデータを見ても，これはビウレット反応陽性といえるのではないかと考え，網羅的な文献調査により，ビウレット反応陽性の基準の変遷を精査した。これが次の1-1-2である。

また安全面で問題のある実験活動も<sup>4,5)</sup>など多数ある。

銅線を赤熱し，銅線上に酸化銅(II)を生成させ，アルコールの蒸気にさらし，第一・第二級アルコールに還元性があることを用いて，酸化銅(II)を還元する実験では，アルコール蒸気の発火の危険性が高い。1-1-3においてこれまでの実験法を検証した。

さらに，光学異性体に関する教材は，これまでもいくつか提案されているが，スクロース，フルクトースを用いるもの<sup>6)</sup>では，身近な物質を材料とするよい教材であるが，糖が不斉炭素を複数有する複雑な化合物であり光学異性体を理解させるための教材として最適であるとはいえない。

エチレンジアミン硫酸塩を用いるもの<sup>7)</sup>は，不斉炭素をもたない光学活性としてすぐれた教材ではあるが光学異性体を理解させるには適さない。そして，いずれも教師が生徒に見せる演示実験であり，生徒が実験できる教材はほとんどない。新しく，不斉炭素を一つ持ち，どの教科書にも紹介されている乳酸を用いた光学異性体に関する生徒実験できる教材を検討した。

これまでの光学活性についての高校化学でのあつかいについて1-1-4で検討した。

実験教材でも安全性をより高めた実験と，光学異性体に関する生徒実験できる教材を提案した。

## 1-1-2 高等学校の教科書におけるビウレット反応の

### 扱いの問題点

2012年度2年生もしくは2013年度3年生まで使用されていた「化学Ⅱ」の教科書では、ビウレット反応は、表1-1の記載がなされていた。

表1-1 ビウレット反応の化学Ⅱでの扱い

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍株式会社	化学Ⅱ	<p><b>【ビウレット反応】</b> タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にしたのち、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると <math>\text{Cu}^{2+}</math> の錯イオンが生じて赤紫色になる。この反応は2つ以上のペプチド結合をもつペプチドにみられ、ビウレット反応と呼ばれる。</p> <p>問 11 ジペプチドがビウレット反応を示さないのはなぜか。</p>	8
実教出版株式会社	化学Ⅱ 新訂版	<p>タンパク質の反応 タンパク質には、次のような成分元素の検出や呈色反応がある。</p> <p>ビウレット反応 <math>\text{Cu}^{2+}</math> と錯イオンをつくるポリペプチドが検出できる。</p> <p>その脚注 ① ジペプチドでは呈色せず、トリペプチド以上で呈色する。</p>	9



株式会社 第一学習社	高等学校 改訂 化学Ⅱ	ビウレット反応 タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にしたのち、少量の硫酸銅(Ⅱ)CuSO <sub>4</sub> 水溶液を加えると、銅(Ⅱ)イオンCu <sup>2+</sup> とペプチド結合-NH-CO-中の窒素原子が配位結合を形成し、錯イオンを生じて赤紫色になる。この反応をビウレット反応という。ビウレット反応は、2個以上のペプチド結合をもつ分子でみられる。(図 30)	10
数研出版株式会社	改訂版 高等学校 化学Ⅱ	ビウレット反応 タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると、赤紫色を示す。これはビウレット反応とよばれ、アミノ酸3分子以上からなるポリペプチドの場合、特有な赤紫色の銅(Ⅱ)錯体が生成することにより、呈色する反応である。	11
数研出版株式会社	精解 化学Ⅱ	タンパク質の呈色反応 ① タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると、赤紫色を呈する。この反応をビウレット反応という。 この反応は、2個以上のペプチド結合をもつ分子で起こる。	12

大日本 図書株 式会社	新版 化学Ⅱ	<p>タンパク質の検出 タンパク質は、ビウレット反応、キサントプロテイン反応、ニンヒドリン反応(p. 148)などの呈色反応で検出できる(図 27)</p> <p>卵白のようなタンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると、青紫～赤紫色になる。その反応をビウレット反応という。タンパク質に含まれる2個以上のペプチド結合が銅(Ⅱ)イオン <math>\text{Cu}^{2+}</math> と錯イオンをつくることで呈色する。</p>	13
大日本 図書株 式会社	化学Ⅱ	<p>タンパク質には、「実験 1」で確かめられるように、ビウレット反応、キサントプロテイン反応、ニンヒドリン反応などの呈色反応があり、検出に利用される。</p> <p>p126 実験 1 タンパク質の性質</p> <p>[実験 C] 呈色反応</p> <p>(3) 卵白溶液, ゼラチン溶液, グルタミン酸ナトリウム水溶液 1 mL を 2 本ずつ別々の試験管にとり, それぞれ次の操作を行って比較する。</p> <p>(a) ビウレット反応 希水酸化ナトリウム水溶液と 0.1 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を数滴ずつ加える。</p>	14

株式会社 三省堂	高等学校 化学Ⅱ	【ビウレット反応】タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にしたのち，少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると，赤紫色を呈する。これは，タンパク質中の2個以上のペプチド結合と銅(Ⅱ)イオンとが配位結合することにより起こる。	15
株式会社 新興出版社 啓林館	高等学校 化学Ⅱ 改訂版	▶ビウレット反応 タンパク質水溶液に水酸化ナトリウムNaOH水溶液を加えて塩基性にした後，薄い硫酸銅(Ⅱ)CuSO <sub>4</sub> 水溶液を少量加えると，ペプチド結合部位でCu <sup>2+</sup> と配位結合(→p.19)を形成して赤紫色になる。この反応をビウレット反応といい，2つ以上のペプチド結合をもつトリペプチド以上のペプチドで見られる(実験2)。	16

著者注 文献14にはジペプチドについての記述，赤紫色についての記述はない

ビウレット反応について，文献8～16すべてで取り上げられているが，ジペプチドについては，「ビウレット反応陰性」としている(文献14以外)か，記述がない(文献14)かどちらかである。

2013年度2年生または，2014年度3年生から使用されている，化学の教科書における記述について表1-2まとめた。

表 1-2 ビウレット反応の 化学 での扱い

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍株式会社	化学	<p><b>1</b> ビウレット反応 タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色になる。この反応をビウレット反応といい、2つ以上のペプチド結合を持つトリペプチド以上のペプチドで見られる。</p> <p>脚注 2つ以上のペプチド結合が、<math>\text{Cu}^{2+}</math>をはさみ込むように錯イオンを形成して呈色する。アミノ酸やペプチド結合を1つしかもたないジペプチドではこの呈色反応は起こらない。</p>	17
東京書籍株式会社	新編化学	<p>ビウレット反応 タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色になる。この反応をビウレット反応という。2つ以上のペプチド結合をもつペプチドで見られる。</p> <p>図 48 の注 アミノ酸やジペプチドでは見られない。</p>	18
実教出版株式会社	化学	<p>ビウレット反応(写真による説明)</p> <p><math>\text{Cu}^{2+}</math>と錯イオンをつくるポリペプチドが検出できる。</p>	19

		1 ジペプチドでは呈色せず，トリペプチド以上で呈色する。	
実教出版株式会社	新版化学	【ビウレット反応】 タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色を示す。この反応をビウレット反応という(図27)。この反応はトリペプチド以上で呈色するため，トリペプチド以上のペプチドの検出に用いられる。	20
株式会社第一学習社	高等学校化学	ビウレット反応 タンパク質の水溶液に，水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にしたのち，少量の硫酸銅(Ⅱ)CuSO <sub>4</sub> 水溶液を加えると，銅(Ⅱ)イオンCu <sup>2+</sup> とペプチド結合-NH-CO-中の窒素原子が配位結合を形成し，錯イオンを生じて赤紫色になる。この反応をビウレット反応という。ビウレット反応は，2個以上のペプチド結合をもつ分子でみられる。 図 12 注 アミノ酸やジペプチドではおこらない。	21
数研出版株式会社	化学	タンパク質水溶液に薄い水酸化ナトリウム水溶液と薄い硫酸銅(Ⅱ)水溶液を少量加えると，赤紫色を呈する。これをビウレット反応といい，アミノ酸3分子以上からなるポリペプ	22

		チドの場合，ペプチドが銅(Ⅱ)錯体をつくることにより呈色する。	
株式会社 新興出版社啓 林館	化学	ビウレット反応 タンパク質溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後，薄い硫酸銅(Ⅱ)CuSO <sub>4</sub> 水溶液を少量加えると，ペプチド結合部位で Cu <sup>2+</sup> と配位結合を形成して赤紫色になる。この反応をビウレット反応といい，2つ以上のペプチド結合をもつトリペプチド以上のペプチドで見られる。	23

文献 17～23 でもすべて取り上げられており，以前の「化学Ⅱ」より詳しく解説されている。ジペプチドに関する記述のある教科書はすべて「ジペプチドは呈色しない」となっている。しかし，これらの教科書では赤紫色の定義がはっきりせず，高校生に判断基準を与えない。そこでこれを再検討し，新しい基準づくりを追究することを研究目的とした。

### 1-1-3 高校化学の教科書におけるアルコールの判定法の問題点

アルコールの還元性の有無を加熱した金属線(鉄および銅)上の酸化物の金属への還元で判定する内容について、2002-2012年度使用の「化学Ⅰ」と2013年度以降の「化学」の教科書を調査しアルコールの種類と濃度について表1-3, 1-4にまとめた。これらの中で第一級アルコール、第二級アルコールと第三級アルコールを分類する実験に加熱した金属線を用いる実験は2002年～2012年度までの三省堂「高等学校化学Ⅰ」のみに紹介されている<sup>24)</sup>。他の教科書では大日本図書の新版化学Ⅰで第二級アルコールも含めて扱われているが他の教科書では第一級アルコールのみ実験の対象となっていた。一方、2013年度以降のすべての「化学」の教科書では第一級アルコールの還元性の確認実験のみ取り上げられている。

三省堂化学Ⅰで取り上げられている実験では、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールの原液を用い、加熱した鉄線で酸化されるかどうかで第一級アルコール、第二級アルコールと第三級アルコールを分類している。

加熱した金属線でアルコール(メタノールもしくはエタノール)を加熱する操作は、すべての教科書で取り上げられている。

表 1-3 加熱した銅線によるアルコール酸化の「化学Ⅰ」での記述

出版社	教科書名	内容	文献番号
三省堂	高等学校 化学Ⅰ	1-プロパノール, 2-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール	24
東京書籍	化学Ⅰ	メタノール	25
実教出版	化学Ⅰ 新訂版	メタノールの60%水溶液	26
第一学習社	高等学校 改訂	メタノール	27

	化学 I		
数研出版	改訂版 高等学校 化学 I	メタノールの 50%水溶液	28
数研出版	精解 化学 I	メタノール	29
大日本図書	新版 化学 I	メタノール, エタノール, 1- プロパノール, 2-プロパノール	30
啓林館	高等学校 化学 I 改訂版	エタノール	31
啓林館	Master 化学 I	エタノール	32
啓林館	高等学校 新編化学 1	エタノール	33

単にメタノールとか，エタノールと記述したものは文献<sup>25, 27, 29, 30, 31, 32, 33)</sup>水溶液ではなくアルコールの原液を用いていることを示している。

2013年度からの「化学」における扱いを表 1-4 にまとめた。

表 1-4 加熱した銅線によるアルコール酸化の「化学」での記述

教科書会社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍	化学	メタノール	34
東京書籍	新編化学	メタノール	35
実教出版	化学	水でうすめたメタノール	36
実教出版	新版化学	メタノール	37
第一学習社	高等学校 化学	メタノール	38
数研出版	化学	67%メタノール水溶液	39
啓林館	化学	エタノール	40



#### 1-1-4 高校化学の教科書における光学活性の扱いの問題点

これまで、光学異性体について生徒実験できる教材は紹介されておらず、教科書の説明もわかりにくい。以下に、2012年度の「化学Ⅰ」における記述を表1-5にまとめた。

表 1-5 光学異性体に関する「化学Ⅰ」の記述

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍	化学Ⅰ	<p>D 光学異性体</p> <p>乳酸の中心にある炭素原子のように、飽和炭素原子に結合する4個の基(原子または原子団)がすべて異なるとき、そのような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子が存在する化合物には、それに結合した4個の基の空間的配列が異なる1対の異性体が存在する。</p> <p>この2つの異性体は、実像と鏡像の関係にあって、重ね合わせることができない。このような異性体は光学異性体と呼ばれる。光学異性体は、ほとんどの物理的性質や化学的性質は同じであるが、生理作用やある種の光学的性質が異なる。</p>	41
実教出版	化学Ⅰ 新訂版	<p>B 乳酸と光学異性体</p> <p>乳酸 ヒドロキシ基をもつカルボン酸をヒドロキシ酸という。乳酸 <math>\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}</math> は、果実やヨーグルトの含まれているヒドロキシ酸である。乳酸の構造式注の*印をつけた炭</p>	42

		<p>素原子には、4種類の異なる原子や原子団(H, CH<sub>3</sub>, OH, COOH)が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>光学異性体 不斉炭素原子を正四面体の中心に置いて乳酸の立体構造を表すと、実像と鏡像のように、互いに重ね合わせることができない2種類の異性体が存在することがわかる。このような異性体を光学異性体という。光学異性体は、融点・密度やふつうの化学反応性などの性質は同じであるが、光に対するある種の性質が異なる。</p>	
第一学 習社	高等学 校改 訂化 学I	<p>□ヒドロキシ酸 カルボン酸のうち、分子中にヒドロキシ基をもつものを、一般的にヒドロキシ酸といい、アルコールとカルボン酸の両方の性質をもつ。ヒドロキシ酸には、クエン酸や乳酸などがある。</p> <p>乳酸分子の中央の炭素原子には、4つの異なる原子または原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。分子中に不斉炭素原子を持つ場合、原子または原子団の配置が立体的に異なる2種の異性体が存在する(図29)。これらの分子の構造は、右手と左手、または鏡に対する実像とその鏡像の関係にある。</p> <p>このような異性体を光学異性体という。光学異性体は、偏光に対する性質や、味覚などに対する作用が異なる。</p>	43

		<p>る。</p> <p>図 29 一方の光学異性体の溶液に、偏光板を通った光、すなわち偏光（振動が一平面に駆られた光）を通過させると、その振動面が傾くことが観察される。他方の異性体では、その傾く向きが逆になる。</p>	
数 研 出 版	改 訂 版 高 等 学 校 化 学 I	<p>ヨーグルトのような乳製品に含まれている乳酸は、分子中にヒドロキシ基をもつカルボン酸(→p. 232 ヒドロキシ酸)である。</p> <p>乳酸 <math>\text{CH}_3\text{-C}^*(\text{OH})\text{-COOH}</math> 分子の中で、*印の炭素原子には、たがいに違う 4 個の原子や原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>不斉炭素原子を四面体の中心に置いて、乳酸分子の模型をつくってみると、図 23 (a) と (b) の 2 種類の形ができる。(a) と (b) は、不斉炭素原子と結合している原子や原子団の立体配置が違い、実物と鏡像の関係に相当する。これら 2 種類の乳酸は、実際に存在することが知られている。</p> <p>このように 1 個の不斉炭素原子をもつ化合物には、立体的な構造の違う一対の異性体が存在する。これらの異性体の化学的性質や物理的性質はほとんど同じであるが、平面偏光に対する性質が違うので、光学異性体とよばれる。</p> <p>図 23 乳酸の光学異性体 一対の光</p>	44

		<p>学異性体は、実物と鏡像との関係に相当するから、鏡像異性体ともよばれる。なお、これらは人間の右手と左手の関係にたとえられることが多い。</p> <p>注</p> <p>1) におい・味、その他の性質が違う場合もある。</p> <p>2) ある一平面だけで振動する光を平面偏光という。</p> <p>3) 光学異性体や幾何異性体は、原子の結合の順序が同じで立体構造だけが異なる異性体(立体異性体)である。</p>	
数研出版	精解 化学 I	<p>光学異性体 乳酸分子の中心にある C 原子は、<math>\text{CH}_3-</math>、<math>\text{H}-</math>、<math>-\text{OH}</math>、<math>-\text{COOH}</math> の 4 種類の原子や原子団と結合している。このように、すべてちがう 4 種類の原子や原子団と結合している C 原子を不斉炭素原子という。</p> <p>不斉炭素原子をもつ化合物には、立体的な配置がちがう異性体が存在する。これらの異性体は、融点・沸点・密度などの性質はほとんど同じであるが、光に対する性質がちがう。そのため、このような異性体は光学異性体とよばれる。</p> <p>注</p> <p>光学異性体や幾何異性体は、原子の結合の順序は同じで立体構造だけが違う異性体なので、構造異性体に対して立体異性体とよばれる。</p>	45

大日本 図書	新版化 学 I	<p>2 光学異性体</p> <p>乳酸の分子中には、図 25 や図 26 で *印をつけたように、結合している 4 つの原子または原子団がすべて異なる炭素原子がある。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>不斉炭素原子を中心にして分子構造を考えると、原子の空間的配置が異なるため、互いに実像と鏡像の関係にあり、立体的に重ね合わせることができない 2 種類の化合物ができる。これら 2 つの化合物は互いに光学異性体 (鏡像異性体) の関係にあるという。光学異性体は立体異性体の 1 つである。</p> <p>光学異性体どうしの融点や沸点はほとんど同じだが、偏光に対する性質が異なるため、これを利用して構造を判別できる。また、味、におい、毒性など生物体への作用は異なっている。</p> <p>注</p> <p>光学異性体を区別して表すとき炭水化物やアミノ酸では、D-あるいは L-を名称の前につける。天然に存在する光学異性体は通常 D 体か L 体の一方のみである。</p> <p>p. 225</p> <p>発展 鏡像異性体</p> <p>人間をはじめ生物のすべては鏡像異性体のうち、一方しか利用できない。</p> <p>たとえば、L-グルタミン酸ナトリウムはうま味成分の 1 つであるが、この</p>	46
-----------	------------	---	----

		<p>化合物の鏡像異性体である D-グルタミン酸ナトリウムは、うま味がないので調味料にはならない。</p> <p>また、香料や医薬に利用されるメントールには清涼感があるが、その鏡像異性体に清涼感はあまりない。</p> <p>さらに、人間にたいへん役立つ分子であっても、その鏡像異性体は猛毒である場合さえある。そこで、人間が利用できる物質を化学的に合成する際、鏡像異性体をつくり分けることがきわめて大切になってくる。これは簡単なことではないため、多くの物質について鏡像異性体の選択的合成法を発見した野依良治は 2001 年のノーベル化学賞を受賞した。</p>	
三省堂	高等学校 化学 I	<p>光学異性体 乳酸 <math>\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}</math> の分子中には、4 種の異なる原子や原子団と結合している炭素原子 (<math>\text{C}^*</math>) が存在する。この炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を 1 つもつ化合物には、原子や原子団の空間的は位置の異なる 2 種類の異性体が存在する (図 12)。これらの異性体を光学異性体という。</p> <p>光学異性体は互いに重ね合わせることができないが、一方を鏡にうつすと、その鏡像は他方と同じになるという関係にある。これらは物理的・化学的性質はほとんど同じであるが、ある種の光学的性質とにおいて、味や消化などの生理作用が異なる。</p>	47

啓林館	高等学校化学 I 改訂版	<p>結合する 4 つの原子や原子団がすべて異なる炭素原子が存在する。このような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を正四面体の中心に置いて乳酸の立体構造を考えると、2 種類の立体異性体が存在し、これら 2 つの分子は重ね合わせることができない。図 15 の (a) と (b) の性質 (融点や密度など) は等しいが、平面偏光に対する性質が異なるので、互いに光学異性体という。それらは左手と右手の関係のように、一方は他方の鏡像になっているので鏡像異性体ともよばれる。生体内の反応では、どちらか一方の光学異性体のみが関与することが多い。</p> <p>注</p> <p>1 <math>\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}</math> のように、不斉炭素原子に * 印をつけて区別することが多い。</p> <p>2 振動方向と伝播方向が同一平面に含まれる光を平面偏光 (直線偏光) といい、平面偏光をある物質の溶液中を通過させたとき、その面が右か左に回転する場合、その物質は光学活性 (旋光性) をもつという。この回転角度は、光学異性体どうしでは、同じ大きさで逆方向になる。</p>	48
啓林館	Master 化学 I	<p>乳酸と光学異性体</p> <p>【乳酸】カルボン酸のうち、分子中にヒドロキシ基 <math>\text{-OH}</math> をもつものをヒドロキシ酸という。ヒドロキシ酸は、アルコールとカルボン酸の両方の性質</p>	49

		<p>をもち、乳酸や酒石酸がある。</p> <p>乳酸 <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> は、無色の結晶で、糖類の発酵により生じ、乳製品に含まれる。</p> <p>【光学異性体】乳酸の分子中には、4つの異なる原子や原子団が結合している炭素原子が存在する。このような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を正四面体の中心に置いて乳酸の立体構造を考えると、2種類の立体異性体が存在することがわかる。図 20 の (a) と (b) は、融点・沸点などの性質は等しいが、ある種の光学的性質が異なり、互いに光学異性体という。(a) と (b) は左手と右手の関係のように、一方は他方に対しての鏡像になっている(鏡像体)。</p>	
啓林館	高等学校新編化学 I	<p>乳酸</p> <p><math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> は、分子中にヒドロキシ基-OH とカルボキシル基-COOH の2種類の官能基をもつ。このようなカルボン酸をヒドロキシ酸という。</p> <p>乳酸は糖類の乳酸発酵により生じ、ヨーグルトなどの乳製品に含まれる。</p> <p>また、乳酸は4種類の異なる原子や原子団が1個の炭素原子に結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を正四面体の中心において乳酸の立体構造を考えると、図 13 のような2種類の異性体が存在する。(a) と (b) は、左手と右手の関係にあり、一方は他方の鏡像に</p>	50



		なっている。両者の性質はほぼ等しいが、ある種の光学的な性質が異なり、互いに光学異性体とよばれる。	
--	--	--	--

鏡像体と右手左手の関係などが図示されているがここではこれらの記述と同時に省略した。

2013年度からの「化学」では以下のように記述されている。

表 1-6 光学異性体の「化学」での記述

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍株式会社	化学	<p>鏡像異性体</p> <p>乳酸分子の中央の炭素原子には、メチル基-CH<sub>3</sub>、ヒドロキシ基-OH、カルボキシ基-COOH、水素原子-Hのように、4種の異なる原子または原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>不斉炭素原子をもつ化合物には、原子または原子団の立体的な配置が異なり、互いに重ね合わせることのできない2種の異性体が存在する(図16)。</p> <p>これらの分子は、互いに鏡に対する実像と鏡像または、右手と左手の関係にあるので、互いに鏡像異性体であるという。</p> <p>鏡像異性体は、ほとんどの物理的性質(融点、沸点、密度など)や化学的性質(反応性など)は同じであるが、ある種の光学的性質が異なるので、光学異性体ともよばれる。また、鏡像異性体は味やにおいなど生物</p>	51

		<p>に対する作用(生理作用)が異なることもある。</p> <p>なお, 1 対の鏡像異性体は, D-, L- の記号をつけて区別される。</p> <p>コラム欄 旋光性について</p> <p>自然光の振動面はあらゆる方向を向いているが, 偏光板を通すと, 一方向のみで振動する偏光が得られる。その振動面を偏光面という。</p> <p>通過してくる光に向かって偏光面を回転させる性質を旋光性といい, 左, 右に回転させる性質を, それぞれ左旋性(-), 右旋性(+)という。旋光性の大きさは旋光度で表され, 鏡像体の一方が右旋性であれば, 他方は左旋性となり, その回転角は等しい。例えば, 図 16 の D-乳酸の旋光度が<math>-3.8^{\circ}</math> とすると, その鏡像異性体である L-乳酸の旋光度は<math>+3.8^{\circ}</math> という関係にある。なお, D 型であるか L 型であるかと, 旋光性が右旋性であるか左旋性であるかは, 関係がない。</p>	
東京書籍株式会社	新編化学	<p>鏡像異性体</p> <p>乳酸分子の中心の炭素原子には, 右図のように, メチル基-<math>\text{CH}_3</math>, ヒドロキシ基-OH, カルボキシ基-<math>\text{COOH}</math>, 水素原子-H の 4 種類の異なる原子と原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>不斉炭素原子をもつ化合物には,</p>	52

		<p>原子または原子団の立体的な配置が異なる実体と鏡像(鏡に映った像), または左手と右手の関係にある2種類の分子が存在する。これらの分子は互いに重ね合わせることができないので, 互いに立体異性体(p195)である。これらの異性体を鏡像異性体という。鏡像異性体は, 物理的性質や化学的性質はほとんど同じであるが, 光学的性質が異なる。なお, 1対の鏡像異性体は, D-, L-の記号をつけて区別される。</p> <p>また, 鏡像異性体は, 味やにおいなど生物に対する作用(生理作用)が異なる場合がある。</p>	
実教出版株式会社	化学	<p>乳酸と光学異性体</p> <p>乳酸 ヒドロキシ基をもつカルボン酸をヒドロキシ酸という。</p> <p>乳酸 <math>\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-COOH}</math> は, 果実やヨーグルトに含まれているヒドロキシ酸である。乳酸の構造式中の*印をつけた炭素原子には, 4種類の異なる原子や原子団(H, <math>\text{CH}_3</math>, OH, COOH)が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。</p> <p>光学異性体 不斉炭素原子を正四面体の中心において乳酸の立体構造を表すと, 実物と鏡像のように, 互いに重ねあわせることができない2種類の異性体が存在することがわかる。このような異性体を鏡像</p>	53

		<p>異性体という。鏡像異性体は、融点・密度やふつうの化学反応性などの性質は同じであるが、光に対する性質に違いがあるため、光学異性体ともよばれる。</p> <p>1 そろっていないことを不斉という。</p> <p>旋光性</p> <p>光学異性体は、化学的性質や物理的性質はほとんど同じであるが、偏光に対する性質が異なる。たとえば、偏光を乳酸の水溶液に通じたとき、その振動面(偏光面)を光源に向かって右方向に回転させる乳酸と、左方向に回転させる乳酸がある。このような性質を旋光性といい、右へ回転させる場合は右旋性(d-または+で表す)、左へ回転させる場合は左旋性(l-または-で表す)という。すなわち、偏光を d-乳酸の水溶液に通すと、偏光面は右に回転する。</p> <p>普通の光は、無数の方向に振動している。垂直方向に軸をもつ偏光板に光を通すと、P面(偏光面)だけに振動する光(偏光)が得られる。偏光が d-乳酸水溶液の入っている容器を通過すると、偏光面が右に回転してP' のようになる。(図は省略)</p>	
実教出版株式会社	新版化学	<p>乳酸と光学異性体</p> <p>乳酸▶ 乳酸 <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> のように、カルボキシ基の他にヒドロキシ</p>	54

		<p>基をもつカルボン酸をヒドロキシ酸という。乳酸分子の中央の炭素原子（図 16 * 印の原子）には，<math>-CH_3</math>，<math>-H</math>，<math>-OH</math>，<math>-COOH</math> の 4 種類の原子や官能基が結合している（図 16）。このように，4 種類の異なる原子や原子団が結合している炭素原子を不斉炭素原子という。光学異性体▶乳酸のように，不斉炭素をもつ化合物には，立体的な配置の異なる 2 種類の化合物が存在する。図 16 の乳酸の (a) と (b) は，実像と鏡像の関係になっており，たがいに重ね合わせることができない。このような関係の立体異性体を光学異性体という。</p> <p>光学異性体は，融点や沸点，一般的な化学反応性などの性質はほとんど同じであるが，光に対するふるまいが異なる。</p>	
株式会社 第一学習社	高等学校 化学	<p>光学異性体 乳酸分子の中央の炭素原子には，4 つの異なる原子，または原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。分子中に不斉炭素原子をもつ場合，この分子には，原子または原子団の配置が立体的に異なる 2 種の異性体が存在する（図 16）。これらの分子の構造は，右手と左手，または鏡に対する実像とその鏡像の関係にある。このような異性体を光学異性体という。光学異性体は，融点や密度などは同じであるが，偏光に対</p>	55

		<p>する性質や、味覚などに対する作用が異なる。</p> <p>タンパク質を構成する、アラニン <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}</math> のような <math>\alpha</math>-アミノ酸にも、不斉炭素があり、光学異性体が存在する(→p. 318)。</p> <p>一方の光学異性体の溶液に、偏光板を通った光、すなわち偏光(振動面が一平面内に限られた光)を通過させると、その振動面が傾くことが観察される。他方の異性体では、その傾く向きが逆になる。</p>	
数研出版株式会社	化学	<p>これらは互いに光学異性体あるいは鏡像異性体とよばれる。光学異性体どうしは、物理的性質や化学的性質はほとんど同じであるが、光に対する性質が異なり、生物体に対する作用(味・におい・薬としての作用)も異なるのが普通である。</p> <p>発展 ある平面内だけで振動する光を平面偏光という。光学異性体の溶液内を平面偏光が通過するとき、回転する性質を旋光性といい、その向きは光学異性体どうしで異なる。</p>	56
株式会社新興出版社啓林館	化学	<p>乳酸・アラニンと光学異性体</p> <p>乳酸 分子中にカルボキシ基-COOHとヒドロキシ基-OHの2種類の官能基をもつカルボン酸をヒドロキシ酸という。そのうち乳酸 <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> は無色の結晶(融点</p>	57

		<p>17°C)で、糖類の発酵で生じ、乳製品に含まれ、酸味剤に利用される (→p. 268 写真)。</p> <p style="text-align: right;">乳酸菌など</p> <p style="text-align: center;"> <math>C_6H_{12}O_6 \rightarrow</math>          グルコース      乳酸発酵       </p> <p style="text-align: center;"> <math>2 \text{CH}_3\text{-CH-COOH}</math>          乳酸                           OH       </p> <p>光学異性体 乳酸分子には、結合する4つの原子や原子団が全て異なる炭素原子が存在する。このような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を正四面体の中心に置き乳酸の立体構造を考えると、2種類の立体異性体が存在し、これら2つの分子は重ね合わせることができない。右上図の(a)と(b)の性質(融点や密度など)は等しいが、平面偏光に対する性質が異なるので、互いに光学異性体という。そのうち、左手と右手の関係のように、一方が他方の鏡像になっている場合は鏡像異性体(エナンチオマー, 対掌体)という。</p> <p>乳酸の-OHをアミノ基 -NH<sub>2</sub>に換えた構造のアラニン CH<sub>3</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)COOHも不斉炭素原子をもち、光学異性体が存在する。</p> <p>不斉炭素原子をもつ化合物を通</p>	
--	--	---	--

	<p>常の化学反応を用いて合成すると、光学異性体の右手型と左手型の等量混合物(ラセミ体)が得られる。一方、生体内の反応は、酵素などの作用により有用な光学異性体の一方だけをつくる。したがって、一方だけの光学異性体のみを合成すること(不斉合成)は、その合成から利用までの過程を効率化できるという面で重要である。</p> <p>脚注 電場の振動方向と伝播方向が同一平面上に含まれる光を平面偏光(直線偏光)といい、平面偏光である物質の溶液中を通過させたとき、その面が右か左に回転すると、その物質は光学活性(旋光性)をもつという。この回転角度は、光学異性体どうしでは同じ大きさで逆符号になる。</p>	
--	---	--

以上、文献 41～47 には乳酸が不斉炭素をもつという記述は詳しく載っているが、実験や実習は示されていない。このため、旋光性の定義である偏光面の回転を高校生が具体的にイメージすることが難しい。そこでこれを解決することに取り組んだ



## 1-2 研究の目的

前説までに指摘した高校化学の題材や実験における問題点の解決が本研究の目的である。

- (1) ビウレット反応の文献調査や実験を通してジペプチドがビウレット反応陽性かどうかの検討とビウレット反応の陽性の判断基準の科学的に合致する新基準の提案。
- (2) 加熱した銅線を用いる酸化銅の還元の有無によるアルコールの判定法を、より安全に実験できる方法の検討。
- (3) 光学活性に関する実験教材の提案。

を本研究の目的とした。

## 第2章 ビウレット反応の実験条件・判定基準の検討と提案

序章でも示したようにジペプチドはこれまでビウレット反応陰性であるとされてきた。その理由の1つは、硫酸銅(II)と水酸化ナトリウムを用いていることがあげられる。また、Kober ら<sup>58)</sup>の研究でジペプチドをビウレット反応陰性と記したこともあげられる。

ビウレット反応はタンパク質の検出に古くから用いられ、高等学校「化学Ⅱ」, 「化学」でも取り上げられている。(表 1-1, 1-2 参照)

一方、ジペプチドでもビウレット反応陽性であるとの記述<sup>59)</sup>がある。ただし脱プロトンをしたペプチドと銅(II)イオンの相互作用の記述に誤りがある。そこでグリシルグリシンのようなジペプチドがビウレット反応陽性か陰性かを文献調査ならびに、実験条件を検討した。

## 2-1 ビウレット反応の研究史

### 2-1-1 銅(II)イオンとビウレット, ジペプチドの錯体

ビウレットは分子の名称でその構造を図1左に示す。1847年に Wiedemann はビウレットと銅(II)イオンをアルカリ性になると赤色になることを発見した<sup>60)</sup>。Schiff は1897年 はじめてビスビウレタト銅(II)酸カリウム,  $K_2[Cu(biu)_2]$  (biu はビウレタトイオン図2-1右を示す)を単離した<sup>60)</sup>。

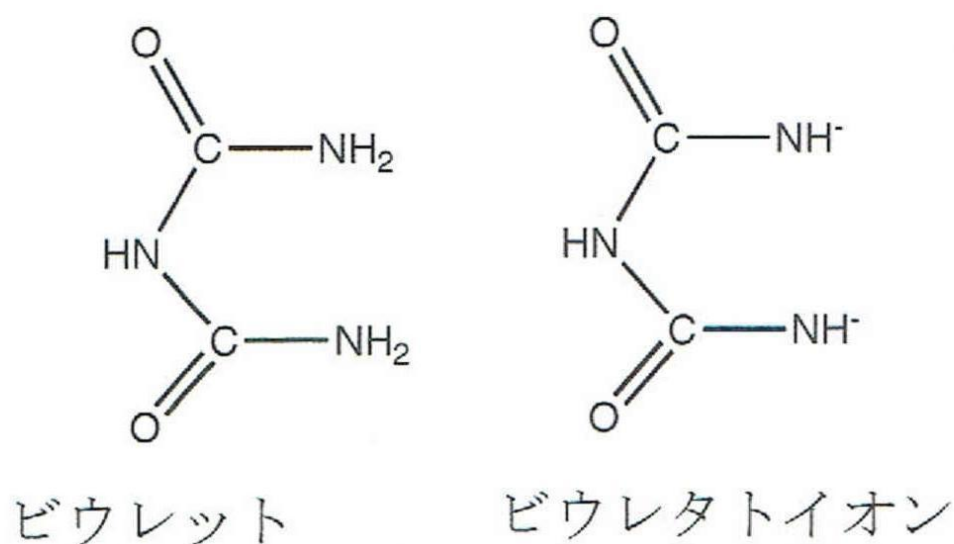


図 2-1 ビウレットとビウレタトイオンの構造

ジペプチドとビウレット反応についての主な研究を表 2-1 にまとめて示す。文献も表に記載している。

表 2-1 ビウレット反応についての研究史

年	第1著者	業績	銅(Ⅱ)イオ とアルカリ	文献
1847	Wiedemann	ビウレットと 銅(Ⅱ)イオンと水酸 化カリウムにより 赤色に呈色するこ とを発見	酸化銅(Ⅱ) と水酸化 カリウム	60
1872	Ritthausen	タンパク質と銅(Ⅱ) イオンと水酸化カ リウムにより赤紫 色に呈色すること を発見	酸化銅(Ⅱ) と水酸化 カリウム	61
1883	Brucke	タンパク質と銅(Ⅱ) イオンと水酸化カ リウムの呈色反応 をビウレット反応 とよぶ	酸化銅(Ⅱ) と水酸化 カリウム	62

1897	Schiff	ビスビウレタト銅(II)酸カリウムを単離	硝酸銅(II) 硫酸銅(II) と水酸化カリウム	60
1914	Riegler	ビウレット反応がタンパク質の定量に使えると提唱	硫酸銅(II) と水酸化ナトリウム	63
1916	Kober	ジペプチドはビウレット反応陰性であると報告	酸化銅(II) と水酸化カリウム	58
1933	Rising	アミノ酸アミドがビウレット反応陽性であると報告	水酸化銅(II) とアルカリ無し, 酢酸銅(II) と水酸化ナトリウム	64

1937	Feldman	トリペプチド以上のペプチドでビウレット反応陽性と報告	水酸化銅(Ⅱ)と水酸化ナトリウム	65
1949	Gornall	ビウレット反応によるタンパク定量用試薬の決定版を報告	硫酸銅(Ⅱ)と水酸化ナトリウム	66
1959	Freeman	ビスビウレタト銅(Ⅱ)酸カリウムのX線構造解析	酢酸銅(Ⅱ)と水酸化カリウム	67
1964	Itzhaki	ビウレット反応によるタンパク定量に310 nmの吸光度を用いることを提唱	硫酸銅(Ⅱ)と水酸化ナトリウム	68

1966	Nakao	ビスグリシルグリ シナト銅(II)酸カリ ウムの単離	水酸化銅(II) と水酸化カリ ウム	69
1968	Sugiha ra	ビスグリシルグリ シナト銅(II)酸カリ ウムのX線構造解 析	水酸化銅(II) と水酸化カリ ウム	70
1974	Billo	ペプチドの脱プロ トンをともなう配 位とともなわない 配位の銅(II)イオン との錯体の吸収帯 の違いについて	記述無し	71
2005	Hortin	ジペプチドのビウ レット反応の再検 討	硫酸銅(II) 水酸化 トリウム	72

タンパク質がビウレットと同じように銅(II)イオンを加えアルカ

リ性にすることで赤紫色に呈色することは Ritthausen<sup>61)</sup>によって発見された。

ビウレット反応という名のつくもっとも古い文献は Brucke<sup>62)</sup>である。銅(II)イオンは酸化銅(II)を用いており、硫酸銅(II)ではない。

Kober ら<sup>58)</sup>は水酸化銅(II)を用いていろいろなペプチドとの反応を研究し、アミノ酸とジペプチドをビウレット反応陰性、トリペプチドをセミビウレットとよびビウレット反応半分陽性、テトラペプチド以上をビウレット反応陽性と呼ぶとしている。ただし、Kober ら<sup>58)</sup>の実験はペプチドと銅(II)イオンとのモル比も記載されておらず吸収スペクトルの測定もジペプチドでは中性溶液のデータのみでアルカリ性ではおこなわれていない。ジペプチドがビウレット反応陰性であるという指摘はこれが最初である。

その後 Rising ら<sup>64)</sup>がペプチドと銅(II)イオンとの研究を行い、グリシンアミドのようなアミノ酸アミドがビウレット反応陽性であることを示している。Feldman<sup>65)</sup>はトリペプチドはビウレット反応陽性であるがグリシルグリシンは銅イオンと錯体をつくらないとしている。

Freeman<sup>67)</sup>は  $K_2[Cu(biu)_2]$  をはじめとする銅(II)イオンとペプチドとの化合物の X 線結晶解析を行い、銅(II)イオンとペプチドから水素イオンが解離した窒素陰イオンが配位結合していることを確かめた。

Nakao ら<sup>69)</sup>は単離が困難であった  $K_2[Cu(glygly)_2]$  を赤紫色の結晶として単離し、Sugihara ら<sup>70)</sup>によって単結晶 X 線構造解析がなされた。それによれば銅(II)イオンのまわりにアミノ基の窒素と、ペプチドから水素イオンがはずれた窒素イオンが平面に 4 つ配位しペプチドのカルボキシル基が別の銅(II)イオンの上下に配位した構造となっている(図 2-2)。



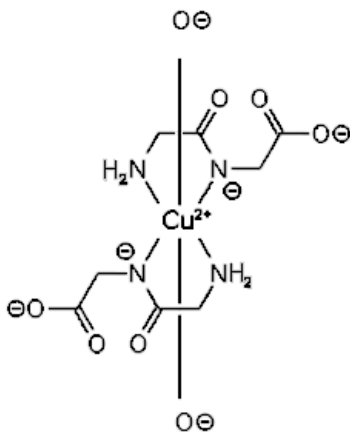


図 2-2  $K_2[Cu(glygly)_2]$  の構造 (Sugihara<sup>70</sup>, 1968:208) にもとづく

銅(II)イオンとピウレット, アミノ酸アミド, ジペプチドなどについての吸収スペクトルの研究を行った Billo<sup>71</sup>)の結果の一部を表 2-2 に示す。

表 2-2 銅(II)イオンの錯体の吸収スペクトルデータ (文献 71 Billo, 1974:615 より引用)

物 質	吸収極大波長, $\lambda / \text{nm}$
$[Cu(Ga)_2]^{2+}$ [1]	665
$[Cu(Ga)(H_1Ga)]^+$ [2]	605
$[Cu(H_1Ga)_2]$ [3]	540
$[Cu(H_2GGG)]^-$ [4]	555
$[Cu(H_2GGGG)]^-$ [5]	590
$[Cu(H_3GGGG)]^{2-}$ [6]	520
$[Cu(biu)]^{2-}$ [7]	505

ここで  $GG^-$  はグリシルグリシナト  $GGG^-$  はグリシルグリシルグリシナト,  $GGGG^-$  はグリシルグリシルグリシルグリシナトをあらわす。Ga はグリシンアミドをあらわす。  $H_n$  はペプチド結合から水素イオンが  $n$  個はずれ陰イオンとなって配位していることを示している。

表 2-2 の錯体[1]はグリシンアミドがそのまま2つ  $Cu^{2+}$  に配位し錯体[2]はグリシンアミドが脱プロトン化したものが1つとグリシンアミドそのままのものが1つ配位した錯体で、両者は 600 nm より長波長にピークがある。一方、脱プロトンかしたグリシンアミドが2つ  $Cu^{2+}$  に配位した錯体[3], トリペプチドから2つ脱プロトン化したもの[4], テトラペプチドから2つまたは3つ脱プロトン化したものした錯体[5], [6]では、590 nm よりも短波長にピークがみられる。ペプチドから4つの脱プロトン化に対応する、ビスビウレタト  $Cu(II)$  錯体[7]では、より短波長の 505 nm にピークがみられる。

以上より、590 nm より短波長にピークが見られる場合は脱プロトン化したペプチドが2つ以上  $Cu^{2+}$  に配位していると判定できる。

## 2-2-2 タンパク質定量法としてのビウレット反応

ビウレット反応を利用したタンパク質の定量は 1914 年の Riegler<sup>63)</sup>にはじまる。硫酸銅(II)と水酸化ナトリウムを用いる手法は Riegler<sup>63)</sup>から始まった。Gornall<sup>66)</sup>によって、ビウレット反応を利用したタンパク質の定量は 540 nm の吸光度を調べる方法として完成した。Gornall<sup>66)</sup>の方法ではタンパク質 1~10 mg に対して銅(II)イオンを  $2.4 \times 10^{-5}$  mol 程度加え水酸化ナトリウムを物質量で銅(II)イオンの 125 倍程度加えている。540 nm の吸光度に対するタンパク質の分子量の検量線を用いて、タンパク質の分子量が推定されてきた。

Itzhaki ら<sup>68)</sup>はさらに感度を上げるために、紫外線領域(310 nm)での吸光度を測定するマイクロビウレット法を報告した。Itzhaki ら<sup>68)</sup>はジペプチドに関しても多くの実験を行っており、この方法ではタンパク質 0.05~1 mg にたいして銅(II)イオンを  $8.4 \times 10^{-6}$  mol, 水酸化ナトリウムを物質量で銅(II)イオンの 90 倍程度加えている。また、プロリンのイミノ基でペプチド結合したジペプチドでは脱プロトン化が元来不可能であるので、他のジペプチドと異なり吸収を示さないことを報告している。

Hortin ら<sup>72)</sup>は 540 nm での吸光度がジペプチドはポリペプチドの半分くらいの値を示すとしているがジペプチドの錯体の色は青色であるとしている。彼らの報告ではペプチド類 0.15 mg にたいして銅(II)イオンを  $1.68 \times 10^{-6}$  mol, 水酸化ナトリウムを物質量で 125 倍用いている。また、Itzhaki ら<sup>68)</sup>と同様にプロリンのイミド基でペプチド結合したペプチドではポリペプチドの 100 分の一程度の吸光度しか示しないと報告している。しかし、これらのアルカリ条件ではグリシルグリシナトのようなジペプチドのペプチド結合は脱プロトン化しないためビウレット呈色反応を示さない。

## 2-2 ビウレット反応の判定のための実験条件の検討

銅(II)イオンの錯体としてビウレット反応の出発物質を歴史的にみたととき、はじめは酸化銅(II)、後には水酸化銅(II)が用いられており、硫酸銅(II)は使われていない。

ペプチドの中でもプロリンのイミド基でペプチド結合したペプチドはビウレット反応陰性である。これは、ビウレット反応がペプチド結合から水素イオンがはずれた窒素マイナスイオン部位が銅(II)イオンに配位することによっておこり、プロリンのように水素イオンがはずれることのできないペプチドの窒素原子では銅(II)イオンと錯体をつくることのできないと考えられた。

このようにビウレット反応がおこるためには水素イオンを解離させられるペプチド結合をもつことが必要であり、グリシンアミドやグリシルグリシンではそのようなペプチド結合が1つある(図 2-3)。

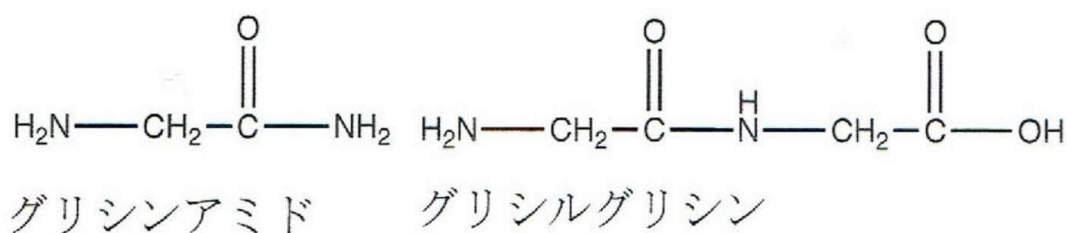


図 2-3 グリシンアミドとグリシルグリシンの構造式

Rising ら<sup>64)</sup>の報告しているグリシンアミドなどのアミノ酸アミドがビウレット反応陽性であるので、ペプチド結合を1つもつアミノ酸アミドと同じくペプチド結合を1つもつジペプチドもビウレット反応陽性を示すと判断すべきである。

## 2-3 ビウレット反応の判定基準の提案

ビウレット反応陽性かどうかの基準はペプチドに水酸化ナトリウムと硫酸銅(II)を加えたときの赤紫色の発色を呈するかどうかである。

Rising らがビウレット反応陽性として合成した錯体は、表 2-2 の  $[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Ga})_2]$  であり、 $[\text{Cu}(\text{Ga})(\text{H}_1\text{Ga})]^+$  や  $[\text{Cu}(\text{Ga})_2]^{2+}$  はビウレット反応陽性ではない。

$[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Ga})_2]$  や  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GGG})]$  がビウレット反応陽性であり  $[\text{Cu}(\text{Ga})(\text{H}_1\text{Ga})]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{Ga})_2]^{2+}$  がビウレット反応陰性であることから銅(II)イオンのまわりに水素イオンを解離したペプチド結合が2個配位すればビウレット反応陽性に特徴的な赤紫色の発色の原因である 590 nm よりも短波長側の吸収帯がみられる。

これを判断基準とすれば  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{GGGG})]^-$  もビウレット反応陽性である。すなわち水素イオンが解離したペプチド結合が同一の銅(II)イオンに2つ配位することにより吸収極大が短波長側にシフトしたものをビウレット反応陽性とする基準が合理的である。この判断基準に従えば Nakao らの合成した  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{glygly})_2]$  は 555 nm に吸収極大をもつ<sup>69)</sup>のでビウレット反応陽性となる。

我々の新しいビウレット反応の判定基準としては、「脱プロトン化したペプチド結合が2個配位し、その特徴である 590 nm より短波長側に吸収帯が見られること。」

これを満たした場合にビウレット反応陽性とする。

## 2-4 実験条件の検討

上述したように、歴史的には硫酸銅水溶液と水酸化ナトリウムを用いるというビウレット反応の条件は、タンパク質定量を目的とした、Riegler<sup>63)</sup>から始まり、ビウレット反応陽性かどうかという判定基準とは直接の関係はないのであるが、教科書の説明に硫酸銅水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を用いると記述されており、赤紫色に呈色するとされているので、硫酸銅水溶液と水酸化ナトリウムを用いて赤紫色が呈色する条件を検討してみた。

(実験材料) 硫酸銅(Ⅱ)五水和物, 水酸化ナトリウム, グリシルグリシン, 塩化銅(Ⅱ)二水和物, 水酸化カリウム, 10 mL ビーカー

(実験手順) 5 mmol/L の硫酸銅(Ⅱ)五水和物の水溶液 5 mL をビーカーにとり, グリシルグリシンを 0.15 mol 加えて溶かし, そこへ 2.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5 mL 加える。赤紫色の水溶液ができ 590 nm よりも短波長側に吸収帯が見られる。これはジペプチド硫酸銅(Ⅱ)五水和物のかわりに塩化銅(Ⅱ)二水和物を用いても同様に赤紫色の水溶液が得られる。

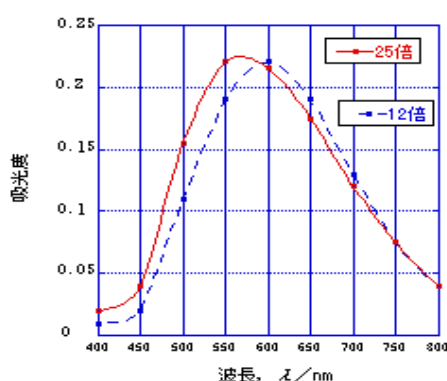
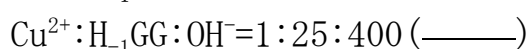
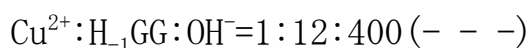


図 2-4 グリシルグリシンの量による吸収スペクトルの違い



この方法は Gornall<sup>66)</sup>, Itzhaki<sup>68)</sup>, Hortin<sup>72)</sup>らの方法に比べてペプチドとアルカリの量が多い。今回我々が提案した量はビウレット反応陽性に特有な赤紫色の呈色を示す条件を検討した結果得られたものである。グリシルグリシンの量を減らすと青色もしくは青紫色の呈色となる。たとえば、硫酸銅(II)  $2.6 \times 10^{-5}$  mol に対して物質量で400倍の水酸化ナトリウムと物質量で12倍量のグリシルグリシンを用いた水溶液では609 nm に吸収極大を示し青紫色にみえ、25倍量のグリシルグリシンを用いると580 nm に吸収極大を示し赤紫色に見える(図2-4)。これは脱プロトン化したジペプチドである  $H_1GG$  の配位能が弱く、配位子濃度が大過剰でビスキレート錯体が生成していると考えられる。

アルカリの量に関しても  $2.6 \times 10^{-5}$  mol の硫酸銅(II)に対して物質量で30倍のグリシルグリシンと物質量で350倍の水酸化ナトリウムを用いたときは610 nm に吸収極大を示し、青紫色に見えるが、同じ液に400倍の水酸化ナトリウムを用いると550 nm に吸収極大を示し赤紫色に見える(図2-5)。このことより、GG のジペプチドの脱プロトン化がおこる条件としてより強アルカリ下が必要であることがわかる。

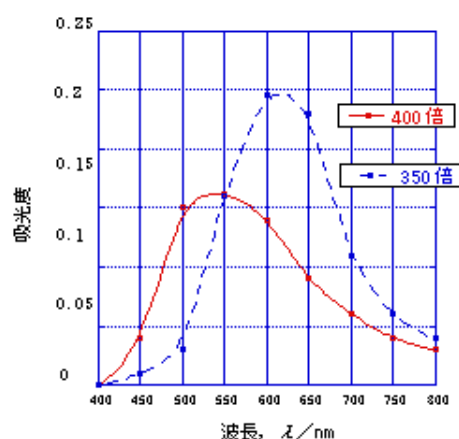
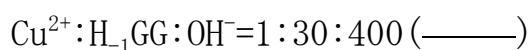
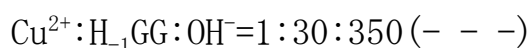


図2-5 アルカリの量による吸収スペクトルの違い



本論文で検討し提案する条件では、トリペプチド以上でおきるといわれていたビウレット反応がジペプチドであるグリシルグリシンでも起きた。これはジペプチドであるグリシルグリシンでは脱プロトン化は12.5倍のアルカリ条件でおこり  $\text{Cu}^{2+}$  への脱プロトンしたペプチド結合による配位も  $\text{Cu}^{2+}$  に対して30倍の配位子量条件で優勢となることがわかった。

ビウレット反応をタンパク質中のペプチド結合の存在の判定としてジペプチドも含めてすべてのポリペプチドでビウレット反応要請となる条件を、高等学校化学の教科書において本判定基準をもちいることにより一般的で明確なビウレット反応を示すことができる。



### 第3章 アルコールの判定法の改善

すべての高校化学の教科書(文献24~40)で扱われている、加熱した銅線を用いるアルコール酸化の判定法は序章1-1-3で述べたように事故の可能性の高い実験である。すなわち、メタノールは20~22℃のとき、エタノールでは20~25℃のときの飽和蒸気圧が爆発圧力の強い空気との混合気体となっている<sup>73)</sup>。このため実験中に発火する可能性がある。

水溶液であってもアルコール濃度が高ければ引火・燃焼する可能性はある<sup>74)</sup>。

この危険性を減らすため、体積比10%水溶液を用いる改良法を検討した。

### 3-1 高校化学で扱うアルコールの引火点と燃焼点

文献74では、アルコールごとに引火点・燃焼点をグラフにしているが、燃焼点と引火点にわけて、作り直した図を以下に示す。

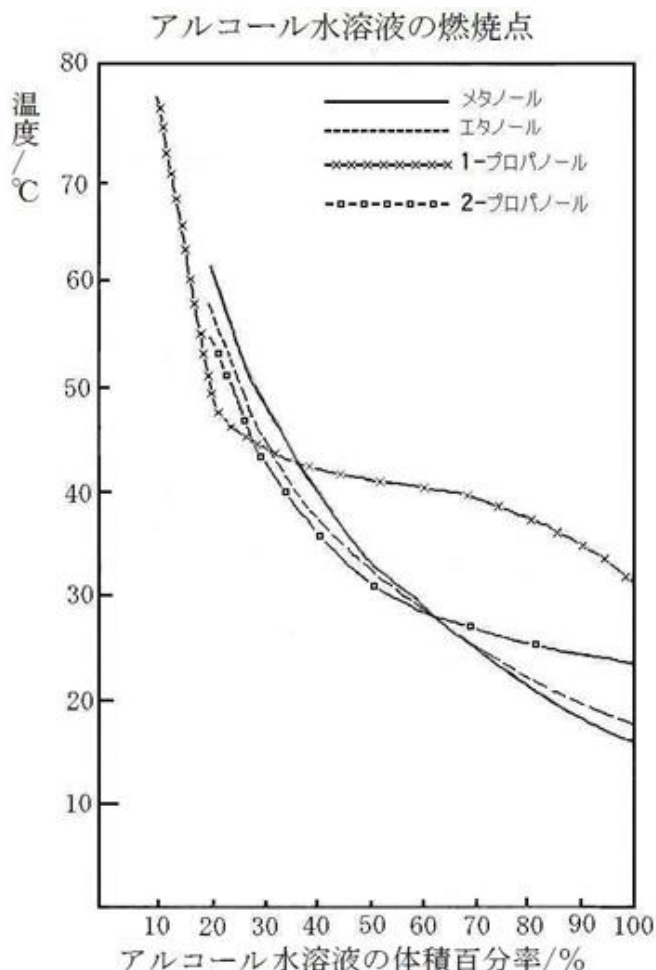


図3-1 アルコール水溶液の引火点(文献74から作成)

この図からもわかるように、10%水溶液であればメタノール、エタノール、1-プロパノールでは燃焼継続性の可能性はなく、2-プロパノールでも燃焼の可能性は低いことがわかる。

これらのアルコールを用いる際は、10%水溶液とするのが妥当であると考えられる。

また、引火点についても、文献74を参考につくった図を示す。

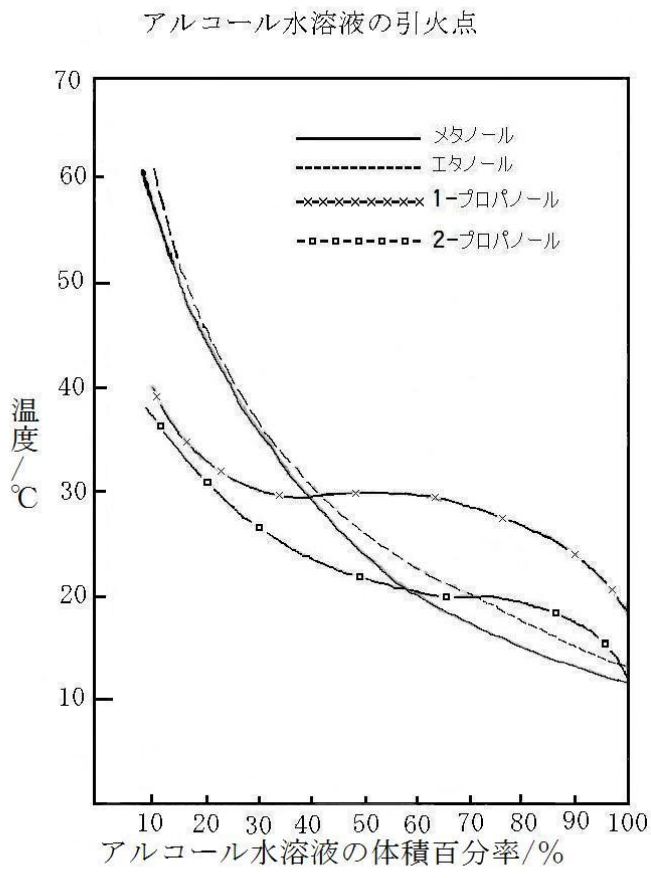


図3-2 アルコール水溶液の引火点(文献74から作成)

この図からもアルコール水溶液を10%とすることにより、引火の危険性が減ることがメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのいずれにおいても確かめられる。

### 3-2 アルコール判定法の改善の提案

本研究の新しい点は、アルコールを 10%の水溶液にして用いる点にある。

ここで提案する実験は先行研究を改良したものに当たるので、まずは先行研究について言及する。三省堂の高等学校化学 I の教科書に載っている実験で、pp. 204~205 に第一級、第二級、第三級アルコールの見分け方というテーマで、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールをらせん状に巻いた鉄線で加熱する操作で、アルコールを分類するというものである<sup>24)</sup>。

今回の工夫は、最初に述べたように、10% (v/v) 水溶液を用いるところにある。これにより誤って加熱した銅線を水溶液に浸してしまった場合にもアルコールが発火するのを抑えることができる。銅線を水溶液に浸したままにしておくと水溶液の突沸がおこる場合があるけれど、数秒程度浸しただけであれば突沸までおこることはない。

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールに関して水溶液の引火点と燃焼点に関する研究<sup>74)</sup>によると 10%の水溶液であれば 2-プロパノールは引火点がなくなり、引火しない。メタノール・エタノールは引火の危険性はあるが燃焼点がなくなり、燃焼継続性がないため従来の実験条件より安全である。(上記図 3-1, 3-2 参照)

今回検討した実験では、銅線を加熱するバーナーが火元として用いられるため、引火点のデータも載せている。2-メチル-2-プロパノールのデータを調べきれなかったが、10%水溶液の安全性はこのデータからも確かめることができる。

また、第三級アルコールだけが、この操作で酸化されない。ただし肝心の第三級アルコールである 2-メチル-2-プロパノールは融点が 25.6℃と高いため、冬場には多くの地域で凍結してしまい実験に使えないが、10%水溶液であれば、たいていの地域で使える。

また、この実験では実際に水にアルコールを加えて水溶液を生徒につくらせたが、低炭素数(3以下)のアルコールが第一級、第二級にかかわらず水と混ざること、第三級アルコールである 2-メチル-2-プロパノールも水と混ざることが確認できる。

この実験については、2008年12月インドネシア マラン高等学校で8年生9年生混合のクラスで実践を行った。そのときのワークシートを以下に示す。

Grade	Class	Name
The experiment : alcohol oxidation by the heated copper wire.		
* PURPOSE		
The kinds of alcohol: The Differences of how oxidation is carried out.		
Primary alcohol		
Alcohol	→	Aldehyde
Secondary alcohol		→ Carboxylic Acid
Alcohol	→	Ketone
Tertiary alcohol		
Alcohol	→	×
What kind of reaction occurs if the heated copper wire returns from the black of a copper oxide (II) to copper red?		
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$		
* EXPERIMENT :		
preparation: alcohols and test-tubes, the copper wire coiled spirally, Bunsen burner and test-tube stand		
Procedure:		
(1) Put 9 mL of water into each test tube and add 1 mL alcohol if it is liquid, or add 1 g alcohol if it is solid respectively.		
(2) Fire an alcohol lamp and heat the copper wire coiled spirally, and look at the color of copper wire that changes to the black of a copper oxide (II).		
(3) Put the heated copper wire into a test tube, and record change of the color of copper wire.		
(4) Perform the same operation about each test tube, and summarize a result in a table.		

Alcohols	Reduction of Copper Oxide
Methanol	
Ethanol	
1-propanol	
2-propanol	
2-methyl-2-propanol	
Lactic Acid	
Tartric Acid	
Citric Acid	
1, 2-ethanediol	
1, 2, 3-propanetriol	

図3-3 インドネシア マラン高等学校で用いたワークシート

インドネシアの高等学校では、ガスバーナーが使えなかったのでアルコールランプで銅線を加熱した。11 班に分かれて行った実験で下表の結果を得た。この実践では、水溶液を用いる利点を生かすため、揮発性の乏しい液体(具体的には 1,2-エタンジオール, 1,2,3-プロパントリオール, 乳酸)や水溶性の固体でアルコール性水酸基をもつクエン酸を含めて行った。これらの物質では、加熱した銅線を水溶液につけて、色の変化を見なければならず、銅線の還元が判断しにくかったため班によって結果が異なっている。揮発性のアルコールでは、すべての班で十分な結果が得られたので、今後の実践では揮発性のアルコールのみを用いるようにした。

表3-1 インドネシアマラン高等学校での実験結果

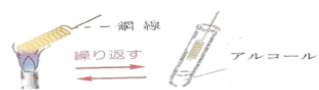
班	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
メタノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エタノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1プロパノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2プロパノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2メチル2プロパノール	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
乳酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
酒石酸	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
クエン酸	○	×	×	×	×	○	×	×	×	×	○
1,2-エタンジオール	○	×	×	○	○	×	×	×	○	×	○
1,2,3-プロパントリオール	○	×	×	○	×	○	×	×	○	×	×

2011年に大阪府立阪南高等学校 51期生理系選択者を対象として下記のワークシートで実験を行った。

I. 目的  
第一級アルコールは酸化されるが、第三級アルコールは酸化されにくいことを確かめる。

II. 準備  
試験管立て、試験管3本、洗ビン、メタノール、エタノール、2-メチル-2-プロパノール、らせん巻き銅線、ブンゼンバーナー、チャッカマン、10mLメスシリンダー、駒込ピペット3本(教卓)、50mLビーカー3個(教卓)

III. 操作  
1) 試験管3本に純水9 mLを測り取る。  
2) それぞれの試験管にメタノール、エタノール、2-メチル-2-プロパノールを1 mL、駒込ピペットではかって入れる  
3) ブンゼンバーナーをセットし、点火する。  
4) 銅線を黒くなるまで加熱する。  
5) 加熱した銅線をアルコールを入れた試験管の液につけないように近づける。下図参照



6) 5)の操作を何度か繰り返す。  
7) 銅線の色が、もとの銅の色に戻るかどうかを観察する。

IV. 結果  
それぞれのアルコールで銅線の色はどうなりましたか？  
銅線が還元されていれば○、されなければ×を記入しなさい。

酸化

メタノール	
エタノール	
2-メチル-2-プロパノール	

V. 考察  
IVの結果からどんなことがわかったか、考察しなさい。

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

VI. 片付け  
・試験管は流しでよく洗い、試験管立てに逆さに立てる。  
・ブンゼンバーナーは前の籠に戻す。  
・机の上をぞうきんでよくふく。  
・片付けが終わったら点検を受ける。

VII. 感想欄

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

図3-4 阪南高等学校で実施したワークシート



銅線を加熱しすぎた班では 2-メチル-2-プロパノールでも銅線の還元がおこってしまったが、それを除き良好な結果が得られた。20 班の実験で 19 班までは期待通りの実験が実施できた。なお、誤って銅線を液につけた班もあったが発火等の事故はおこらなかった。

この実験では水 9 mL にアルコール 1 mL を加えているが、このときにアルコールの水溶性の実験も同時にできていることにも注目してほしい。低級アルコール(炭素数が 3 までと 2-メチル-2-プロパノール)は水とどんな割合にでも混ざることがこの実験で確かめられる。安全性を高めるとともに冬場でも実験できること、アルコールの水溶性を確かめられる実験であることなど利点の多い改良であると考えている。

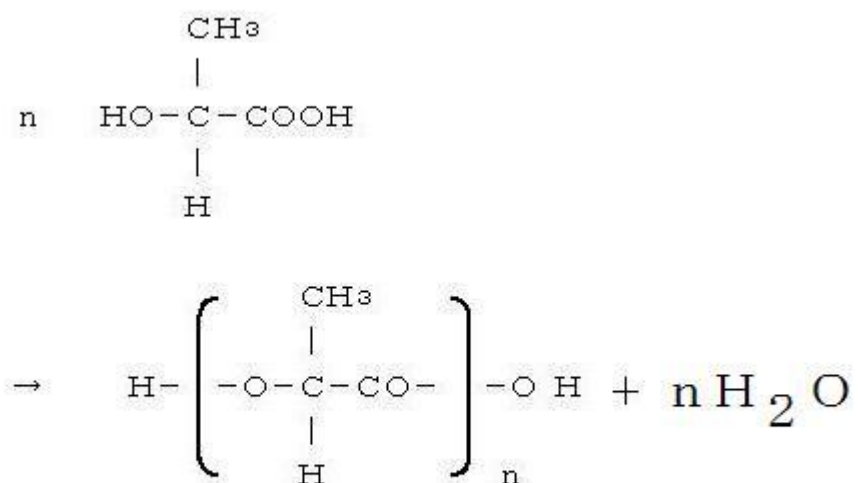
## 第4章 光学活性を扱う生徒実験の提案

もう一つ提案する新しい教材は、L-乳酸を加熱して重合させ、旋光性を確認し、さらに、中和滴定で数平均分子量を求める実験である。ここでできる、オリゴL-乳酸は、生分解性プラスチックとしてほとんどの教科書で取り上げられているポリ乳酸の出発物質であり、新素材紹介のための導入実験としても使える教材である。

#### 4-1 ポリ乳酸の性質と構造

乳酸は、水酸基とカルボキシル基をもつ、ヒドロキシ酸であり、加熱によりエステル化し重合することができる。

化学式で示すと以下のようなになる。



この重合が起こるとき、らせん状の構造ができて大きな旋光性を示すことが報告されている<sup>75)</sup>。

また、ポリ乳酸は生分解性プラスチックとしても注目されており、多くの教科書で取り上げられている。

以下に、教科書での扱いをとりあげる。2012年度までの化学Ⅱでは

表4-1 教科書「化学Ⅱ」におけるポリ乳酸の扱い

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍	化学Ⅱ	<<生分解性高分子>>体内や微生物によって分解される高分子化合物を生分解性高分子という。ポリ乳酸— $[-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n-$ で	76

		<p>つくられた糸は、体内で分解・吸収され、抜糸の必要がないため、手術用の縫合糸として用いられている。また、廃棄プラスチックのゴミ処理問題の解決のためにも、生分解高分子が注目されている(→p. 156)。</p> <p>埋め立て処理にしても、埋め立て場所の確保が困難になりつつある。現在、この問題の解決のために、生分解プラスチックの開発が活発に研究されている。このプラスチックは、使用中は普通のものと同様の機能・性質を持ちながらも、廃棄後は自然界(土中や水中)の微生物の働きによって最終的に二酸化炭素と水に分解される。原料や製法はさまざまであるが、自然界に存在するデンプンを、微生物の力を借りて発酵させ乳酸やグリコール酸などにし、それを高分子ポリマーに加工したものなどが実用化されている。現在はまだ高価であるが、買い物袋や食器、文房具、各種容器など幅広い用途が期待されている。</p>	
実教出版	化学Ⅱ 新訂版	<p>C   生分解性のある高分子化合物</p> <p>プラスチック製品は、広く大量に使われているが、製品の寿命が終わると廃棄物として捨てられ、その処理が社会的に大きな問題と</p>	77

		<p>なっている。このような情勢を受けて開発された微生物によって分解されるプラスチックを，生分解性高分子化合物または生分解性ポリマーという。</p> <p>■ポリエステル トウモロコシなどのデンプンを発酵させると，乳酸が得られる。この乳酸を縮合重合して得られるポリエステルは，ポリ乳酸と呼ばれ，生分解性ポリマーとして広く用いられている。</p>	
第一学習社	高等学校 改訂 化学Ⅱ	<p>■生分解性樹脂 一般に，合成樹脂は安定であり，これが特長の1つである。しかし，廃棄されると，自然界で分解されにくい。そこで，廃棄物となった場合の処理を容易にするため，土中の微生物によって分解されるものが開発され，実用化が進められている。たとえば，デンプンの発酵によって乳酸 <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> をつくり，これを縮合重合させると，ポリ乳酸が得られる。</p> <p>このような合成樹脂は，生分解性樹脂とよばれ，包装用フィルム，容器，釣り糸などに用いられている(図 40)。</p>	78
数研出版	改訂版 高等学校 化学Ⅱ	<p>一方，回収が難しくて自然界に廃棄される恐れがある製品には，土壌や水中の微生物によって分解される生分解性プラスチック</p>	79

		<p>(生分解性樹脂)が使われ始めている。たとえば、ポリ乳酸やポリグリコール酸は、自然界に廃棄されても最終的に水と二酸化炭素になる。これら脂肪族ポリエステルのほか、生分解性プラスチックには、デンプン・セルロースなどの天然高分子化合物由来のもの、微生物が作る高分子化合物(ポリエステルその他)や化学合成による親水性のポリアミドなどがある。</p>	
数研出版	精解 化学 Ⅱ	<p>■ 生分解性プラスチック ■</p> <p>プラスチックの廃棄による環境問題の解決策の一つとして、土壌や水中の微生物によって分解される生分解性プラスチックの利用があげられる。</p> <p>生分解性プラスチックには、デンプン・セルロースなどの天然高分子化合物からつくられたもの、微生物がつくる高分子化合物(ポリエステル)や、化学合成による脂肪族ポリエステル(ポリグリコール酸やポリ乳酸など)などがある。</p>	80
大日本図書	新版 化学 Ⅱ	<p>プラスチックと環境</p> <p>プラスチックは、軽くて成形しやすいなど、便利な機能が多いため、私たちの生活に欠かせない。</p>	81

		<p>しかし、プラスチックは有限な資源の石油からつくられるので、いつまでも大量消費は続かない。また、プラスチックは化学的な安定性が高いから廃棄後に分解しにくく、景観をそこなったりする欠点もある。そのため、プラスチック製品をポリマーやモノマーに戻すリサイクルや、土壌中や水中の微生物が分解する生分解性高分子の開発などが進められてきた。</p> <p>特にポリ乳酸は、トウモロコシ、サトウキビなどから得た乳酸を原料にする生分解性高分子で、土の中では数年で分解される。</p>	
三省堂	高等学校 化学Ⅱ	<p>参考 機能性高分子の記事中</p> <p>【生分解性高分子】乳酸を材料として作られるポリ乳酸は体内や微生物によって容易に分解される。この方法によって作られた外科手術用の縫合糸は、分解されて体外に排出されるために抜糸の必要がない。近年、ゴミ処理の問題とともにその利用が推進されている。</p>	82
啓林館	高等学校 化学Ⅱ 改訂版	<p>また、ポリ乳酸(→p. 186 参考)のような生分解性プラスチックも一部使用されている。</p> <p>p. 186 参考 高分子化合物の利用 <u>生分解性高分子</u> 自然環境中で微生物によって安全に分解される</p>	83

		生分解性高分子として、脂肪族ポリエステルポリ乳酸 $[-CO-CH(CH_3)-O-]_n-$ やポリグリコール酸 $[-CO-CH_2-O-]_n-$ などがある。これらは一部の食器類やゴミ袋などに使われており、手術糸に用いられると、体内で一定期間後、分解される。	
--	--	---	--

2013年度からの「化学」における取り扱いは、以下のようになっている。

表4-2 ポリ乳酸の「化学」での扱い

出版社	教科書名	内容	文献番号
東京書籍	化学	記述無し p465 に生分解性高分子については書かれているが、ポリグリコール酸についてのみで、ポリ乳酸に関しては記述がない。	84
東京書籍	新編 化学	生分解性高分子 生体内の酵素や微生物によって分解される高分子を、生分解性高分子という。生分解性高分子には、ポリグリコール酸 $[-O-CH_2-CO-]_n-$ やポリ乳酸 $[-O-CH(CH_3)-CO-]_n-$ などがある。これらの脂肪族のポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートのような芳香族のポリエステルに比べて生分解されやすい。 ポリグリコール酸で作られた	85



		手術用縫合糸は、体内で分解・吸収されるため、抜糸の必要がない。また、生分解性高分子は、近年、プラスチックの廃棄に伴う環境問題の解決策の1つとして、一部の食器類、ゴミ袋、日用品などにも利用されている。	
実教出版	化学	1 合成樹脂と人間生活 写真の中 ポリ乳酸 特徴：生分解性を示す 微生物により分解される。 用途：容器，包装材料，自動車部品	86
実教出版	新版 化学	3 機能性高分子 写真の中で 生分解性高分子 合成高分子は、一般に自然界では分解されないが、乳酸を重合して得られた高分子は、微生物によって分解される。このような高分子を生分解性高分子化合物または生分解性ポリマーという。	87
第一学習社	高等学校 化学	●生分解性樹脂 一般に、合成樹脂は安定であり、これが特徴の1つである。しかし、廃棄されると、自然界では分解されにくい。そこで、廃棄物となった場合の処理を容易にするため、土中の微生物などによって、比較的容易に分解される合成樹脂が開発され、実用化が進められている。	88

		<p>たとえば、デンプンの発酵によって乳酸 <math>\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}</math> をつくり、これを縮合重合させて得られるポリ乳酸は、微生物などによって分解されやすい。</p> $n \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \rightarrow \text{---} [-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-]_n \text{---} + n\text{H}_2\text{O}$ <p>① 実際には、乳酸を縮合重合させて得られる低分子量のポリ乳酸から、乳酸2分子が脱水縮合した形のラクチド(右図)を得る。これを開環重合させて、高分子量のポリ乳酸を得ている。</p>	
数研出版	化学	<p>生分解性高分子 回収が難しく自然界に廃棄される恐れがある製品には、土壌や水中の微生物によって分解される生分解性高分子(生分解性プラスチック)が使われ始めている。</p> <p>例えば、ポリ乳酸やポリグリコール酸は、自然界に廃棄されても最終的には水と二酸化炭素になる。これら脂肪族ポリエステルなどのほかに、生分解性高分子には、デンプン・セルロースなどの天然高分子化合物が由来のもの、微生物が作る高分子化合物(ポリエステルその他)や化学合成による親水性のポリアミドなどがある。</p> <p>右側にポリ乳酸の構造式あり。</p>	89

啓林館	化学	<p>○ 生体内や自然環境中で微生物により安全な物質に分解される高分子化合物を生分解性高分子という。生分解性の合成高分子化合物には、ポリ乳酸やポリグリコール酸などがある。</p> <p>ポリ乳酸で作られた手術糸は、体内で一定期間が経過すると分解・吸収されて抜糸の必要がない。また、生分解性高分子は、食器類やゴミ袋などにも使われる。</p> <p>*2 ポリ乳酸はトウモロコシやイモ類、サトウキビなど植物由来のデンプンを発酵させた乳酸を重合させてつくられるため、石油由来のプラスチックの代替としても注目されている。</p>	90
-----	----	--	----

以上のように、ほとんどの教科書に生分解性プラスチックという機能性プラスチックとしてポリ乳酸は取り上げられており、ポリ乳酸の構造式や生成反応を示している教科書もある。しかしながらポリ乳酸に限らず生分解性プラスチックの合成を題材とする実験や実習は紹介されていない。乳酸はヒドロキシ基とカルボキシル基を同一分子内にもつヒドロキシ酸であるから加熱のみで重合し、さらに、L-乳酸の重合物が大きな旋光性を示すことから実験教材として使えるのではないかと考えた。

これまでも、旋光性に関する実験はいくつか報告されている<sup>6,7)</sup>が、すべて演示実験で行うものばかりで、生徒実験ができる教材がなかった。今回開発した実験はL-乳酸を加熱することによりエステル化で重合がおこり、旋光性が確認できるというもので用いる物質が基本的な乳酸であること、エステル化の実験としても使えること、生

徒実験できること、また、基本実験操作である中和滴定により数平均分子量が求められることさらに、生分解性プラスチックとして多くの教科書に取り上げられている、ポリ乳酸合成の簡単な例となるなど、画期的な実験教材であると考えている。

授業実践は、下の論文にも記した、2011年大阪府立阪南高等学校51期生理系2クラスの生徒に対して、旋光性の確認と数平均分子量を求める実験を1時間で、そのほかには2010年大阪府立阪南高等学校50期生理系2クラス生徒に対して旋光性を確認する実験を実施した。また、2009年1月ガーナのアクラ大学において、L-乳酸が重合してらせん状になることを分子模型を用いて実習を行った。

## 4-2 乳酸の加熱による脱水重合反応の検討

乳酸は高等学校「化学 I」や「化学」で不斉炭素をもつ分子として学習する単純で基本的な化合物である(表 1-5, 1-6 参照)が, L-乳酸の比旋光度  $[\alpha]_D^{15}$  が, +3.82 度と小さいため光学活性を確かめる教材としては使いにくい難点があった。化学 I の教科書には光学活性を扱う教材は示されておらず, 光学異性体についてもわかりにくい表記がなされているものもある(表 1-5, 1-6 参照)。これは単純で基本的な化学物質を用い, 旋光性を取り上げるよい教材がなかったことが一因であると考えられる。演示実験としてはスクロース・フルクトースを用いるもの<sup>6)</sup>, エチレンジアミン硫酸塩を用いるもの<sup>7)</sup>などの教材が報告されているが, 生徒が実際に実験して光学活性が確認できる教材は報告されていない。

乳酸はヒドロキシ基とカルボキシル基をもつヒドロキシ酸であることから, エステル化による重合反応が可能で, 比較的容易な方法でポリ乳酸とすることができる。ポリ乳酸は高等学校化学Ⅱや化学で生分解性プラスチックとして多くの教科書(表 4-1, 4-2 参照)に取り上げられている。また, ポリ乳酸の合成を教材にする研究報告もある<sup>9)</sup>。さらに, ポリ L-乳酸が  $\alpha$  ヘリックス構造をとるため大きな旋光性を示すことも報告されている<sup>75)</sup>。

今回, L-乳酸をブンゼンバーナーにより加熱する重合反応を検討した。授業時間内に実施可能な活動となるように加熱時間ならびに有意な旋光性の検出ができる条件を決定した。さらにその条件下での平均重合度を簡便に決定できる方法を提案した。

以上を元にオリゴ L-乳酸が高等学校化学で不斉炭素, 光学活性,

旋光性，ポリエステル，生分解性高分子などの内容を効果的に扱うことができる有用性の高い教材となることを以下に示す。

#### 4-2-1 旋光性からの検討

液晶ディスプレイを用いたコンピュータの液晶画面に偏光が用いられていることを利用して、旋光角を測定する。旋光性の確認に液晶画面を用いた教材は今まで報告されていない。特徴としては、画面が明るいのでわかりやすい測定ができる利点があり、図2に示すように、コンピュータを傾け、液晶ディスプレイの上にビーカーを置くため、安定性を確保しなければならないが、タブレット型の端末などを用いることによりさらに安全な測定ができると考えられる。

##### 旋光角の測定

(準備物) 10 mL ビーカー, L-乳酸 (和光純薬工業株式会社 特級), ブンゼンバーナー, 三脚, セラミックつき金網, コンピュータの液晶画面, 偏光シート(ケニス)10 cm×10 cm, セロハンテープ, 分度器, ものさし

(実験手順) 分度器をスキャナで取り込み 180 度回転させたものと組み合わせ 360 度としたものを液晶画面に表示する(図 4-1)。

液晶画面を机と平行になるように置き、液晶画面の 360 度分度器中央にビーカー、その上に偏光シートをのせる。

旋光角を読みとるため、セロハンテープによる目印をつくる。すなわち、偏光シートをもっとも暗くなるように置き、分度器の 0 度と 180 度を結ぶように 1 mm 幅に切った 14 cm 長のセロハンテープをはりつける。同様に 90 度と 270 度を結んだ位置にも 1 mm 幅に切

った 14 cm 長のセロハンテープをはりつける。

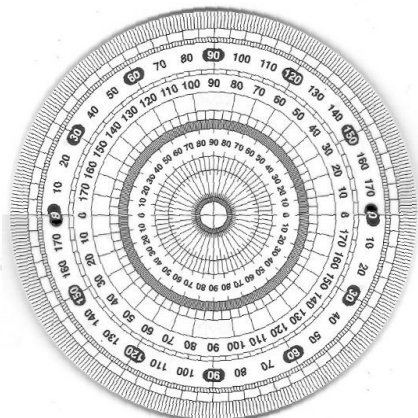


図 4-1 液晶画面に表示させた分度器.

以上の準備ののち旋光角測定を図4-2のように配置して行う。10 mL ビーカーに L-乳酸を約 5 mL 加え，コンピュータ画面にのせてその上から偏光シートをのせて偏光シートのビーカー内にあたる部分がもっとも暗くなるところの角度を測定しその値を  $\alpha_0$  とする（図 4-3 上）。



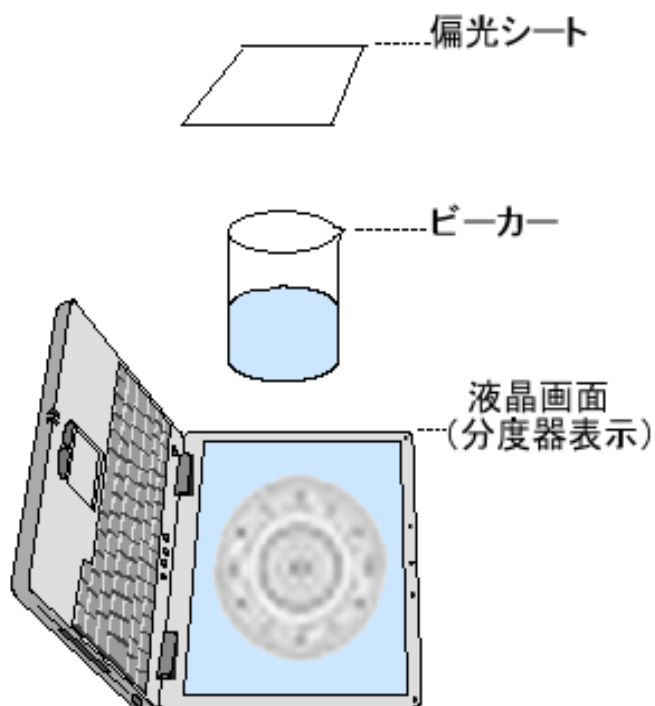


図 4-2 測定配置図

次に L-乳酸を入れたビーカーをセラミックつき金網をのせた三脚の上においてアルコールランプまたはブンゼンバーナーで加熱する。その後ビーカーが室温に下がるのを待つ。

室温までビーカーの温度が下がったら、液晶画面と偏光シートの間にはビーカーを入れ、偏光シートを回転させ偏光シート全体がもっとも暗くなる角度を  $\alpha_t$  とする (図 4-3 下)。

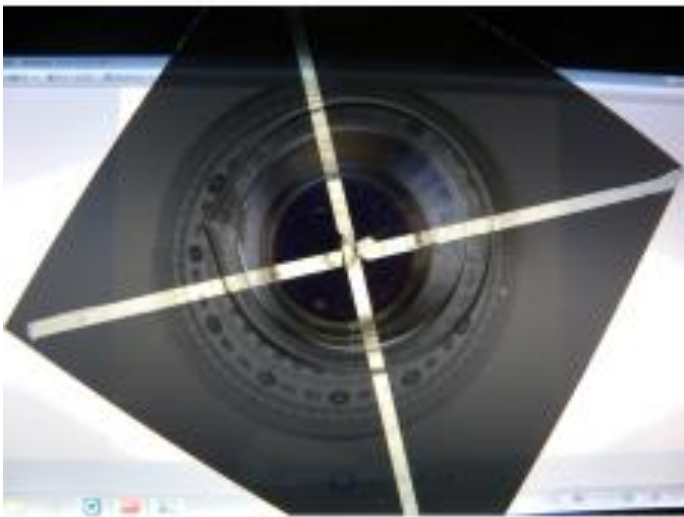
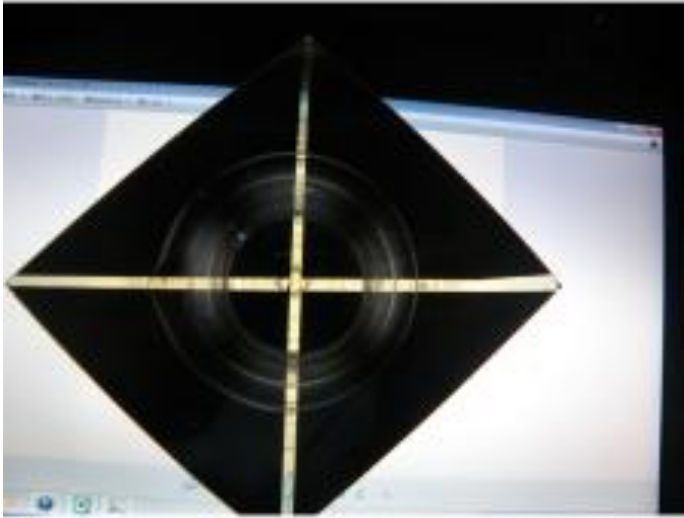


図 4-3  $\alpha_0$ の測定例(上)  $\alpha_t$ の測定例(下)

一般に平面偏光が光学活性物質を通過するとその偏光面を回転する。偏光角はそのときまわった偏光面の角度と定義される。

$\alpha_t - \alpha_0$ が本研究での旋光角である。旋光角を測定した後、ビーカーの反応生成物の厚み  $d$  をものさしで測る。

## 4-2-2 数平均分子量からの検討

### 数平均分子量の測定

(準備物) L-乳酸, 約  $0.05 \text{ molL}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液, ビュレット, ビュレット台, フェノールフタレイン溶液, 10 mL ビーカー, 50 mL ビーカー, ブンゼンバーナー, 三脚, セラミックつき金網, エタノール, 蒸留水

(実験手順) オリゴ L-乳酸は末端にカルボキシル基を 1 つもつことから, アルカリで中和滴定することにより, 数平均分子量を求めることができる。ここで数平均分子量とは種々の分子量をもつオリゴ L-乳酸の平均分子量を中和滴定で求めたものである。

L-乳酸約 5 mL を入れた 10 mL のビーカーをブンゼンバーナーを用いてできるだけ小さい炎でゆっくりと加熱を行い, 5 分おきに旋光角の測定を行う。同時に 0.1 g 程度の反応生成物を 50 mL のビーカーにとり, 小数点以下 3 桁までその質量を読みとる。エタノールを約 20 mL 加えて溶かす。フェノールフタレイン溶液を 1 ~ 2 滴加え約  $0.05 \text{ molL}^{-1}$  の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

加熱時間  $t$  と, 滴定に用いたオリゴ L-乳酸の質量  $w$ ,  $0.0467 \text{ molL}^{-1}$  の水酸化ナトリウム水溶液による滴定量  $V \text{ mL}$  とすると, これより計算した数平均分子量  $M$  は

$$M = \frac{w \times 1000}{0.0467 \times V}$$

で表される。

たとえば, 加熱時間 5 分で, 滴定に用いたオリゴ L-乳酸の質量は

0.157 g であり，滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液は 23.98mL であるから数平均分子量は 140 となる。

図 4-4 に加熱時間と数平均分子量のグラフを示す。

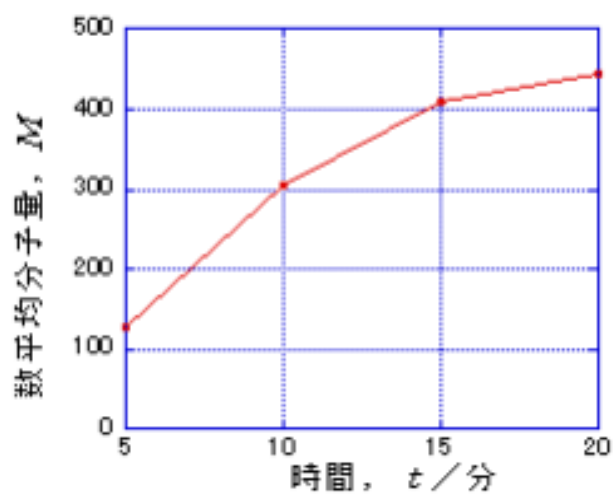


図 4-4 加熱時間と数平均分子量

### 4-3 教材としての検討と授業実践

図 4-4 より加熱時間とともに、脱水縮合が進み数平均分子量が大きくなっていることから、重合反応が進行していることがわかる。

図 4-5 より加熱時間にともないオリゴ L-乳酸の厚み  $d$  は減少している。旋光角は 15 分で最大値を示しているがオリゴ L-乳酸の厚み 1 cm あたりに換算すると、図 4-7 より 15 分で 12.5 度、20 分で 12.7 度となり時間とともに厚み 1 cm あたりの旋光角  $\alpha_1$  も大きくなっていることがわかる。(図 4-5, 図 4-6)。

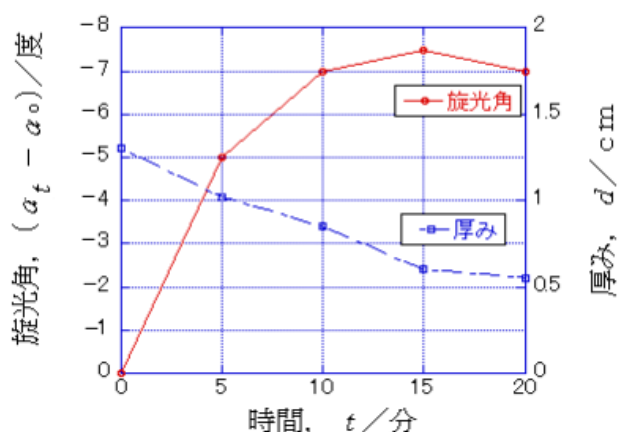


図 4-5 加熱時間とオリゴ L-乳酸の旋光角と厚み

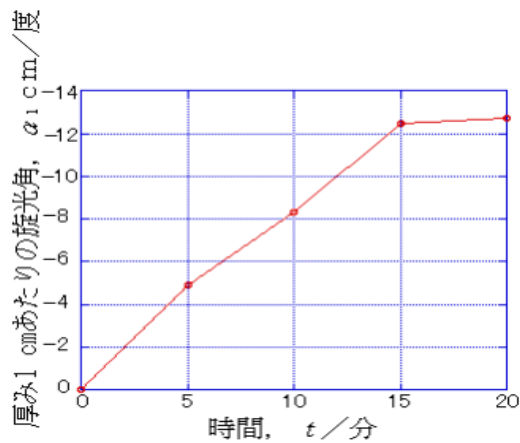


図 4-6 加熱時間と厚み 1 cm あたりの旋光角

数平均分子量  $M$  を用いて重合度を見積もることができる。重合度を  $n$  とするとオリゴ L-乳酸は

$\text{H}-(\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-})_n\text{-OH}$  と表されるから数平均分子量は

$$M = 72n + 18 \text{ で表される。}$$

これより,

$$n = (M - 18) / 72$$

となる。加熱時間ごとの重合度を図 4-7 に示した。

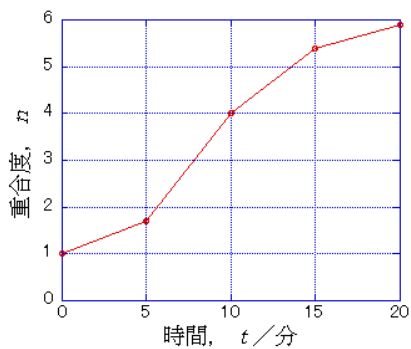


図 4-7 加熱時間とオリゴ L-乳酸の重合度

加熱重合で合成したオリゴ L-乳酸は図 6 に示すように加熱 10 分で厚み 1 cm あたり 12 度以上の大きな旋光角を示し高校の生徒実験で容易に生徒が確かめられる変化である。

### 授業実践

岡山大学教育学部の 1 年生 24 名を対象として 2010 年 4 月に授業実践を行った。テーマは「加熱によるポリ L-乳酸の合成と旋光性について」で、時間は 90 分の学生実験である。実験で得られた厚み 1 cm あたりの旋光角についてのデータの一例を表 4-3 に示す。

加熱時間とともに旋光角が大きくなることが各班とも確認できた。また、加熱時間 10 分で旋光角は 10 班の平均で  $8.1^{\circ}$  標準偏差は 3.2 であった。このことから加熱 10 分で旋光角を確認するには充分であると考えられる。厚み 1 cm あたりの旋光角は、平均で  $10.3^{\circ}$  , 標準偏差は 3.8 であった。

表 4-3 加熱時間と旋光角，厚みの関係実験結果の例

加熱時間/分	0	5	10	15	20
旋光角/度	0	-10	-12	-17	-18
厚み/cm	1.00	0.90	0.90	0.85	0.80
厚み 1 cm あたりの旋 光角/cm/度	0	-11	-13	-20	-23

また，2011年7月に大阪府立阪南高等学校において理系3年生65名を対象に旋光性とL-乳酸加熱重合物の数平均分子量を中和滴定で測定することを目的として実験を行った。時期はヒドロキシ酸と $\alpha$ -アミノ酸についての説明終了後である。実験は34名のクラスと31名のクラスをそれぞれ10班に分けて実施した。旋光性については，L-乳酸の加熱をしている間に実験室の黒板で，偏光板を2枚組み合わせた図と間に光学活性物質を入れたときの図を描いて説明した。また，冷却中にエステル化により重合する反応の説明を行った。

図4-8にその実験に用いた実験のワークシートの一部を示す。L-乳酸約5mLをサンプル瓶に入れ，転倒と発火を防ぐために50mLビーカーに入れてブンゼンバーナーで加熱した。加熱時間は7分，冷ますのに5分を費やした。加熱前後の旋光角を調べ，加熱による重合で旋光性が増すことを確認できた。コンピュータ画面は教室に3台用意し，各班から近いところで旋光性の確認を行った。



## 3年化学Ⅱ 実験プリント

### I、光学活性について

準備 50 mL ビーカー 1個, サンプル瓶1個, L-乳酸(教卓から配る), ブンゼンバーナー、バーナースタンド、金網、チャッカマン、偏光シート 一枚、安全めがね

実験手順 : 安全めがねを着用すること

- ① サンプル瓶に約5 mL の L-乳酸を入れる。右図のようにコンピュータ画面と偏光シートの上にサンプル瓶を入れる。
- ② バーナーをセットし、バーナースタンドに金網をのせ、その上に 50 mL のビーカーをのせサンプル瓶を中に立てる。  
約7分間弱火で加熱する。(火が強いと乳酸が燃えだす恐れがある。また、蒸気を吸い込まないように注意する)
- ④ 5分間放置しビーカーが冷めてから、バーナースタンドからおろし、①と同じように偏光シートを通して液晶画面をみてる。熱いうちは、200℃に近いのでやけどに注意すること

図 4-8 旋光性確認実験のワークシートの一部

実験後に行った調査では、65%の生徒が光学活性について前よりよくわかったと回答しており生徒の感想にも「液晶画面が偏光を使っていることを初めて知った。」「実験をしてやっていることのイメージがつかめた。」などの意見がみられ旋光性を示す実験として有用である。

教科書でよく扱われ, 安全な物質である L-乳酸を用い旋光性を容易に生徒実験として確認できることを示した。さらにエステルに関する授業の導入として使うことも可能である。重合度を中和滴定により決定でき, 高分子化学の導入としても有用である。

## 第5章 結論

本研究は、高等学校化学の教材に関し、ビウレット反応に関する研究では、ジペプチドはビウレット反応陰性であるという従来の定説をくつがえし、可視光吸収スペクトルの波長を用いた科学的な基準を提案した。

また、銅線の加熱によるアルコール分類の実験では、より安全で低級アルコールの水溶性の性質を確認できる教材に改良した。

また、光学活性に関する適切な実験教材がないという問題点を解決すべく、オリゴL-乳酸を用いた旋光性に関する実験を提案し、

- ①基本物質である乳酸を用いること、
- ②エステル化の教材としても使えること、
- ③新素材として生分解性プラスチックやカーボンフリーの立場から注目されるバイオプラスチックを紹介するための導入としても用いることができること、
- ④基本操作である中和滴定で数平均分子量の測定ができること、
- ⑤旋光性に関する生徒実験できる教材であること

といった特徴をもつ新しい光学活性に関する高等学校化学教材を提案した。

これらの、本論文で提案し、授業での活用が可能であるかどうかを授業実践により検証した化学教材が広く高等学校化学の現場で使われることを願っている。

## 謝辞

本研究は、多くの皆さんの支えで何とかここまでたどり着くことができました。特に、実践の場を提供していただきましたガーナ・アクラ大学のコフィー氏、インドネシア・マラン高等学校での授業を設定いただきました、スリ・ラハユ氏、大阪府立阪南高等学校 51 期・52 期の理系選択生諸君、実験準備・後片付けや実験条件などにさまざまな助言等いただきました実習教員の飴井悦子さん・平恵美子さんに感謝いたします。また、長期自主研修先としてお世話になりました、喜多雅一教授を初めとする喜多研究室の皆さんに感謝いたします。

## 引用文献

- 1a) 日本化学会編：高校化学の教え方，丸善，p. 9, 1997
- 1b) 日本化学会編：高校化学の教え方，丸善，p. 23, 1997
- 1c) 日本化学会編：高校化学の教え方，丸善，p. 46, 1997
- 1d) 日本化学会編：高校化学の教え方，丸善，p. 85, 1997
- 2) 日本化学会編：教育現場からの化学 Q&A，丸善，p. 93, 2002
- 3) 渡邊正・北條博彦：高校で教わりたかった化学，日本評論社，p. 40, 2008
- 4) 黒杭 清治：高校化学実験の事故例と安全指導，化学教育，pp. 168-173, 27(3), 1979
- 5) 長谷川 慶之：実験室等における引火性液体の火災実態とその防止対策，化学教育，pp. 174-182, 27(3), 1979
- 6) 中井雄三：OHPを使った光学偏光の観察，化学と教育，p. 660, 37(6), 1989
- 7) Lawrence, K., Jyothi, B., N., Maaria, D., Louis, A. C., : Chiral Crystallization of Ethylenediamine Sulfate, J. Chem. Educ., pp. 1043-45, 82, 2005
- 8) 竹内敬人他，化学Ⅱ，p. 176, 東京書籍株式会社, 2009

- 9) 井口洋夫他, 化学Ⅱ新訂版, p. 165, 実教出版株式会社, 2010
- 10) 佐野博敏他, 高等学校改訂化学Ⅱ, p. 140, 株式会社第一学習社, 2009
- 11) 野村祐次郎他, 改訂版高等学校化学Ⅱ, p. 167, 数研出版株式会社, 2008
- 12) 梅澤喜夫他, 精解化学Ⅱ, p. 148, 数研出版株式会社, 2007
- 13) 渡辺正他, 新版化学Ⅱ, p. 155, 大日本図書株式会社, 2008
- 14) 白石振作, 化学Ⅱ, 125, 大日本図書株式会社, 2010
- 15) 細矢治夫他, 高等学校化学Ⅱ, p. 156, 株式会社三省堂, 2010
- 16) 齋藤烈他, 高等学校化学Ⅱ改訂版, p. 148, 株式会社新興出版社啓林館, 2007
- 17) 竹内敬人他, 化学, p. 265, 東京書籍株式会社, 2012
- 18) 竹内敬人他, 新編化学, p. 431, 東京書籍株式会社, 2013
- 19) 井口洋夫他, 化学, p. 349, 実教出版株式会社, 2013
- 20) 井口洋夫他, 新版化学, p. 278, 実教出版株式会社, 2012

- 21) 山内薫他, 高等学校化学, p. 358, 株式会社第一学習社, 2014
- 22) 辰巳敬他, 化学, p. 378, 数研出版株式会社, 2013
- 23) 齋藤烈他, 化学, p. 407, 株式会社新興出版社啓林館, 2012
- 24) 細矢治夫他, 高等学校化学 I , pp. 204-205, 株式会社三省堂, 2003
- 25) 竹内敬人他, 化学 I , p. 256, 東京書籍株式会社, 2009
- 26) 井口洋夫他, 化学 I 新訂版, p. 239, 実教出版株式会社, 2009
- 27) 佐野博敏他, 高等学校改訂化学 I , p. 256, 株式会社第一学習社, 2009
- 28) 野村祐次郎他, 改訂版高等学校化学 I , p. 259, 数研出版株式会社, 2008
- 29) 梅澤喜夫他, 精解化学 I , p. 227, 数研出版株式会社, 2011
- 30) 渡辺正他, 新版化学 I , pp. 248-249, 大日本図書株式会社, 2007
- 31) 齋藤烈他, 高等学校化学 I 改訂版, p. 230, 株式会社新興出版社啓林館, 2006

- 32) 齋藤烈他, Master 化学 I , p. 187, 株式会社新興出版社啓林館, 2006
- 33) 齋藤烈他, 高等学校新編化学 I 改訂版, p. 134, 株式会社新興出版社啓林館, 2006
- 34) 竹内敬人他, 化学, p. 390, 東京書籍株式会社, 2012
- 35) 竹内敬人他, 新編化学, p. 209, 東京書籍株式会社, 2013
- 36) 井口洋夫他, 化学, p. 253, 実教出版株式会社, 2013
- 37) 井口洋夫他, 新版化学, p. 242, 実教出版株式会社, 2012
- 38) 山内薫他, 高等学校化学, p. 267, 株式会社第一学習社, 2014
- 39) 辰巳敬他, 化学, p. 299, 数研出版株式会社, 2013
- 40) 齋藤烈他, 化学, p. 303, 株式会社新興出版社啓林館, 2012
- 41) 竹内敬人他, 化学 I , p. 262, 東京書籍株式会社, 2009
- 42) 井口洋夫他, 化学 I 新訂版, p. 244, 実教出版株式会社, 2009



- 43) 佐野博敏他, 高等学校改訂化学 I , p. 231 株式会社第一学習社, 2009,
- 44) 野村祐次郎他, 改訂版高等学校化学 I , p. 235, 数研出版株式会社, 2008
- 45) 梅澤喜夫他, 精解化学 I , p. 233, 数研出版株式会社, 2011
- 46) 渡辺正他, 新版化学 I , pp. 223-224, 大日本図書株式会社, 2007
- 47) 細矢治夫他, 高等学校化学 I , p. 200, 株式会社三省堂, 2003
- 48) 齋藤烈他, 高等学校化学 I 改訂版, p. 236, 株式会社新興出版社啓林館, 2006
- 49) 齋藤烈他, Master 化学 I , p. 192, 株式会社新興出版社啓林館, 2006
- 50) 齋藤烈他, 高等学校新編化学 I 改訂版, p. 137, 株式会社新興出版社啓林館, 2006
- 51) 竹内敬人他, 化学, p. 337, 東京書籍株式会社, 2012
- 52) 竹内敬人他, 新編化学, p. 213, 東京書籍株式会社, 2013
- 53) 井口洋夫他, 化学, pp. 265-266, 実教出版株式会社, 2013

- 54) 井口洋夫他, 新版化学, p. 210, 実教出版株式会社, 2012
- 55) 山内薫他, 高等学校化学, pp. 272-273, 株式会社第一学習社, 2014
- 56) 辰巳敬他, 化学, p. 306, 数研出版株式会社, 2013
- 57) 齋藤烈他, 化学, p. 308, 株式会社新興出版社啓林館, 2012
- 58) Kober, Haw: SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COPPER COMPLEXES AND THE BIURET REACTION, J. Am. Chem. Soc., 36, pp. 457-472, 1916.
- 59) 太田 隆文: タンパク質・酵素の化学 2 アミノ酸・タンパク質の定性分析, 化学と教育, pp. 688-690, 47(10), 1999
- 60) Schiff, H: Ueber Biuret und Biuretreaction, Ann. Chem., pp. 236-266, 299, 1897.
- 61) Ritthausen, H: Verbindungen der Proteinstoffe mit Kupferoxyd, J. prakt. chem., pp. 215-225, 5, 1872.
- 62) Brucke, E: Über das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaction, monath. f. chem., pp. 203-222, 4, 1883
- 63) Riegler, E: Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des Eiweisses, Z. Anal. Chem., pp. 242-245, 53, 1914.

- 64) Rising, Yang: THE BIURET REACTION III. THE BIURET REACTION OF AMINO ACID AMIDES, J. Biol. Chem., pp. 755-765, 99, 1933.
- 65) Feldman, J: The Biuret Reaction of Sarcosyldiglycine and Glycylsarcosyldiglycine, J. Am. Chem. Soc., pp. 1657-1659, 59, 1937.
- 66) Gornall, Bardawill, David: DETERMINATION OF SERUM PROTEINS BY MEANS OF THE BIURET REACTION, J. Biol. Chem., pp. 751-766, 177, 1949.
- 67) Freeman, Smith, Taylor: CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF THE BIURET REACTION, NATURE(London), 184, pp. 707-710, 1959.
- 68) Itzhaki, Gill: A Micro-biuret Method for Estimating Proteins, Anal. Biochem., 9, pp. 401-410, 1964.
- 69) Nakao, Sakurai, Nakahara: The Preparation and Properties of Dipotassium Bis(glycylglycinato) cuprate(II), Bull. Chem. Soc. Jpn, pp. 1608-1610, 39, 1966.
- 70) Sugihara, Ashida, Sasada, Kakudo: The Crystal Structure of Potassium bis(glycylglycinato) cuprate(II)Hexahydrate,  $K_2[Cu(NH_2CH_2CONHCH_2COO)_2] \cdot 6H_2O$ , Acta Crystllogr., pp. 203-211, B24, 1968.
- 71) Billo, E. J: COPPER(II) CHROMOPHORES AND THE RULE OF AVERAGE ENVIRONMENT, Inorg. Nucl. Chem. Lett., pp. 613-617, 10, 1974.

- 72) Hortin, Meilinger: Cross-Reactivity of Amino Acids and Other Compounds in the Biuret Reaction: Interference with Urinary Peptide Measurements, *Clinical Chemistry*, pp.1411-1419, 51, 2005.
- 73) 竹林 保次・竹谷 琢美・中西 啓二・難波 桂芳・西平 輝子：学校における化学実験事故とその対策, *化学教育*, p. 376, 13(3), 1964
- 74) 金坂武雄・内田稔：水溶性可燃液体の危険性, *消防科学研究所(東京消防庁)報*第2号, p. 21, 1965
- 75) Kobayashi, J., Asahi, T, Ichiki, M., Oikawa, A., Suzuki, H., Watanabe, T., Fukada, E., Shikinami, Y. : Structural and Optical properties of poly lactic acid, *J. Appl. Phys.*, pp.2957-2973, 77, 1995
- 76) 竹内敬人他, *化学Ⅱ*, p. 155, 東京書籍株式会社, 2009
- 77) 井口洋夫他, *化学Ⅱ新訂版*, p. 187, 実教出版株式会社, 2010
- 78) 佐野博敏他, *高等学校改訂化学Ⅱ*, p. 181, 株式会社第一学習社, 2009
- 79) 野村祐次郎他, *改訂版高等学校化学Ⅱ*, p. 213, 数研出版株式会社, 2008

- 80) 梅澤喜夫他, 精解化学Ⅱ, p. 190, 数研出版株式会社, 2007
- 81) 渡辺正他, 新版化学Ⅱ, p. 199, 大日本図書株式会社, 2008
- 82) 細矢治夫他, 高等学校化学Ⅱ, p. 126, 株式会社三省堂, 2010
- 83) 齋藤烈他, 高等学校化学Ⅱ改訂版, pp. 186-187, 株式会社新興出版社啓林館, 2007
- 84) 竹内敬人他, 化学, p. 286, 東京書籍株式会社, 2012
- 85) 竹内敬人他, 新編化学, p. 465, 東京書籍株式会社, 2013
- 86) 井口洋夫他, 化学, p. 359, 実教出版株式会社, 2013
- 87) 井口洋夫他, 新版化学, p. 286, 実教出版株式会社, 2012
- 88) 山内薫他, 高等学校化学, p. 375, 株式会社第一学習社, 2014
- 89) 辰巳敬他, 化学, p. 411, 数研出版株式会社, 2013
- 90) 齋藤烈他, 化学, p. 427, 株式会社新興出版社啓林館, 2012

- 91) 田中一彦・村上 泰：簡単にできるポリエステルの合成－ポリ乳酸の合成－，化学と教育，pp. 510-513, 49, 2001.