

## 大学院派遣研修での研究内容の概要

所 属 校	東京都立桜町高等学校	氏 名	水 間 武 彦
派遣大学院	東京学芸大学大学院	専攻・コース	理科教育専攻 基礎自然科学・理科教育講座 分子化学分野
研究テーマ	N-ヒドロキシフタルイミドを用いた オイゲノール関連化合物の酸化反応 — 天然物に含まれる成分の抽出への試み —		

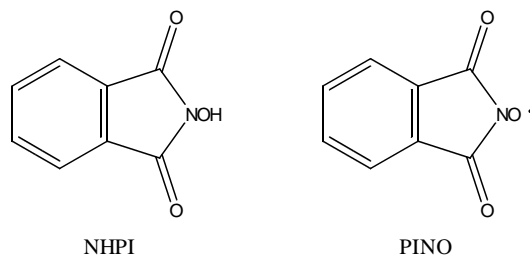
### I 研究の目的

高等学校における化学の授業は、座学と実験の二本立てである。現在の新学習指導要領は研修中に実施されることが決まっており、とくに「化学Ⅰ」「化学Ⅱ」の内容が大幅に組み替えられた。そこで取り上げられる内容として、最先端の化学や生活に身近な題材まで幅広く扱われることになった。

我々教員の方も最先端の化学分野に携わり、これからの化学教育に生かすべく大学院派遣研修でいろいろな指導法を学び、また最先端の化学にふれることにより、その内容を生徒に還元する。このことにより、理科離れが騒がれる中で少しでも理科に興味を持つ生徒を増やすことを目的とした。

### II 研究内容

N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) を触媒として用いた反応は、石井らのグループによりさまざまな反応が報告されてきた。特に注目すべき点は、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) から生成するフタルイミド N-オキシル (PINO) ラジカルが穏和な条件のもとでアルカンを含む種々の炭化水素類、アルコール、エーテル、アセタール、アルデヒドなどの化合物の炭素-水素結合から水素原子を引抜き、相当する炭素ラジカルを極めて高い選択性で与え、しかも触媒的に行えることである。

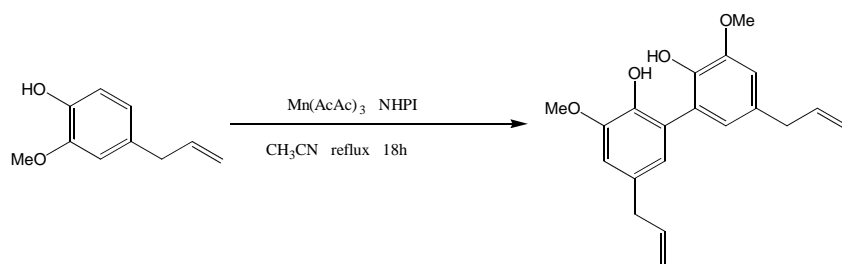


NHPI 法は、穏和な条件での酸化を可能にし、従来改善がもはや困難と考えられてきた酸素酸化反応において、副生成物の削減、地球温暖化物質の抑制、省エネルギー化を達成し、生成物収率と選択率の飛躍的向上をもたらした。

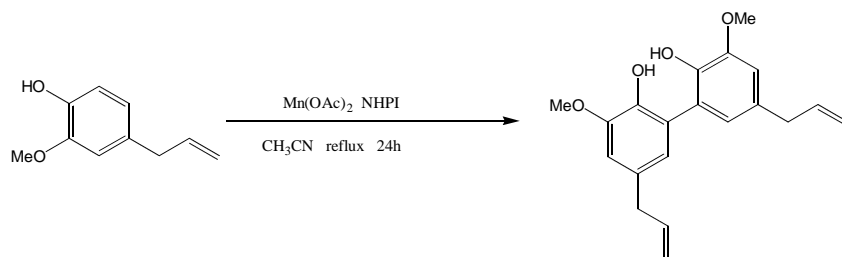
今回、N-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 触媒を用いて、天然物芳香族であるオイゲノール関連化合物と反応させたところ、興味ある知見を得た。

オイゲノールと NHPI をマンガン (III) トリスアセチルアセトナート (**Scheme 1**) もしくは酢酸マンガン (II) (**Scheme 2**) とともに、アセトニトリル中にて還流 (85℃) させ 18 時間と 24 時間それぞれ反応させたところ、メインスポットに UV 下で蛍光を示す化合物が TLC で確認できた。この主生成物をシリカゲルクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーにて精製単離したのち、構造を検討した結果、オイゲノールのヒドロキシル基のオルト位で C, C-カップリングしたダイマーが生成物として得られた。

反応式は次のようになった。



Scheme 1



Scheme 2

各生成物に関しては、**<sup>1</sup>HNMR、FT-IR** の各機器分析を行い構造決定をした。また、構造決定や命名については、スペースの関係上省略する。

### 3 研究成果と課題 (有機化合物の分野で実施予定)

#### ◎天然物抽出について

香辛料などに用いられる クローブ (丁字) から抽出されるオイルの主成分は オイゲノール (丁字油) から出来ており、居合い刀などのさび止めなどにも用いられている。

このオイゲノールは、今回大学院での研究に用いられている天然物有機化合物であり、市販されているものもあるが、今回は実際にクローブからオイゲノールの抽出を試みた。

クローブはインドではミルクティー (紅茶) のなかに入れて飲まれている。

#### 製法:

香辛料 (クローブ・シナモン・カルダモン・胡椒など) を砕いておき、牛乳の中に入れ鍋で一緒に煮出す手法 (チャイ)

今回の実験では、水蒸気蒸留という方法と有機溶媒を用いての成分抽出を行った。

- ・ 水蒸気蒸留では枝付きフラスコに水と砕いたクローブを入れ加熱をして、蒸留を行う。すると水と一緒にオイゲノールが流出してくる。
  - ・ 有機溶媒である酢酸エチルの中に、砕いたクローブを入れてしばらく放置する。
- 以上の方法で、抽出が可能である。成分としてはかなりの含有量で 95% といわれている。

#### ◎やなぎの葉や樹皮からサリチル酸を取り出す

こちらの実験はセイヨウシロヤナギからサリチル酸が抽出された話は有名だが、生徒実験で取り扱えないかを検討した。手順としては、1 kg のヤナギの葉を水から煮出して、サリチル酸の配糖体といわれているサリシンを取り出す実験を試みた。今のところ、この実験は思うようには進行せず、これからも検討が必要である。

もしこの実験が成功したならば、化学Ⅱの範囲である医薬品の化学の分野で有効な実験である。

やなぎという身近な植物から医薬品の原料となるサリチル酸が単離され、さらにサリチル酸からアセチル化することにより、風邪薬であるアセチルサリチル酸 (アスピリン) が合成できれば、化学史から、現在の有機合成までの一連の流れが説明できるので、今後さらなる検討を行いたい。

同じサリチル酸からの誘導体のサリチル酸メチルは「サリチル酸メチルの短時間合成」ということで研究会等で発表した。また、中学校の訪問授業で生徒実験として実施した。

### 大学院派遣研修成果活用状況

所 属 校	東京都立桜町高等学校	氏 名	水 間 武 彦
派遣大学院	東京学芸大学大学院	専攻・コース	理科教育専攻 基礎自然科学・理科教育講座 分子化学分野
研究テーマ	<p style="text-align: center;">N－ヒドロキシフタルイミドを用いた オイゲノール関連化合物の酸化反応 — 天然物に含まれる成分の抽出への試み —</p>		
1  所 属 校  で の 成 果 活 用	<p>水間教諭の研究は、有用な有機化合物を日常的な素材の中から抽出する実験を中心に据えている。研究中に、高校の「化学」の授業で取り扱っている内容が、現代化学の最先端の研究につながっていくことを再確認した。本年4月に本校に赴任し、実験を通じて具体的な形で生徒を指導し、生徒の興味・関心を引き出すとともに、理科のおもしろさを伝えることに努めている。今回の研修の成果を具体的に活用する実験は、1年間の「化学」の授業のまとめという形で今後の授業で計画されている。</p> <p>また、今回の研修成果をもとに、中学校における訪問授業で「サリチル酸の短時間合成」の実験を実施し、中学生にも「化学」のおもしろさを味あわせることができた。訪問授業の結果、本校の授業への理解を深めるばかりでなく、中学校教員にもいい刺激を与え、今後の中高連携に貢献した。</p>		
2  委 員 会  ・ 研 修 会  で の 成 果 活 用	<p>平成16年度から東京都理化教育研究会の化学専門委員会のメンバーとして実験教材の開発を行っている。昨年度に引き続き今年度も1月に研究発表を行った。来年度以降も、東京都理化教育研究会の化学専門委員会の研究発表会の場で、研修・研究成果を継続的に発表を行う予定である。また、研究発表の内容については、年度末に発行される小冊子にまとめられる予定である。</p> <p>東京都理化教育研究会の化学専門委員会のメンバーの任期は2年ごとの2期（合計4年間）あり、来年度以降まだ2年間（1期）残されているので、十分な期間が確保されている。この期間を有効に活用していろんな場面に研修・研究成果を発表していこうと考えている。</p> <p>また、東京化学教育研究会という筑波大学附属高等学校内で行われている研究グループがあり、そのグループの参加メンバーは、国公立の高等学校の先生方が中心となっているが、水間教諭も所属している。都立高校のみならず多くの教員との交流を深めてさらに研修・研究を行っていくということなので、今後ますます授業力を向上させていくものと期待される。このような研究会での研修成果が本校の授業にも充分に還元されるものと思う。</p>		

<p>3 成 果 を 生 か し た 研 究 授 業 等</p>	<p>今年度の本校での研究授業は予定されていない。</p> <p>世田谷区教育委員会より世田谷区立深沢中学校が本校との中高連携推進校に選ばれた。その一環として、11月17日（木）に、同中学校において、3年生4クラスの訪問授業を実施した。水間教諭にも1クラスの授業を依頼した。授業内容は次のようなものである。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・授業形態 生徒実験（演示実験ではなく、中学生自ら実験を行わせた。）</li> <li>・実験題目 短時間でできるサリチル酸メチルの合成</li> <li>・内 容 植物のやなぎから、サリチル酸が取れることは有名でそこから身近にある湿布の原料であるサリチル酸メチルを短時間で合成する。</li> </ul> <p>中学校では使わない濃硫酸を使用し、その危険性を認識させ、結果として合成されたサリチル酸メチルは、サロメチールとしてよく知られたものであったため、中学生に好評であった。</p> <p>【授業を受けた中学生の感想例】</p> <p>始めに硫酸の実験を見せてくださり、布に穴が開くのを見て、どれほど危ない薬品なのかを感じることができました。そんな硫酸を使う実験は少し怖かったけれど、ワクワク感もとてもあり、いつもより楽しんで実験をすることができました。普段よく使っている湿布薬のもとが、自分の手で作れるなんて思っても見なかったので、驚きました。</p> <p>授業終了後、参観していた中学校教員との間で研究協議を行い、結果的には中学校での研究授業となった。本校の授業への理解を深めるとともに、中高連携として効果的な訪問授業となった。3学期にもう一度同中学校での訪問授業を依頼された。</p>
<p>4 今 後 の 活 用 計 画 等</p>	<p>水間教諭は、研修成果を活用した実験を「化学」の授業計画の中に盛り込んでいる。実験を通じて多くの生徒が、理科（化学）に対する興味・関心・意欲を高めていくことをねらいとしている。本校においても「理科離れ」は進んでいる。水間教諭の取り組みは、多くの生徒の支持するところである。なお一層の授業改善に推し進めることを期待し、研究授業の実施等、授業力向上のための校内研修の推進者として今後の活用を図りたい。</p> <p>また、水間教諭は、中学校への訪問授業に対しても積極的である。3学期にも世田谷区立深沢中学校の依頼を受けて、理科選択3年生対象に2時間の訪問授業を実施する予定である。中高連携の推進者としても活躍も期待される。</p> <p>現在、教師道場助言者に水間教諭を推薦している。今回の研修成果も含め、今後の研修を通じて身につけた力を、積極的に他の教員に提供し、東京都全体の理科教育の向上につながることを望んでいる。若手教員への指導の方面にも積極的に取り組んでいく姿勢を持っている。この方面での活躍も期待される。</p>