

## 7 3 化学分野 「分子軌道法入門」

### (1) 研究開発の概要

本校のSSH事業では、理系全員を対象に行う形式を基本としている。そのため、実験装置や試薬等の関係上、SSHで行ってきた数多くの実践も、煎じ詰めれば「こちらで考えて与えてきた」ものであり、「生徒が自ら考え、何らかの試行錯誤を経て、自分にとって新しいことを発見する」というプロセスを体験させることはできていない。

そうした反省の中で、昨年から実施しているこの特別研究では「行う内容から各自で考える」ことを主眼においている。具体的には「分子軌道法ソフトMOPAC」の使用法の習得のみをSSHの授業で教え、あとは夏期の長期休業中を利用して「高等学校で学んだ化学の知識を利用して、各自で調べる対象を考え、その結果を報告する」ことを課題として設定した。

### (2) 研究開発の経緯

一昨年度に行った特別研究「超分子」では、コンピュータシミュレーションによる水分子間の水素結合の様子を提示した。その準備の過程で、最先端の科学におけるコンピュータシミュレーションの重要性を認識するに至り、特別研究のテーマに設定すべく、基本的な構想を構築することにした。

二年目にあたっての改良点は、いくつかある。

生徒のレディネスとして必要とされる有機化学の基本知識の定着が、予想を遥かに下回っていた生徒が多くみられた。そこで事前に有機化学の基本を復習させてから、WINMOPACの説明に入るようにした。

生徒の探究的な取り組みを徹底させるために、レポートの内容として求められること、さらにはその様式について具体的な指示を加えた。

校内で実施する授業の発展として、名古屋大学理学部化学科の山口研究室での実験講習会を企画し、分子軌道法計算の理論的な基礎に関する講義を聞いたり、有機合成の実験を体験できるようにした。

### (3) 仮説(ねらい、目標)

この特別研究のねらいは3つある。まずは科学研究の本来の姿である「自分でテーマを設定し、試行錯誤を繰り返しながら、何らかの結論を得る」というプロセスを本校の生徒に体験させることである。2つめは、実習のアンケートやレポートの結果を思考類型に基づいた分析を通して、評価の尺度を模索することも併せて行うことにした。最後は発展的な学習の機会を用意することで、生徒の化学へのモチベーションの高揚を図ることができると考えた。

### (4) 研究の方法および内容

ア 対象生徒 3年理系生徒全員(約200名)

イ 実施日時 平成18年7月～

ウ 実施内容

この特別研究の授業では、資料に示した課題を行うことで、以下の3つのことを生徒に理解させることを目指した。

1 WINMOPACによる構造最適化の方法

2 計算結果の解釈の方法

3 教科書との関連で、計算結果から分かる新たな知見の具体例

なお授業中は、繰り返し「自分で考え出すこと」の重要性を強調し、夏期休業中に自分なりの試行錯誤を繰り返すように指示をした。



校内での分子軌道法の授業



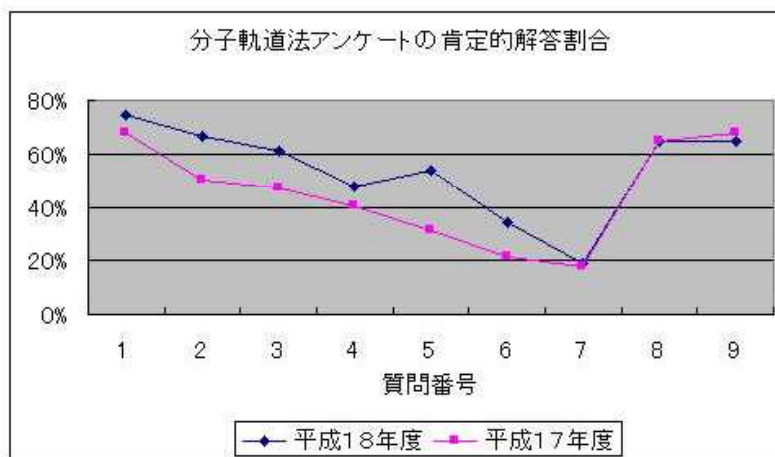
名古屋大学理学部での実験講習会

## エ 事業内容全体の評価

本校のように対象生徒が全員という規模の大きい実施形態においては、やはり生徒のモチベーションをどのように維持するのが大きな問題となる。見て面白い、日頃の授業の内容がよく分かるようになる、自分の知らないことに接することができる、最先端の学問に触れることができるなど、生徒が魅力を感じる部分は様々である。今回の事業は、そのすべての要素を含むものとして、位置づけることができると思われる。

昨年度の実施後のアンケートでは、6割の生徒が「講義を理解することができた」、また9割近くの生徒が「実験が面白かった」と答えている。ただ講義でも実験でも、抽象度の高い内容になると、「理解できた」と答えた生徒の割合は半分以下になることは問題であった。

今年度のアンケート結果に関して、項目ごとの肯定的な回答の割合を昨年度と比較したグラフを示す。図より明らかであるが、 から までの項目に関して、すべて昨年度よりも肯定的な回答の割合が上昇している傾向がみられる。ただ統計的には と のみに有意差がみられた（質問項目については、資料2を参照のこと）。また思考類型別（16年度、17年度の報告書中の評価構築の試みを参照のこと）に調べてみると、第4象限に属する生徒の肯定的回答が多くなっていることが分かった。これは事前の準備を改善したことが比較的理解の遅い生徒に対して有効であったことを窺わせる。またレポートの内容も、昨年度より内容が充実しており、生徒の意欲的な取り組みを感じさせる結果となった。



### (5) 名古屋大学理学部 実験講習会について

ア 対象生徒 3年理系生徒（20名）

イ 実施日時 平成18年7月29日

ウ ご指導 山口茂弘教授 若宮敦助手、TAの方々、

エ 実施内容

分子軌道法とは何か

HOMO、LUMOを理解する

有機反応との関係を理解する

SPARTANを体験する

アセトアニリドの合成実験

オ 事業全体の評価

参加者のアンケートでは、講義や実験を経験できたことを、ほぼ全員の生徒が高く評価している。講義が高校生にとっては難しい物理化学的な内容であることから、生物選択の生徒の理解度が懸念されたが、講義をしていただいた若宮先生の方針がわかりやすい解説で、生徒もよく内容を把握できたと答えている。

また日頃よりも長い時間をかけて行うことができた実験でも、目の前で起こる多くの変化に興味深く観察する生徒の姿が印象的であった。

ご指導いただいた先生方に感謝の意を表させていただきます。

(6) 今後の課題

昨年も述べたが、この教材は、大きな可能性を秘めている。それは生徒が自ら知識の中での試行錯誤が可能だからである。

ゆえに、教材の組立て方として、

- 1 分子軌道ソフトの使い方の授業
- 2 大学の先生による最先端で用いられるシミュレーションの実践的な例についての講義
- 3 高等学校化学の中から、新しい知見を自らの発想で得る

という3つのステップを実施してみた。これが有効な方法として考えられるのではないか。つまり、「1」で計算ソフトに馴染みを持たせておきながら、「2」で興味や関心を持たせ、本来的な目的である「3」をより高いモチベーションで行わせるのである。

ともかく WINMOPAC はブルーボックスに添付されているので、1500 円で生徒に購入させることができる。また本校のパソコン教室にある相当に古いPCでも問題なく動いた。ゆえに他校でも気軽に行うことのできる最先端科学とのつながりを持たせることのできる教材であると考え、是非ともやってみて欲しい。

資料1 生徒に配布した課題一覧

分子軌道法を体験する(課題一覧)

A はじめに

今回のSSH特別研究は、これまでと少し異なっています。それは皆さんが自分で調べたり、調べる内容も自分で考えたりする形式になっているからです。

そこで用いる題材は「分子軌道法」という「量子化学計算」です。もともと「量子力学」という物理分野がありますが、力学でも原子や素粒子レベルのミクロな世界を対象とします。その応用のひとつが「量子化学」で、「分子の構造や性質」を理論的に考察するものです。

今回のSSH化学では、量子化学そのものを学習しません。量子化学は大変に難解ですが、現代化学の基本となっています。ですから大学に入学したら、直ちに物理化学で学習します。

ここではすべてブラックボックスにしたままで、我々が学習した「高校化学(おもに有機化学分野)」に関して、量子化学計算を用いたら何ができるのかを考えていきたいと思います。

具体的に行うことは、以下の3つの段階に分かれています。

まず以下に掲げた課題を授業で行います。そのことを通して、分子軌道ソフトである「MOPAC」の使い方に慣れて下さい。

次に、課題で示されている内容が、どのような意味を持つのか、計算結果が何を示しているのか、その解釈を行います。これが極めて重要な意味を持ちます。

最後に、自分で調べたいことを考え、その判断ができるような計算を行い、その計算結果から判明したことをまとめます。

実際にやることは非常に簡単で、状況さえセットアップできれば、具体的な計算はすべてPCが瞬間的にやってくれます。だから本当に大切なのは、何を調べるのかになります。

これまでに化学で学んできたことに関して、何でもいいですから自分たちで考えてください。我々を唸らせるようなユニークな発想を期待しています。

B 課題一覧

- 1 エタンの構造最適化を行い、結合距離や結合角を求めよ。さらにエタンの生成熱をしらべよ。なお図説等でエタンの結合角や生成熱の値を調べ、計算値と比較せよ。
- 2 エタノールの構造最適化を行い、ヒドロキシル基中の酸素原子と水素原子の分極の大きさをしらべよ。
- 3 プロペンとプロパンの構造最適化を行い、それぞれの生成熱を求めよ。またその結果から、水素付加反応の反応熱を求めよ。なお図説等で結合エネルギーを調べ、その値から計算した反応熱と比較せよ。
- 4 シクロプロパン、シクロヘキサンの構造最適化を行い、それぞれの生成熱を調べて、安定性の違いを説明せよ。
- 5 1-クロロプロパン、2-クロロプロパンの生成熱を求め、プロペンに塩化水素を付加させたとき、それぞれの反応熱の違いを求めよ。

- 6  $\text{CH}_3 - \text{C}^+\text{H} - \text{CH}_3$  と  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}^+\text{H}_2$  の構造最適化を行い、生成熱をしらべよ。このことでプロペンに塩化水素を付加させたときに多くできる物質を推測せよ。なおこの2つの物質はプロペンに塩化水素を付加させたときの反応中間体（活性化状態）である。
- 7 エタン、エテン、ベンゼンの構造最適化を行い、炭素原子間の結合距離を求めよ。また結合次数を調べよ。
- 8 トルエンの構造最適化を行い、すべての結合の分極を調べよ。
- 9 フェノールの構造最適化を行い、すべての原子の分極を調べよ。これによってフェノールが置換反応を受けるとき [ o、p - 配向 ] になることを示せ。
- 10 フェノキシドイオンに対しても、同様に調べよ。その結果から、フェノールとナトリウムフェノキシドを比較した場合、より強く [ o、p - 配向 ] になるか。
- 11 ニトロベンゼンの構造最適化を行い、ベンゼン環の炭素原子の分極を調べよ。これによってニトロベンゼンが [ m - 配向 ] になることを説明せよ。
- 12 酢酸の構造最適化を行い、原子間距離を求めよ。さらに酢酸イオンの構造最適化を行い、同じく原子間距離を求め、酢酸分子との違いを指摘せよ。
- 13 自主研究課題：どんなことでもよいので、このソフトで調べられることを考え、その結果を示せ。

3人までのグループを作ることはOKとするが、必ず各自でレポートを提出すること。その提出は始業式の日とする。

### C レポートの形式について

必ず以下の内容を含むこと

- 1 レポート用紙を用い、表紙にクラス・番号・表題を大きく書く。
- 2 授業で行った課題をしっかりとめ、その結果や考察をコンパクトにまとめる。
- 3 自主研究課題に関して、何を調べようとしたのか、その内容を簡潔に示す。
- 4 その内容を調べようと思った理由を詳細に説明する。できれば自分なりの推測、仮説を設定すること。
- 5 計算の結果を示し、その解釈をする。その結果の解釈に基づいた形で、自分なりの結論をしっかりと書く。
- 6 全体を通じての感想を書く（最低でも10行とする）。

適当な分子を作り、その構造最適化を行い、その生成熱を算出してオシマイではレポートとしては認めない。よくよく考えて行うように。

### 資料2 MOPACの課題の例（抜粋）

1. 酸の強さの比較を、「O - H」結合の分極で考えてみる。
2. トルエンのメチル基中の「C - H」結合を「C - Cl」結合で置き換えたとき、その配向性がどのように変化するか。
3. ビニルアルコールの不安定さの理由を探る。
4.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  の吸湿性を、「P - O」結合の分極で考えてみる。
5. ザイツェフ則を検証する。
6. 単結合と二重結合の違いを調べる。
7. オゾンの光吸収を調べる。
8. ドーパミンの分子構造を調べる。
9. DNA中の塩基の組み合わせを、分極から確認してみる。
10. きれいな平面分子を作ってみる。

### 資料3 生徒アンケート（授業用）

授業で行った12の課題を通して、計算ソフトの使い方に慣れることができましたか？

授業で行った12の課題をやることが、昨年度に学習した有機化学の復習になりましたか？

授業で行った12の課題をやる中で、計算結果が示すことに興味を覚えましたか？

授業で行った12の課題をやる中で、自分で何かを調べたくなりましたか？

「自分で調べる」という13番の課題に関して、新しいことにチャレンジする「楽しみ」を感じながら取り組むことができましたか？

あなたは自分の提出したレポートに関して、その内容に満足していますか？

シミュレーションのようなものと、実際の薬品を用いる実験実習とを比較したとき、あなたはどちらをより好みますか？

あなたは勉強をするときに、自分なりの方法を考えて工夫することが好きですか？

今回の授業が高等学校の化学と深く関係していることが理解できましたか？

今回の講義で印象に残ったことを、ひとつ示してください。

### 資料4 生徒アンケート（実験講習会参加者用）

山口教授がイントロで話された「サイエンスにおける化学の位置づけ」は理解できましたか？

同じく「モノづくりの面白さ」に共感できましたか？

若宮先生の講義は、楽しかったですか？

若宮先生の講義は、概ね理解できましたか？

講義の中で説明された「結合、結合」は理解できましたか？

「結合性軌道、反結合性軌道」は理解できましたか？

「HOMO、LUMO」の重要性は理解できましたか？

「メタン、エチレン、アセチレンにおける混成軌道」は理解できましたか？

分子中に酸素は窒素など、電気陰性度の大きな原子があると、そこで反応が起こりやすくなることを理解できましたか？

Spartan を用いた計算結果を画面で見ることで、「結合、結合」の理解が深まりましたか？

アニリンとアセトアニリドでは、窒素原子の電子状態の違いがあることが理解できましたか？

今回の講義を聞いて、印象に残った事柄、言葉を書いて下さい（いくつでもよい）。後半部分に関して

アセトアニリド合成の反応は、実験前から理解できていましたか？

アセトアニリド合成や加水分解反応の操作を、分子の構造や性質をイメージしながら実験を行うことができましたか？

実験は、楽しかったですか？

実験を行うことで、若宮先生の講義の理解が深まりましたか？

実験中に、若宮先生やTAの大学院生の先輩方に、気兼ねなく質問したり話をすることができましたか？

今回の実験講習会に関して

実験講習会に参加して良かったですか？