

高等学校課題研究における 計算化学利用の可能性について

北杜市立甲陵高等学校 教諭
中嶋 健司
nakajima@yamanashi-koryo-h.ed.jp

1. はじめに

北杜市立甲陵高等学校（本校）は、先進的な理数教育を実施するとともに、高大接続の在り方について大学との共同研究や、国際性を育むための取り組みを行い、また創造性、独創性を高める指導方法、教材の開発等の取り組みを実施するスーパーサイエンスハイスクール（SSH）として文部科学省から平成24年より指定を受けている。現在、二期目（一期5年）2年目である。本校のSSHのプログラムは、文系理系問わず、全生徒が対象である。1学年120名のうち、約70名が理科系大学への進学を希望している。

各指定校において、様々な教育プログラムが開発されているが、「課題研究」は事実上の共通課題であり、SSHの肝であるといえる。本校では2年次に全員必修（理科系生徒用の「課題研究Ⅰ」、文科系生徒用の「探究学習」）、3年次に選択（課題研究Ⅱ）で開講している。

本稿では主に、課題研究Ⅰを行うに当たっての問題点と、計算化学を用いることによるメリット、適用範囲について述べたい。

2. 課題研究Ⅰ

本校の「課題研究Ⅰ」は、2年次に理系選択者全員が履修する。「先進的な理数教育を実施する」中で、「科学的・統計的思考力」「研究者としての資質」を育成するものとして、本校SSHの中心となる科目である。課題研究Ⅰの設定目的を達成するためには、主観的評価や、調べ学習で終わらないテーマ設定と、



課題研究Ⅰ 実習中

検証プロセスの質の向上が重要である。しかし、課題研究Ⅰを履修するまでに既履修の理科科目は、化学基礎と生物基礎までである。実験の題材が豊富にある有機化学や無機化学、反応速度、化学平衡などは、2年次の4単位化学で学ぶ。SSH指定校以外の高校と同様の学習進度の中、課題研究Ⅰを進めていくのが現状である。したがって、課題研究Ⅰでいう「先進的な理数教育を実施する」とは、高校の教育課程の範囲を優に超えるような知識レベルを用いた教育を意味するものでは必ずしもないと考える。また、本科目は、週1コマ（本校は1コマ90分）通年実施という限られた時間の中で行うため、1実験あたりの時間数がかかるものは扱いにくい。もちろん、不足時間は放課後なども利用しているが、課題研究Ⅰは全員が履修しなければならない「授業」であることからすれば、部活動等の放課後活動を妨げない範囲で行う必要がある。さらに研究を進めたい生徒は科学部に所属することも可能であるから、「課題研究Ⅰ」は、理系選択者全員の共通履修科目である面を中心に考えたい。

3. 課題研究への計算化学の導入

課題研究 I の研究テーマは、生徒が自由に決定し、例年 50 テーマほどになるため、理科、数学、体育のほぼ全教員（非常勤講師を含む）が指導にあたる。本校には実習助手がおらず、通常の授業を行いながら課題研究 I の準備もしなければならない。また、90 分で一区切り付けなければならないこともあり、手数が多い化学系の実験を行うことは困難である。そこで、準備や片付けに時間をとられない計算化学が有効な研究テーマとして考えられる。さらに、化学の研究には興味があるが、有機溶媒に過敏なために、合成実験を選択できない生徒もおり、このような生徒のためにも計算化学は有効な研究分野となる。

本校では、分子軌道法を用いた研究を、課題研究 I のテーマの一つとしている¹⁾。私が学生の頃は、*ab initio* 計算を行うにはスーパーコンピュータ（もしくは高速なワークステーション）を用いなければならず、限られた環境でしか実行することができなかった。さらに、計算のために分子の構造を入力するにも、すべての原子の座標等を手入力する必要があり、計算を開始するだけでも面倒で、敷居が高い研究分野であった。しかし、現在は一般的なノートパソコンを使い、グラフィックソフトで分子を組み立てるだけで計算が可能なのである。特に「Spartan」は、分子の入力から計算までをひとつのソフトで処理することができ、高校生のお小遣いでも購入可能な Student Edition も提供されていることから、扱いやすいといえる。なお、本校では、研究室のパソコン 1 台に Spartan'18 Parallel Suite を、その他のパソコンに Student Edition ver.4 を、希望する生徒が自己所有のパソコン用に最新版の Student Edition を導入している。

では、高校生が行う課題研究で、計算化学をどの程度取り扱うことができるのか。これまでの課題研究 I の理解度と化学の授業の進度に鑑みれば、「反応熱」や「活性化エネルギー」の計算、すなわち、エネルギーダイアグラムの作成あたりが妥当かと考える。この範囲は、4 単位化学の教科書の前半部分であり、授業では 2 年次の夏休み前あたりに扱う。また、計算の対象となる有機化学の反応については、2 年次

の終わりに学習する。本校の課題研究 I は、2 年次の 4 月から開講されるので、生徒からすれば予習の範囲になる。研究開始の段階では十分な理解は身に付いていないが、該当範囲を授業で扱う頃には理解を深めており、教科書の内容の定着も極めて良好であることからすれば、この程度の先行学習は妥当な範囲と思われる。

また、高校化学・生物では、水素結合の理解が必要不可欠である。極性分子と親水性についてや、分子の沸点・融点と極性の関係、タンパク質の立体構造と水素結合などについて学ぶ。Spartan には簡易的に水素結合を表示する機能があり、これらを視覚化することが可能である。この機能は、高校生が使用するについてとてもありがたい。水素結合は、化学基礎の教科書の前半部分（高校 1 年生の 1 学期）で取り扱うため、早くから計算化学になじむことも可能である。

しかし、高校生の研究発表大会等で発表する際、「コンピュータの中でどのような計算をしているのか理解しているのか」と指摘されることがある。現在の高校数学で行列は取り扱われない。微積分については 3 年次に学習するが、複雑な微分方程式が理解できるレベルには至らない。分子軌道法の本質的理解ができるだけの基本的知識がそろっていないところでこれを理解させるにはあまりにも時間がかかる上に、せっかく持った興味を失わせかねない。大学生が研究に用いるなら格別、波動関数やエネルギー勾配法について、イメージ図的に理解できていれば、高校生なりの研究することは可能であると私は考える。それよりも大事なことは、高校生という早い段階で計算化学という研究手法の存在を知り、実際に体験をしてみることはなかろうか。Spartan のような完成された計算パッケージがあるのだから、計算の本質的理解は脇に置いて、分子軌道法で何ができるのか、実験から得られるデータと何が異なるのかなど理解させ、体験してみることが大事であると考え。そもそも、Spartan のような完成された計算パッケージは、計算に苦手意識を持つ者が多い化学系大学生のような研究入門者が、分子軌道法や密度汎関数法の難しい部分を意識しなくても使うこ

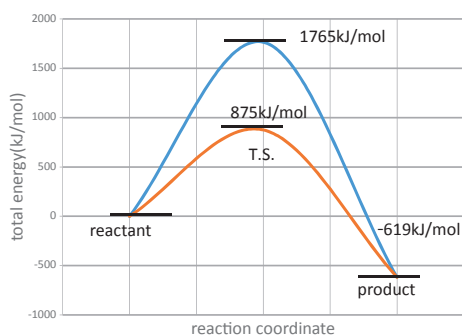


fig.1 脱水反応の反応座標

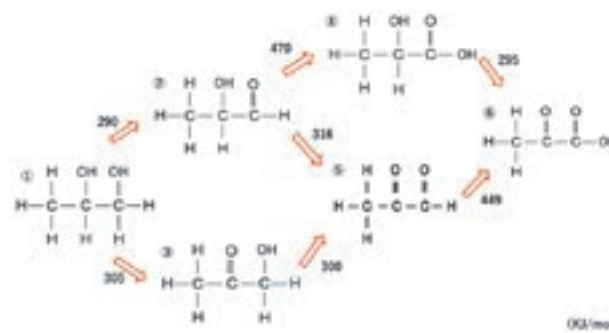


fig.2 1,2-プロパンジオールの酸化反応と反応熱

とができるところにメリットがあると考え。論文を書く際にパソコンのワープロソフトを使うことが当たり前であるように、合成の実験を行う前に Spartan で計算することが当たり前になると、終夜実験の回数が減ったり、論文や学会発表の説得力が増したりするはずである。

4. 計算化学の実施例

本校の課題研究 I で行った研究内容の概略を示す。

1) 高効率脱水触媒の開発に関する研究(硫酸を触媒とした脱水反応に関する量子化学的研究)

高校化学では、脱水縮合や分子内脱水のような脱水反応は有機合成の重要事項のひとつである。学習の進んだ生徒から、高効率な脱水触媒の開発を行いたいとの意見があがった。そこで手始めに、教科書にもあげられているエタノールからエチレンへの分子内脱水反応について、無触媒と酸を触媒とした場合のエネルギーダイアグラムの作成を行った (Hartree-Fock/3-21G で計算)。(fig.1)

まず、触媒を用いないエタノールの脱水反応について計算を行った。これは、ヒドロキシ基と隣にある水素原子が結合し、水分子となることで脱水するものとした。

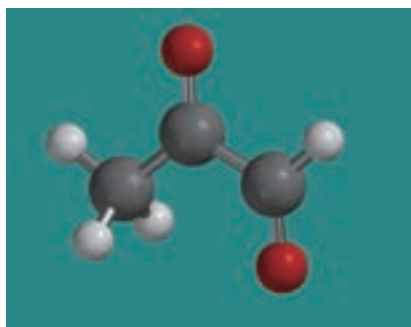
次に、酸を触媒としたエタノールの脱水反応について、計算を行った。「硫酸=脱水作用」は、高校化学の重要キーワードであるが、ここでは水素イオンとエタノールのみを反応物とし、硫酸イオンは考慮していない。水素イオンとエタノールの酸素原子が持つ非共有電子対が配位結合することでヒドロキシ基が水分子となり起こる脱水反応について計算を行った。

どちらの計算においても、求められた遷移状態がこの反応の遷移状態であることは、分子の振動解析を行うことで確認した。無触媒の場合の活性化エネルギーは 1765 kJ/mol、水素イオンを触媒とした場合は 875 kJ/mol であった。触媒を用いた反応において活性化エネルギーが低下することが確認できた。

このテーマを行うにあたり、最も時間がかかったところは遷移状態の計算である。全体の 9 割の時間が費やされている。エネルギーダイアグラムの作成に当たり、最も重要であるところは活性化エネルギーであることから、遷移状態の計算は不可欠であるといえる。しかし Hartree-Fock/3-21G レベルでも求めることが難しいのが現実である。高校の授業で取り扱う場合、まずは反応熱で比較し、余った時間で遷移状態の計算にチャレンジする方法が妥当であると思われる。

2) 天然の抗ウイルス剤「メチルグリオキサール」の安価で高効率な合成に関する研究

高校生は美容や健康に関心が高く、身の回りにある商品から有用なものに興味を持ち、これに関する研究を希望する者が多い。マヌカハニーがその一例である。蜂蜜の一種であるマヌカハニーには、虫歯を防ぐ効果や、大腸菌、ピロリ菌の殺菌作用、消化性潰瘍や感染症の治療、抗がん剤としての利用など、高い恒常性維持機能を持つことが知られている²⁾。このような機能はマヌカハニーに含まれる成分のうち、特にメチルグリオキサールによるところが大きいと考えられている³⁾⁴⁾⁵⁾。そこで、メチルグリオキサールを単離もしくは合成し製品化することが考えられる。しかし、高価なマヌカハニーからメチルグ



メチルグリオキサール

リオキサールを単離することは現実的ではない。また、グリセリンの直接酸化などの合成法も試されているが⁶⁾、ケトン基とアルデヒド基を持つ構造で反応を止めることは難しく、低収率にならざるを得ない。そこで、高効率なメチルグリオキサールの合成法の確立は有用な研究テーマとなり得る。さらにメチルグリオキサール ($C_3H_4O_2$) は Spartan Student Edition でも扱うことが可能な低分子化合物であり、アルコールの酸化反応は高校化学の重要事項であることから、特に高校生が計算化学で扱いやすい化合物といえる。

今年度の課題研究 I では、1,2-プロパンジオールを出発物質、酸化剤をオゾンとして、両ヒドロキシ基が酸化され乳酸になるまでの酸化反応の全組み合わせの計算を行っている (fig.2)。反応物と生成物の平衡構造のエネルギーより、各過程の反応熱は求められた (Hartree-Fock/3-21G)。現在、各遷移状態を探索中であるが、「Calculations」から「Transition State Geometry」を選択しただけでは求められていない。そこで、1,2-プロパンジオールとオゾンの距離を固定し (Constrain Distance)、この距離を変えながら各平衡構造を求め、遷移状態近傍の構造を求める計算を試みている。生徒たちは本テーマを選択したことにより、高校化学の基本的理解とともに、複数の計算手法を学び、理解を深めている。

3) Spartanを使用したその他の課題研究

○活性酸素による皮膚の劣化反応

グリシンをペプチド結合させた分子をタンパク質のモデルとし、活性酸素による酸化反応について計算を行った。



集まれ理系女子研究発表大会 発表中

○保湿剤の保湿作用

タンパク質のモデルと保湿剤 (グリセリン、プロピレングリコール) と油脂の間にはたらく水素結合を調べた。

5. おわりに

高校で分子軌道法などの計算化学を課題研究に導入している例は少ない。その理由として、このような研究手法があり、導入することもさほど困難でないという情報が高校の理科 (化学) 教員や生徒に伝わっていないことがあげられる。計算化学の有用性を各高校に伝えることも SSH 指定校の使命であるので、今後も高校生向けの発表大会に積極的に参加していく予定である。

高校生という早い段階でまずは経験することが結果的に計算化学の裾野を広げ、発展につながると考える。

参考文献

- 1) 中嶋健司 第 47 回関東理科教育研究発表会 要旨集
- 2) Atrott, J., & Henle, T. (2009). Methylglyoxal in Manuka Honey—Correlation with Antibacterial Properties. Czech Journal of Agency Food science, 27, 163-165
- 3) Albert Szent-Gyorgyi, & Laszlo G. Egyuud (1968). Cancerostatic Action of Methylglyoxal. Science, 160 (3832), P1140.
- 4) Albert Szent-gyorgyi (1977). The living state of Cancer. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 74, 2844-2847.
- 5) Tan, D. et al., (2008). Methylglyoxal: its presence and potential scavengers. Asia Pac. J Clin Nutr 17 Suppl 1, 261-264.
- 6) 清水陽介、倉田武夫 石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 2010f (0), 17-17, 2010

略歴

中嶋 健司 (なかじま けんじ)
東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了 博士 (理学)
平成 11 年より北杜市立甲陵高等学校 教諭



米国法人 WAVEFUNCTION, INC. 日本支店
〒102-0083 東京都千代田区麹町3-5-2 BUREX麹町
Tel 03-3239-8339 Fax 03-3239-8340
E-mail iapan@wavefun.com