

金沢大学サテライト・プラザミニ講演

日 時 平成18年9月16日(土) 午後2時~3時30分

場 所 金沢大学サテライト・プラザ講義室

演 題 「クロモトロピズムの化学—遷移金属錯体を例に—」

講 師 井原 良訓 (金沢大学教育学部 教授)

教育学部で化学を担当している井原です。今日はおいでいただきありがとうございます。

私は、教育学部で無機化学、金属の化合物を扱っています。その無機化学の中でも、遷移金属といわれる一群があります。原子番号にすると21番以降で、いわゆる重金属に当たります。イメージとして皆さんに思い浮かべていただくとしたら、鉄とかコバルト、ニッケル、銅。要は有機物は染料としてよく色づけに使われるが、無機化合物で色を持っているのはまさに遷移金属のあたりだけなのです。ナトリウムやカリウムなどは、固体は白色、溶かしたら無色透明になる。その遷移金属あたりを扱っている関係上、クロモトロピズムに大変興味を持っています。今回私自身がやっている研究内容よりも、色にまつわって面白い話があるかなあと思いましたので、そのあたりを今日はお話しさせていただきます。

### クロモトロピズム

クロモトロピズムの化学についてとなります。クロモトロピズムの定義は「物理的あるいは化学的環境条件の変化によって可逆的に色が変わる現象」と言われています。この「物理的あるいは化学的環境条件の変化」とは何かというと、外的刺激として例えば光です。光の場合はほとんどが紫外線ですが、紫外線を当てると色が変わるようなものがフォトクロミズム。そして、電気。電流を流すと色が変わるエレクトロクロミズム。そして圧力。これは圧電のほうが正確な言い方だと思いますが、結晶等に外部から機械的な力を加えると表面に電荷を生じて電圧が発生する場合があります。その相乗効果で色が変わる場合をpiezochromism。熱とか溶媒は私が実際に実験している部分ですが、加熱したり冷却したりして色が変わる現象をサーモクロミズムといいます。溶媒とは、物を溶かすときに溶かすほうの物質。例えば、水に塩化ナトリウムを溶かすならば水が溶媒になります。その水に溶かしたときとエチルアルコールに溶かしたときと色が違う、これをソルヴァトクロミズム。そして、pH。pHとは水素イオン濃度のことですが、これで色が変わる。皆さ

んご存じの酸塩基指示薬などがこの中に入ってきます。そして、蒸発しやすい溶媒等の蒸気で反応して色が変わる現象をベイポクロミズム。まだほかにもいろいろあるかもしれませんが。実際に私たちの生活の中でこういうことを利用した例を生活の中のクロモトロピズムと書いたところから幾つか挙げてあります。

## 生活の中のクロモトロピズム

### ①熱

最初にサーモシールとあります。これは左から銅，アルミニウム，鉄だと思えます。実際に小学校の熱伝導の単元の教材で使われているものです。それぞれの金属板の上にサーモシール（シークレットシール）を張りつけます。初めは黒色をしています。暖かくなると，ある温度以上で色が抜けていきます。

温度が上がると黒色だったのが色が抜けていきます。そうすると素地の金属板が浮かび上がってきます。要はどの物質がいちばん熱を伝えやすいかということが分かるわけです。

これはアメリカのSASSYというベビー用品の会社が出しているカラーチェンジング・スプーンです。大体40度℃前後で色が変わります。左側が室温というか，加熱前ですが，赤ちゃんにミルクを与えるときにあまり高い温度だといけない。だから右側のような色になったら危ないよということで温度監視用に使われているものです。

そして，これが感温変色マグカップです。温感変色インクなどを例えば文字やイラストで塗っておきます。例えばこの状態が室温だとしたら，温かいものを注いだらだんだん文字が消えてイラストの部分が浮き上がってくる。どちらかという趣味的です。

これは女性にはよいのかもしれませんが。あまり色変化がはっきりしませんが，シルバーからピンク色に変わるマニキュアです。

実は，今日私が着ているTシャツがまさにこれと同じもので，温度によって変わる繊維です。通常はグレーで，暖かくするとピンク色になります。今日は暑いというよりも冷や汗をかいているのであまり関係ないのですが，体温付近で変わります。最後の実験のときに私この服にドライヤーをかけてピンクに変えてみます。ただ，どうしても人間の体は熱伝導のよいところと悪いところがありますので，こういうまだら模様になってあまり美しくはない感じです。

これは実用的ですが，例えば変電所や発電所で，熱を持ちやすい，漏電や何かを注意するためにこういうシールを張りつけておきます。そして，遠くから見て色が変わっていた

ら「あー、ちょっとやばいな」判断する監視用のシールとして使われています。

## ②光

今度はフォトクロミズムです。紫外線で変わるようなグッズを紹介しようと思います。調光レンズですが、半分に切った右側がいわゆる室内とか紫外線の当たらないところでの色、紫外線を当てると左側のように色が変化する。当然室内に戻ってくるとまた色が落ちるわけですね。

これなんかまさに趣味的だと思うのですが、白いゴルフボールに紫外線を当てると発色してカラフルな色を作りだします。

2枚めのいちばん右下です。2004年の春に新しい1万円札、5千円札、千円札の紙幣が発行されましたけれども、真ん中の上あたりに発光インクと書いてありますが、お札に赤い朱印のような部分が1か所あります。外に出すぐらいでは色の変化は見られませんが、強い紫外線を当てると黄色に光ります。いわゆるフォトクロミックなインクが用いられています。ただ、これは別に新札で新しく導入された技術ではなく昔からあります。新札では、ホログラムといった本当に最先端の偽造防止策が施されています。

余談ですが、これは5千円札の樋口一葉ですが、今までは大体お札に男性でしかもひげ面の人を使ってきたのは、要はひげの部分がすごく偽造しにくいと。なるべくそういう部分を多くするという考慮がなされていたようですが、こうした形で戦後初めて女性が使われるというのは、それだけ偽造防止の技術に自信を持ってきたか、それだけ技術が上がってきたということかと思えます。

## ③電気

これは実際の実用的なグッズの例がなかったので一応基礎的な研究例ですが、エレクトロクロミズムです。最初、無色透明だったのが電池で電圧をかけて電流を流すとこのように色が変わってくる例です。これは、例えばカーテンとかタペストリーのたぐいに電気を与えて色が変化する、あるいはガラスの中に埋め込んで例えば遮光ガラス（スマートガラス）というたぐいのものに開発が進んでいるようです。

## ④蒸気

そして、これは蒸気等で色が変化する。これはある蒸気単独でということではなく、この

基礎的な研究ではいろいろな揮発性の蒸気に反応するようですが，例えばホルムアルデヒドにも反応しますので，シックハウス対策だとか環境モニター等には使える可能性があります。

グッズの話はそのぐらいにします。

## “もの”が色をもつためには

### ①電磁波と可視光

皆さんを見ているとこんな話をしたら本当に失礼に当たりそうですが，一応今日は色についても詳しく見てみようということで中学校の勉強のおさらいから始めたいと思います。

我々が色を認識する，少なくとも物がそこにあることを認識するためには光が必要です。これもご存じのことだと思いますが，可視光線です。エネルギー的にはガンマ線，エックス線のように波長の短い，エネルギーの高いほうから可視光線を挟んで赤外線，いわゆる通信に使われている電波です。

一応後で出てくる物理量を簡単に定義しておこうと思うのですが，「電」と「磁」と「波」ですから，まず電気に関係した，そして磁気にも関係した波だということです。定義的には電場とか磁場の強度を変化させながら進行する。例えば，ここがゼロだとしたら，電場がだんだん大きくなって最高点を迎えてゼロに戻って，またマイナスの最大値を迎えてゼロに戻る。要は，電場，磁場の変化の仕方がちょうど波の形に似ているので波として扱っているわけです。

電磁波そのものがこんなうねうねと進むと勘違いされている方もいるようですが，電磁波は真空中では直進します。エネルギーに関係なく1秒間に $3 \times 10^{10}$ cm進みます。我々は物理量として行って戻るまでにどれくらい進むかというのを波長という形で電磁波を分類したり，あるいは1秒間には $3 \times 10^{10}$ cm進むわけですから，その間にその繰り返しながら何回あるかという周波数で示しますね。周波数が高いということは繰り返しの数が多いということで波長が短い。だから，エネルギーが高いということは，エックス線，ガンマ線のたぐいは波長が短くて周波数が大きいということになります。

可視光線は本当に狭い領域で780~380nm(ナノメートル)くらい。ナノは $10^{-9}$ です。1億分の1mという単位になりますが，実際我々が可視光線を見るときにこうして色が分かっているわけではありません。要は，プリズム等で分光するとき弱い赤色のエネルギー

一の光は屈折率が小さい、そして青領域の光に行くに従って屈折率が大きくなるのであるようにきれいに分光できるわけです。我々が実際にこれを全体で見たら白色光で色がついていない状態になる。一応分けてみるとこんな形で、赤の外だから赤外線、紫の外だから紫外線という言い方をします。

## ②対象物・光源・観察者

このあたりが重要というか面白いところです。対象物・光源・観察者となっていますが、今ここでは人間が葉っぱを見えています。葉緑素（クロロフィル）はマグネシウムの錯体ですが、これがなぜ緑色に見えるのか。色の出方は本当に単純です。要は、ある物質に当たってその色が緑色をしているということは、緑色の領域の光が大量にそこから目に入ってきているということです。それ以外の光は逆にその物質によって吸収されて、その残りが光として反射して私たちの目に入ってくるわけです。逆に言うとなぜクロロフィルというこの分子が緑色になるのか。ほかの可視領域の光を吸収して緑領域の光をあまり吸収しないという性質を持っているわけですから、その点のほうがかえって興味深いですが、今日はそこまではお話しできないと思います。

プリントを見てください。Orange II という染料がありまして、これはオレンジ色をしています。真ん中上あたりにちょうど結晶を取り出している写真が載っています。これを水に溶かします。左上にグラフがありますが、700~400nm の目盛りが振ってあります。右が波長の長いほう。例えば、700nm の波長の光を当ててそのときにその Orange II の水溶液がどのくらいその領域の光を吸収しているかをプロットしていくわけです。そうすると、これを見ても分かるように、大体 600~550nm 付近までは全く吸収が起こらない。そして、500nm 近辺で大きくそのあたりの波長の光を吸収していることが分かります。

どの領域の光を吸収するか色をつけて示したのが下の図です。これを見ると、赤領域の光は吸収されずに緑とか青領域の光を主に吸収していることが分かります。残りの光は右にかきました。左側はその物質によって吸収される光。吸収されて残った、いわゆる透過してきた光の成分についての割合が右のグラフです。これは我々の目に入ってくる光の組成ですから、真ん中の緑、青領域の光がなくて、赤領域の光が多いからこのように見えるということが分かります。

### ③色と補色

これを色相環といいます。Orange II というのはこの色に見えましたが、その 180 度反対側のあたりの光、すなわち補色に相当する光を主に吸収する。非常に大ざっぱな言い方ですが、残りの光がこの色だからこの色になる。逆にこの色に見える物質は、その向かい側の補色の関係にある領域の光を主に吸収するから残った光として我々の目に入ってくるのはこれだからその色に見える。逆にある色がありその補色を知っていればどの領域の光を主に吸収しているかがこれで分かるわけです。

ここで応用問題です。例えば、先ほどの Orange II という物質はこんな色をしていた。これは、蛍光灯とか太陽光線の白色光線で照らしたときにこの色をしていたわけです。なぜこの色になったかという、補色のほうを吸収しているから。ならば、今度は、蛍光灯にこの色のセロハンを張りつけてその色の光源で照らしたらどうなるか。白色光の下でこの色に見えるということは、結局この領域の光を吸収しやすい物質だと。そうしたら、今度は白色光ではなくこの領域の光を当てたら、本来この領域の光を吸収しやすいわけですから、まさに物が消えたという、消失トリックとなるわけです。

### ④可視光に感応する物質ロドプシン（オプシン+レチナール）

今度は化学的な変化です。目に光が入ってきたときにどういう変化が起こるか。実は目の中の網膜上に視細胞があり、その中に桿体、錐体と呼ばれる光を感じる物質が 2 種類あります。桿体と呼ばれるのが明るさを感じる部分、錐体と呼ばれるのが色を区分けする部分です。錐体はこのような構造をしています。オプシンと呼ばれるたんぱく部分、らせんで太く書いてありますが、このあたりはずっと炭素や何かで鎖がつながっている大きな分子です。その途中から枝分かれしてレチナールがくっついています。これが光の受容体になるわけです。目に入ってきた何ナノメートルの光はまずここに当たり、その最初の感知器としてこの構造からこの構造に変わる、これは単純です。

我々はこのレチナールとオプシンの部分をまとめてロドプシンと言っていますが、これが目に感応する物質です。このロドプシン、錐体には 3 種類あって、具体的な波長は忘れましたが、赤領域のある波長あたりの光に最高感度を持つ赤錐体と呼ばれるもの、緑領域のある波長のところに最高感度を持つ緑錐体と呼ばれるもの、青領域というもう少し波長の短い領域の光に感応する青錐体という三つの錐体があります。その錐体 3 種類を区別しているのは、オプシンのたんぱく部分の構造の違いです。

## ⑤光の三原色

可視光線はいろいろな波長を含むので、我々の目にはいろいろな色に見える光を含んでいるわけですが、話を単純化して、たまたま赤錐体、緑錐体、青錐体とあるのだから、この三つが適度に刺激を受ければ白色光、赤と緑がお互い同じくらい刺激を受ければ黄色に感じるわけです。基本的には、この三つがあるとその強度比によっていろいろな色を我々は感じるができるということです。

先ほど私たちは赤錐体、青錐体、緑錐体の三色性と言いましたけれども、猫は赤錐体がなく二色性だと言われています。これは網膜上の視細胞等をいろいろ調べれば物質がどれか特定できて分かるわけです。かめは紫錐体を持って四色性だと言われています。牛は闘牛の牛は赤で興奮するようですが、赤錐体を持たないので、私たちが見ているあの赤色を牛は感じていないはずなので、あれで興奮しているのは観客のほうかと思います。

これは、猫が果たしてこのように見えているかは分かりませんが、一応機械的に赤の成分を除いたらこう見えるということです。

## ⑥心理的補色（補色残像）

5枚めのプリントの右上に、心理的補色（補色残像）というのがあります。左側の水槽に赤色の水、青色の魚が泳いでいます。青色の魚の口から泡がはぼつぼつと出ています。この泡の黒色のところに視線を固定して例えば20～30秒ずっと見ていて、そしてその後すぐに、右側の白地に黒点の一つありますのでここに視線を移す。左側の魚の黒い泡のところを20～30秒見てから、右の黒色のところに視線を合わせてみてください。

どうでしょうか。今度は、赤色ではなく青色の水の中で赤い魚が泳いでいるような像が浮かび上がってきませんか。ちょっと小さすぎて難しいかもしれないですね。そういう方いらっしゃいませんか。左側の魚の泡をしばらく見続けて右にさっと視線を移すと、今度は残像のような形で白地に魚の色が赤、水の部分が青くなる。通常の水の色に戻るような感じですか。なりませんか。大きな画面でやっていただければいちばんよかったですけれども。実は補色残像と呼ばれるそういう効果があります。じーっと見ていた赤色を白地に戻すときに補色の関係の像がそこに浮かび上がるということです。

先ほどの三錐体の話をしますと、非常に大ざっぱな話ですが、三つの錐体のうち、左側の像を見ているときは赤色錐体が激しく活動しています。それをじーっと見詰めているわ

けですから、赤錐体はほかの錐体に比べて激しく活動をして繰り返し繰り返し反応を起こしている。これも本当に乱暴な言い方ですが、そのうち途中で少し間隔を明けてサボり始める。そして突然右の白を見ると、今度は赤錐体、青錐体、緑錐体等しく刺激を受けないと白には見えないわけですが、サボっていた赤錐体はなかなか元に戻れない。そうするとその補色の関係にある色がついた像が見えるということになるらしいです。

確かに医者さんは病院では白衣ですが、手術衣は青緑色をしています。これも補色残像を考慮してだと言われています。要は、手術で赤い血液や臓器など染まったものをずっと見続けていて、ふと視線を移した先に同僚の白衣があれば、その白衣の上に、色は違いますが補色の色として臓器の形が現れるわけですが、最初から青緑色ベースにしておけばそういう残像が浮かび上がらないということになります。

#### ⑦物質が色を持ち、外部刺激によってその色が変わるということは・・・

ここまでの話をまとめますと、本当に基本的な話でしたが、まず物が色を持つということは、可視光線のある特定領域の光を吸収して、固体の場合はその後反射してきた光の成分分布で色が決まる。透明感のある液体であれば、反射ではなく透過してきた光。その液体になぜかしら赤領域の光がたくさん吸収されて、透過してきたのが青領域だから青く見える。そういう透過光の組成で色が決まる。クロモトロピズム等を示すものは最初から有色ですので、可視領域の光を吸収する性質を持つことが大変ポイントになるし、そういう物質を探すということです。さらに外部刺激によって色が変わるということは、この外部刺激も、例えばエネルギーが大きすぎてダメージを与えて物が壊れてしまったらこれは可逆性ということではないので、物が壊れて色が変わる現象は多くありますが、また元に戻ってくる現象はなかなか数は少ないですが、その後色が変わるということは変わった物の可視光線の吸収パターンが変化したということになります。

#### 外部刺激（熱、光、電気 etc）によって、分子にはどのような変化が起こっているか？

今度はクロモトロピズムの分子等の話に戻りますが、外部刺激によって分子にどのような変化が起こっているのか。先ほどは生活の中で使われているグッズをご紹介したのですが、そこではどんな化合物が使われているかというお話はしなかったのですが、今回は分かる範囲でいろいろ紹介していこうと思います。全く違った分子に変わる、化学反応が起こっている場合。あるいは分子の形（構造）が変わる、異性化反応が起こる。分子の配列が変

わる。例えば固体の場合、それを構成している分子やイオンが3次元的につながった構造ですので、その並び方が変わる。いわゆる相転移に起因するもの。そしてエレクトロクロミズムなどはまさにこれですが、分子中の電子のエネルギー状態が変わることで起こる。まだあるかもしれませんが大きくこういう原因だと言えます。

### ①錯体のサーモクロミズム

銅錯体。副題には錯体と書いたのですが、かなり時間を超過するようなので割愛させていただきますが、簡単に言うと、例えば銅であれば $\text{Cu}^{2+}$ のイオンとして溶液中に存在している。結晶中でもそうだろうと思われがちですが、実際このあたりの遷移金属以降の金属はなぜかしら銅イオン周りに、例えば有機物であるとか、イオン、水、アンモニアだとか中性分子等も含めていわゆる共有結合、共有結合といったらメタンの炭素、水素の結合のようなものをイメージしてよいのですが、そういうイオン結合ではなくて、分子やイオン等が共有結合の1パターンである配位結合でつながって全体として大きなイオンを作る。

例えば、小学校や中学校の教材でよく硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ ) と出てきた。しかし、これを溶かしたときにイメージとして $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ になるのかといったらそうではない。試薬瓶には必ずその後「 $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 」という書き方をしています。この「 $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 」は結晶水とか水和水という言い方をするが、実は構造を調べてみるとそうではなくて、銅の周りに水分子が平面内に四つ酸素原子でくっついて共有結合している。その上下に硫酸イオンのO原子がついて、五つめの水分子がどこどこにあるという形で全くイメージと違う形。これが逆に言うと遷移金属以降の化合物の常識です。

ですから、このあたりを説明するには時間がかかるのですが、ある一種の銅錯体。最初にはこれはこんな色をしているのですが  $43^\circ\text{C}$  くらいで赤紫色に変わります。金属へらでぎゅっと押しつぶして摩擦熱程度でも色が変わっているのが分かると思います。金属錯体というそのものがクロモトロピズムが発現する大きな候補となります。

これは私たちの実験室で作ったものですが、ニッケルのこのあたり、少しイメージしにくいのですが、ある有機物です。曲線で書いてあるのはこの間に炭素とかが入った一つの分子。この一つの分子が窒素原子で2か所ニッケルに結合したのが二つあって、全体で平面形の形をして四角括弧で書いてこれ全体で  $2+$  の陽イオンになっている。外側の  $\text{NO}_3$  のマイナスイオン (硝酸イオン) は二つあって、これとこれはイオン結合。要は、我々がニッケルの色、銅イオンの色という言い方をするとき、 $\text{Cu}^{2+}$  というのはある意味では存

在しえないわけです。例えば、水に溶かしたときはCuの周りに水分子が4個から6個くらい結合したときの色を言っているのです。

今はニッケルの話ですが、こういう平面形の錯体、黄色をしています。これを加熱すると、外側の硝酸イオンが中に結合して6か所でニッケルイオンを取り囲む結合が形成されて八面体型のこういう形になる。これがこういう色です。このあたりの炭素に置換基をつけたりいろいろ変えていくと、一応転移温度は120℃から230℃くらいまで制御できますが、残念ながらそのぐらいの温度になるとなかなか実用性がないようです。

6枚めになります。サリチリデンアニリン類、これもサーモクロミズム等を起こす一つの代表的な化合物群です。左側が77Kと書いてあります。マイナス200℃くらいです。ですから、冷やすと白色になって、室温で黄色みがかかった色をしています。これも真ん中あたりの水素原子が、窒素にくっついていてのが冷やすと酸素原子のところへ移動するという、アミノ基からアルコール基への移行、本当にこれだけの变化で色の変化になります。

## ②サーモクロミック液晶

これは実用的によく使われているサーモクロミック液晶を使った材料ですが、液晶とは構造は液体に似ていながら見た目は固体に見えるという両方の性質を示す変な化合物群です。我々の神経系は液晶だということです。液晶には分子の並び方として例えば縦にざーっと同じ方向を向いて並ぶようなものなど幾つかあるのですが、こういうサーモクロミックな性質を示す。

液晶シートの上に手をかぶせて、しばらくしてから離すと温まったところが色が変わる。こういう性質を示すのは大体真ん中のコレステリック液晶と言われる、層状に重なっていて、それぞれの層の分子の配向はみな同じ方向であるが、上下の層と比べると違った方向を向いているものです。だからこれは、熱をかけると例えばすべての層共ある一方向に分子が向くようになるなどという変化で色が変わるわけです。

## ③フォトクロミズム

今度はサーモではなくフォトです。紫外線を当てて変わる例です。これなどは真ん中の窒素の二重結合の軸をぐるっと、右側だけ180度回転させると右のようになります。ほんのわずかな形の変化ですが、無色であったものがだいたい色というか黄色に、色が変わります。

その次、ジアリールエテンがかなりフォトクロミック材料としてはよく使われているものです。左側に試験管が5本、これにUV（紫外線）を当てると、これすべてジアリールエテン類の誘導体ですが、それぞれ少しずつ構造が違うものに光を当てますと右のようにいろいろな色に変化します。これは、紫外線を絶って可視光線の下で見るとまた元の色に戻るということです。

#### ④エレクトロクロミック分子の例

次に、エレクトロクロミック分子の例。真ん中に複雑な有機分子、構造式がありますが、そのときの色。これはポリマーでこの単位がずっとつながった状態の高分子です。これに電場をかける（電流を流す）と、左に行くと電子が1個増えた状態で赤紫系。そしてもう一つ電子が増えると紫というか青色系に変わる。いちばん右は電子を1個失った状態。要は、分子中のトータルの電子数を制御することによりこれだけ色を変えることが可能になります。

#### ⑤piezochromic分子の例

次に7枚めのpiezochromic。これはちょうど縦に真っ二つに割ると右側のような分子になります。これは、乳鉢等で機械的な力を加えてすりつぶすと赤紫系に変わります。これは右の窒素の少し左に黒い点が本当は書いてあるのですが、いわゆるラジカルと我々は言っている電子の点です。ラジカルが生成してすぐに元に戻ろうとするので、圧力をかけている間は右の状態になるが、放置するとすぐに戻る。これはある大きな分子で、途中半分に割れるという変化になります。

#### ⑥halochromic分子の例

halochromicというのはこれはpH（水素イオン濃度）によって変わるとご紹介しました。これは小中高で中和指示薬（酸塩基指示薬）として使っているフェノールフタレンです。酸性領域、水素イオン濃度が高いところでは無色、そして水素イオン濃度が低くなるところ、逆にOH<sup>-</sup>イオン濃度が高くなるという言い方をしますが、そこでは紫色というか赤色。水素イオンが、左側の構造ではプロトンが付加したアルコール、OHの形。右側では、水素イオンが少なくなっていますので、OHが抜けた形。プロトンの出し入れでこれだけの色変化があります。

### ⑦錯体のソルヴァトクロミズム

次に、これも私たちの研究室で行っている実験の一つです。銅の錯体のソルヴァトクロミズムと言われるもので、ニトロメタン、アセトン、エタノール、ジメチルスルホキシド、ピリジン等幾つかの有機系の溶媒に溶かしたときの色です。通常、固体で取り出したときにはこの色をしています。例えばほかの溶媒等に溶かすとこんな色で、極性にはいろいろなスケールがありますが、極性の高い方に行くに従って緑系にシフトする、逆に弱い方に行くに従って赤系にシフトするという傾向があります。そもそも、こういう無機の金属を含む化合物がこういうアセトンとかニトロメタン、ジクロロメタンというものに溶けること自身がすごく不思議な現象です。

少し複雑ですがこれが今お見せした化合物で、基本的に見ていただきたいのは、銅イオン周りにO原子、窒素原子が結合した平面形錯体の形をしている。これは当然のことですが吸収スペクトルというか、可視領域の波長を種々変えてどういう吸収が起こるかというパターンが当然違うからこそこの色に反映されるわけです。機構的には案外単純であると我々は考えています。

銅イオンの周りに先ほどの平面形の形があって、ここでSと書いたのは溶媒（ソルベント）です。例えば水とかアルコール等の銅イオンとの親和性が高いものは、普通の結合と同様の距離にまで近づいているのだらうと。しかし、ジクロロメタンやニトロメタン等の溶媒になるとかなり離れてほとんど相互作用を持たない位置にいるのではないかと。上下の方向から溶媒分子がどれだけ近づけるかによって色が変わってくるのだと考えています。

極性という言い方を先ほどしましたが、我々は水のほうがアルコールよりも極性が高いと比較で言いますが、数値化するデータは誘電率とかいろいろ皆さん考えています。だから、例えばこれは目で見える極性パラメーターに相当するようなものになるし、先ほどの吸収スペクトルをとったときに、極大値が現れる波数や波長で数値を挙げていけば、それが溶媒に対するある種のスケールにもなると思っています。

### ⑧クロミズムを示す候補となる分子

今まで見てきたように、クロモトロピズムを示す候補となる分子は大きく分けて3種類くらいだろうと。芳香族、ベンゼン環を含むような有機物。ベンゼン環の特に二つ以上を複素環といますが、そういう構造でなければ可視領域のあたりに光の吸収が起こらない

ので、そういうものを含む有機化合物でしかもイミダゾールなどの窒素原子が入ったイミダゾール環があるとよい。そして、第一遷移金属錯体。遷移金属は周期表の中で第1列、第2列、第3列とあり、なぜかその中でも第1列の遷移金属。スカンジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛というのがその10個です。今言った中に色を持つ化合物はほとんどあると思われると思うのですが、その金属錯体。これはもう最初から有色ですのでそういう候補になりえます。

そして、次に今度液晶を作るような分子がクロミズムを示す候補となる物質になります。ちょっと休憩を入れたいと思います。

### 色は‘もの’の性質か？

最後に、色は‘もの’の性質か？ということでもちょっと考えてみたいと思います。例えば、この箱を持ってきてというときに、我々はまず赤色の箱を持ってきてと言います。何センチの立方体の箱を持ってきてとか、いちばん小さくて軽い箱を持ってきてなどという言い方はしない。これがいちばん手っ取り早くて、天秤や物差しで合わせて持ってくる必要はない。でも例えば、「このボックス」を持ってきてほしいというときには果たしてどのような言い方をしないといけないか。要は、形や大きさもみんな同じだし、どのような赤なのかを指定しない限り言われた人も困ってしまうわけです。

#### ①光源の違いによる見えの違い

左側が蛍光灯を当てたときの色紙の様子です。右がナトリウムランプを当てたときの色紙の様子。これは我々がよく経験することで、色を評価する、伝えるというときには光源は非常にポイントになります。ナトリウムランプというのはだいたい色から黄色で視認性がすごくよいのです。例えば排気ガスや粉じんのあるところでも透過性がすごく高いのでトンネルの照明に使われています。だから、トンネルの中に入るとカラフルな車の色が全部消えてこういう感じで見えます。このように光源によって色見えが違ってきます。例えば、スーパーに行って今日はぜいたくして中トロを買って、すごくいい色の中トロと思ったものが、家に帰ってみると「あれ」という色合いに見えたり。人によっては服を選ぶときわざわざ太陽光線に照らして色合わせをして選ぶ方もいるかと思いますが、我々はもうすでに光源によって見えが違ってくることはよく知っているのです。

ここに昼光のスペクトルを示しています。これは、それぞれの光源のどの波長の光がど

のくらいの量を発しているかという発光スペクトルですが、これはほぼ均等にすべての領域の光を持っているので白色光に見える。こちら蛍光灯は、見てお分かりのように赤みが少ない。だから蛍光灯は青白い光に見えます。それは当然で、青っぽい光のほうが多いからです。それに比べて今度は、白熱電球の場合にはこのスペクトル組成からもお分かりのように赤みがあります。電球色というか、赤みがかっているのが分かると思います。先ほどのナトリウムランプはほぼこのあたりの橙色のランプで、単一の波長の光に近い組成を持っています。

例えば単色光という言い方が後で出てきますが、650nmの単色光といたらここだけの光しかないものを言いますが、この単色光の組成にはほぼ近いというか、ある特定領域の光から構成されているのがナトリウムランプです。

したがって、照らすものの成分がこれだけ違うのだから、例えば物質によってこの領域の光を吸収しやすいといっても、本来この領域の光を吸収しやすいものに光源を当てても吸収は起こらないわけです。だから当然こういうものと比べたときの見えは必ず違ってくるはずです。

## ②色は‘もの’の性質ではない

リンゴを見ている。そして脳で判断して赤になる。下に注目してください。これは決して可視光線に色がついてるわけではないのです。例えば、670nmの光は何色だという言い方を私は単純にしてみました。目に入ってロドプシンというか感光物質が反応した段階ではまだ物理的な電磁波です。要は、ロドプシンが変化して、その後電気的な信号として脳に送られて初めて我々は赤だとか青だとかと考えるわけなので、色は光の物理的特性ではなく、目から大脳に至る視覚系が生み出す感覚です。だから感覚、視覚というところが難しい面があるわけです。

## ③吸収（あるいは反射）スペクトルで表す方法は？

では、万国共通にどんな人にも色を伝える表記法はないだろうか。リンゴに当てた光が反射してくるスペクトルと、レモンに当てた光が反射してくるスペクトルです。一応、今はリンゴを考えます。リンゴの場合にはリンゴに当てて跳ね返ってきた光の組成が左上のスペクトルです。データ量が多くて大変だけど、ある色に当てたときにそこから跳ね返ってくる光の成分はこうだという形で伝えたらどうだろう。何百nmの光がこのくらい戻って

くるとか。

例えば右のレモンでしたら、レモンの黄色を表すときには可視光線各領域の光の反射率のデータをそろえて出してやる。どこか遠くにいる人がある色の反射率を測定してリンゴの反射率のカーブと一緒にすれば、それはまさに同じ色ということになります。しかし、残念なことにこのスペクトルパターンだけでその色ができると言ったら必要十分条件にはなりません。

例えば、黄緑とか緑系の色と赤系の色を混ぜ合わせれば黄色になる。そうすると黄色の単色光にそろえるためにほかの色を混ぜ合わせた波長の光でもってその色が表現できるわけです。例えばリンゴを測ったらこのスペクトル、だからこのスペクトルのものは間違いなくこのリンゴの色を表す。しかし、そのリンゴの色を表すにはこのスペクトルしかないかといえばそうではない。ほかのスペクトルパターンでも表すことができる可能性があるわけです。したがって、こういう形で表すのはどうもだめだと。

## 色の表記法

ということで、現在は一応ちゃんと表色系と呼ばれていますが、このあたりの話は色彩学の方にいろいろ言っていたほうがいいと思うのですが、混色系と顕色系がありますのでこれについてお話をさせてください。

### ①顕色系（マンセル色表系，PCCS色表系）

顕色系と呼ばれるのは、標準色が10色。マンセルはアメリカの美術家です。赤、青、緑と標準色の10色をまず決める。それを2分割して20色相、それぞれ10分割して100色相。そういう色相を作る。例えば色相環の右にHV/Cとあります。Hの上に5Rと書いてあります。これは、10色相のレッド（R）を10分割して、1～10まで番号をつけた中の最も赤らしい赤の5Rということになる。それが決まると今度は色表の彩度と明度という2次元のグラフに照らし合わせる。要は三つの属性です。色相、彩度、明度という三属性で色を表記する方法です。この色表を比べて例えばこれは5R、5/14の色と表記するわけです。

次に、もう一つ同じような図が続きますが左下、PCCS表色系というものです。財団法人日本色彩研究所がさいたま市にあります。ここが色に関する規定や規格の総元締めのようなところなんです。マンセルの場合は10色を基本としましたが、PCCS系では12色掛

かける2倍の普通24色でこのように表記されます。これは学校現場で使われている表色系になります。美術などの教科書で基準色はこれを使っています。

これも同じように色相、明度、彩度とあります。PCCS系がマンセルの場合と少し違うのは、トーンという概念を導入しているところです。一応顕色系と呼ばれるこれが、表というカードのセットを用意しておいてサンプルとそれを見比べる、そのときには標準光源として何を使って、視野角何度で、どういう壁の色かという細かい規定を設ける、それで色合いを見てこの色と一致するという方法で決めるものです。

しかし、これでめでたしめでたしというわけではありません。要は標準色標によって色を決めればよい。しかし、その標準色標は一体どう決めるのだという問題が残っています。標準色標というのは、例えば5RのRという色標があるとして、科学的な根拠としてどういうデータから5Rと言えるのだろうか。例えば、成人男性の血液の色を5Rだとする、例えば葉っぱのクロロフィルのグリーンを6Gとする、例えば観測条件を決めておいてある星の明るさ、色をイエローの基準とする。あるいは、大御所がいて、その人が決めた色を色票として決めて、それをどこかに色合いが落ちないように完全にずっと保存して、その色に合わせるようにするなど何か基準があるはずです。

## ②混色系

その基準が9枚めのいちばん右下、今日のお話のポイントになるところです。混色系—RGB表色系—というのがあります。左側に白く下からぼんと四角のところに当たっているこれがテスト光線です。そして、上の方から赤色と緑色と青色のライトのような光が混ざり合ってその横に当たっています。間にしゃへい板を置いて人間がこの両方の色を一緒に見ます。R（レッド）、G（緑）、B（青）の三つの単色光をまず決めます。例えばRだったら700.0nmの光と決める。Gならば何百何十何.nmと三つの光を決める。そしてテスト光として例えば600nmの光を当てる。下の部分にテスト光が当たりますから、その光を基準にしてRとGとBの強度を変えてその色に合わせる。これを等色実験といいます。

## ③RGBの三刺激値の求め方

したがって、例えば780nmから始まって1nm刻みとかかなり細かいところにわたって、各単色光のR、G、Bがどれぐらい刺激されたか、どれぐらいの強度が必要かという係数の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ を求めて、それを右のようにプロットしたのが等色関数と言われるものです。

これがまず基本になります。

ただし、等色関数の赤がベースラインよりも 500nm 近辺のところで下にえぐれているのが分かりますか。えぐれているというのはマイナスということです。マイナスというのはおかしなことです。先ほどの三つのランプを用意してその色に等色させようとするとき、赤がマイナスとはどういうことかという、三つのランプで照らしたときに青色系統、緑系統の光というのはどうしても等色できない。赤は要らないということが途中で分かって赤は消しておく。そうすると、緑と青の単色光の強度を変えても、500nm 近辺の光と等色することができない。かえってこちらの単色光が鮮やかすぎる。そうなるとうどうするかというと、赤のランプをこちらへ持ってきてしまうのです。赤のランプをテスト光のほうに持ってきて、テスト光に加勢した形で赤のランプを少し強める。そうして初めて等色ができるということで、数学でいうとマイナスになってしまう。こちらのランプを消しておいて、さらにこちらのテスト光に赤の単色光を加え合わせるということです。

#### ④混色系—XYZ表色系 三刺激値と等色関数

結局、こういうのはまずいということで、現在の基本となるのがXYZ表色系と呼ばれるものです。先ほどのものはこの赤の部分が下に落ちていったものです。XはR、YはG、ZはBに相当するものですが、考え方が少し違って、これは人間の赤錐体、緑錐体、青錐体の感度曲線だと思ってください。例えば、600nm の光が入ってくると緑がこのぐらい刺激を受ける、赤がこのぐらい刺激を受ける、青は全く刺激を受けない。そうして波長を徐々に変えながら目盛ったのがこの等色関数です。

驚くことに、ここに赤の感度があるのです。我々が赤錐体と言っているから、波長の長いこの辺りにしか赤錐体は感じないのか、ロドプシン（レチナール）は赤錐体を感じてくれないのかというと、そうではなく、波長の短いこの領域の光にも赤錐体は感度を持っています。もしこの部分の山がなければ、この辺りから色は緑と青の混合色でしか表せない。そして、緑がなくなるとこの領域の我々が感じる色は全部青になります。しかし、私たちはこの領域は紫色に見えることを知っています。なぜかといえば、まさに赤錐体がここに感度を持つからです。青錐体に赤みを加えることで紫を表現している。先ほどかめは四色性だと言ったのは、紫の部分は別に持っているわけです。人間は昔四色性だったという説もあります。その四色性は、ある意味では進化の過程で合理性に赤にその機能を持たせる形で進化が起こったと考えていいのではないのでしょうか。だから、三つの錐体で赤の部分

にそういう機能を持たせることで紫も表現できる。先ほどのマイナスの値がそれで解消できるわけです。

基本的にはこの三刺激値（XYZ値）を基準に、先ほどのマンセルも、日本色研のPCCSの色表も作られています。ですから、5Rの色表だったらXの値は何、Yの値は何、Zの値は何、その値に合うように作りなさいと。

結局、XYZの刺激値で表したのが三次元的な図になりますので、三次元空間でXYZの座標を指定してこの座標の色だということを伝えれば相手にはその色が一応伝わる。

#### ⑤表面色の視感比較方法 Z8723

しかし、先ほど言いましたようにJISでは色に関してかなりの数の規定があります。例えば、観察者は無彩色系の衣類を着用する、北半球では北空からの拡散日光で、赤れんがの壁がどうの、作業面の色、眼鏡を使用する場合にはなど本当にこまごまとした規定を設けないと色は表現するのは難しいということでもあります。

#### おわりに

最後に紅葉の写真を披露して終わろうとしたのですが、今までの話は結局1色だけの話です。しかし、こういう素晴らしい景色を他人に伝えたいというときに例えば紅葉の一部だけを切り取ってその色だけ伝えても全く感動など伝わらないです。だから、正直、これだけ複雑な色合いというのは自然にしか出せない。要は、紅葉でも何でもこれだけの葉っぱが折り重なって、そのときのバックグラウンド、背景、光源、光のかげんなどトータルで生み出すわけですから、二度と作れないというところに本当の色の面白み、だいたいがあつたのかもしれない。

色を考えるときには、化学的、物理的な側面、光源があつてその光源のスペクトルがどうだ、それが物に当たって反射してどうだ、その後反射した光が網膜上の視細胞に当たってどうだということまでが化学、物理学的な側面。しかし、その先、錐体が刺激を受けた後、電気的な信号で脳に伝わりなぜこの色が我々の目の前に出てくるのかというのは心理的な側面、いわゆる感性、感覚の問題になってくる。ここが逆に皆さん興味があるのかもしれないですが、これは私は全くの専門外です。当然、そういうことを研究されている方が大勢いらっしゃる。ただ、残念ながら諸説が飛び交う段階でなかなかそういう感性、感覚の問題というのは色覚だけではなくて難しいです。

とりとめのない色の話をしてきました。どうもご静聴ありがとうございました。(拍手)

## 質疑応答

(司会) 大変面白いお話でしたが、せっかくの機会ですので、ご質問のある方は遠慮なくしてください。

(質問者1) 黒は紫外線とか温度を吸収するという意味が分からないのです。

(井原) 黒く見えるかとかそういうことではなくて、吸収するのがなぜかということですか。

(質問者1) 色を吸収するという感覚が分からない。

(井原) 色を吸収するのではなく、色は単にそう見えているだけです。基本的に黒く見えるということは、そこからの情報がないということです。情報がないということは、光が届いていないということです。

例えば、黒色といったら、液体の場合透明という言い方をするけど、黒色というのは黒色透明などという言い方はしないです。黒色といったら透明では絶対ないわけです。黒く見えるということは、一般的に可視領域のすべての波長領域にわたって吸収が起こることです。先ほど補色か何かのお話をしたときに、簡単に言ってしまえば、赤く見えるものは黄色い系の光を吸収した、残りそこから跳ね返ってくる光とか透過してくる光がその領域の光が多いからだ。

だから、色というのは単純です。例えば、夕日が赤く見える。夕日が赤く見えるというのは、夕日からこちらに届いてくる間に緑とか紫系の光が散乱している。そして、赤の領域の光が多いから我々は赤く見える。だから、逆に赤いなというときには、赤の領域の光が多いのだなというのでおしまい。色は逆に言うと簡単です。緑に見えるのは、全波長の中で私たちが緑に感じる波長の光が多いから緑だというだけです。それ以外の光は吸収されている。

プリズムの話をしたときに、波長の長い赤領域の光がいちばん散乱しにくいと言いまし

た。屈折率が小さいものですから。例えば、青空といったときには、私たちは空を見ていて太陽を見ていません。要は、太陽があつてここに青い空がある。そうすると、太陽をまっすぐ見るのではなくて、太陽からこちらに来る間に散乱してこういうところに集まった光が青になる。逆に夕日を見るときはまさに太陽を見ています。本当は白色光のはずなのに、太陽から私たちの目に届く間に青緑あたりの光が全部散乱されて赤の領域の光が多く届なるから赤く見える。先ほどの黒く見えるのは光全般にわたって吸収が起こるから、そこから透過してくる光がないから見えない。

(司会) ほかに何か。

(質問者2) 先ほど溶媒で色が変わると言われました。エタノールの濃度はどのくらいで変わるのですか。

(井原) 濃度といたしますと。

(質問者2) 例えば薄い濃度で変わるのでしたら、酒飲みは大変ですよ。例えば車に乗って、呼気にこれだけ含まれていたら車体の色が赤くなったとかって。

(井原) そこまでは無理ですね、ある程度の濃度で。

(質問者2) 人間が四原色であるという何か根拠みたいなものは？

(井原) これはたまたまネットか何かで1回どこかで見たことがあるのですけれども。

(質問者2) それから、牛が赤に反応して興奮するのだけれども、人間のほうが興奮しているんだと先生おっしゃいましたが、牛は興奮しているのではないですか。我々も精神的な状況によってはこの色のときはものすごく嫌に感じたり落ち着いたりします。そのようなこともありますので、牛は赤で神経が逆なでられるような感じを受けるのではないですかね。

(井原) ですから、我々が何色性だと動物に対して言っているのは、視細胞から錐体を調べ上げて、どれだけ刺激を受けるか、あるいは赤垂体そのものがない、だから多分赤は感じてないのではと。ですから、単にひらひらさせたり、そこに人間がいるから、それに対して興奮しているのではないですか。

(司会) ほかに何かございますか。

(井原) 説明するのを忘れたのですが、私の恩師のある方が英語の本を書いています。その序文にあるフレーズです。最後を見ると分かりますが、From Iroha-uta, ancient Buddhistic poem of Japan, いろは歌を英訳したものです。

(司会) では、時間も超過しているようですので、これで終わりにしたいと思います。