

色が教える物質の構造

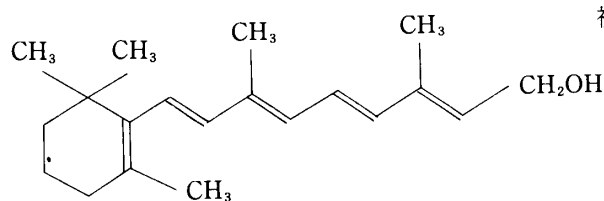
色と化学 (1)

Color in Chemistry

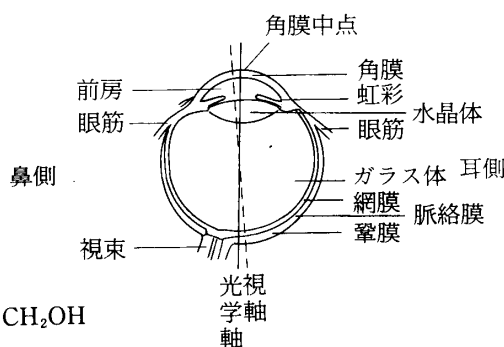
NAKAHARA Masayoshi

中原 勝 儼

立教大学名誉教授 理学博士



レチノール



人間の眼の構造

カット。

化学には色の問題が数多くある。無機化合物，有機化合物いずれにしても，なぜ色のあるものと無いものがあるのか，また沈殿反応，着色反応などでの各種のいりどりはどのような理由によるものなのか。古くから興味をもたれた問題である。これらを解決することになる分光化学は，現代化学を支える最も大きな柱の一つとなっている。ここでは，高等学校の化学の教科書に出てくる着色物質を中心として，“色”と物質の構造との関係について考えてみることにする。

1 はじめに——見える光と見えない光

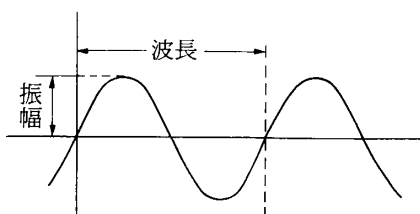
人間は真暗闇，すなわち光のないところでは物を見ることができない。というよりは眼に見えるのを光といったのである。しかし光の本質が明らかにされ，それが電磁波の一種であることがわかってみると，当然のことながら人間の眼には見えない電磁波もあることになる。たとえばラジオやテレビジョンに使われているいわゆる電波，熱線などともいわれる赤外線，日焼けの原因とされる紫外線，多くのものを透過する X 線，原子核崩

壊で発生するガンマ線など，すべて眼には見えない電磁波である。

電磁波は空間を波動運動しながら伝わってくるのであるから，その性質は波の形によって支配される。波の特徴は波長と振幅であらわされるが，強さに関係のある振幅よりは波長の方が電磁波の分類には重要である。波長によって分類したものが表 1 である*1。光は波長であらわすことが多いが，ここにはその他に波数(1 cm あたりの波の数)と振動数(1 秒間に振動する数，周波数ともいう)とエネルギー値をあげておく。これは表から

表1 電磁波の分類

エネルギー (eV)	波数 (cm ⁻¹)	振動数 (s ⁻¹)	波 長	電磁波の種類
10 ⁶	10 ¹⁰	3×10 ²⁰	0.001nm (1pm)	ガンマ線
10 ⁵	10 ⁹	3×10 ¹⁹	0.01nm (10pm)	
10 ⁴	10 ⁸	3×10 ¹⁸	0.1nm (1Å)	硬X線
1000	10 ⁷	3×10 ¹⁷	1nm	X線
100	10 ⁶	3×10 ¹⁶	10nm	
10	10 ⁵	3×10 ¹⁵	100nm	紫外線
			380nm	可視光線
			780nm	
1	10 ⁴	3×10 ¹⁴	1000nm (1μm)	近赤外線
				赤外線
0.1	10 ³	3×10 ¹³	10μm	
				遠赤外線
10 ⁻²	10 ²	3×10 ¹²	100μm	
10 ⁻³	10 ¹	3×10 ¹¹	1mm	マイクロ波
10 ⁻⁴	1	3×10 ¹⁰	1cm	
10 ⁻⁵	10 ⁻¹	3×10 ⁹	10cm	
10 ⁻⁶	10 ⁻²	3×10 ⁸ (300MHz)	1m	電 波
10 ⁻⁷	10 ⁻³	3×10 ⁷ (30MHz)	10m	
10 ⁻⁸	10 ⁻⁴	3×10 ⁶ (3MHz)	100m	



振動数=波の数/単位時間

波 数=波の数/単位長さ

すぐわかるように、光のもつエネルギーをあらわすのには波数あるいは振動数の方が適当だからである。このことは後で大切になってくるので記憶しておいていただきたい。たとえば炭素-炭素の単結合の結合エネルギーは、大体80～90 kcal·mol⁻¹であるが、これを光のエネルギーでいうと約3.7 eV、波数で約30,000 cm⁻¹、波長では約330 nmということになる。つまり普通の可視光線では炭素-炭素結合を切断することは

できないことになる。

それはさておき、表からわかるように人間の眼に見える光は電磁波のごく一部にすぎない。もしも他の領域まで見ることができる生物(たとえばそのような宇宙人がいるとして)で、赤外線、紫外線、はてはガンマ線まで見えるとしたら宇宙の様相はわれわれの見る姿とは全く異なったものになるであろう。

2 光 と 色

人間の眼はまことによくできた精密な装置で、原理的にはカラーテレビ用カメラと同じであるが、それとはくらべものにならないほど精巧にできている。しかし大ざっぱにいうと光は角膜から前房水、水晶体、ガラス体を通り、適当に集められて網膜にあたる。この間に他の光は遮断され、網膜には380～780 nmの光が到達する。網膜は平均の厚さ0.3 mmの透明な膜であるが10の層があり、この中に桿体細胞と錐体細胞の二種の視細胞があって、これが光に感ずる。このときの感

*1 これらの電磁波は化学にとってはすべて重要なものであり、関係の深いものである。たとえば、エネルギーの低い方からいうとラジオ波やマイクロ波は、原子核や電子のスピンの運動のエネルギーあるいは分子の回転運動のエネルギーに対応しており、核磁気共鳴吸収(略してNMR)、電子スピン共鳴吸収(略してESR)、マイクロ波分光などとして構造研究、分析などに広く用いられている。赤外線は分子内での原子の振動や回転などのエネルギーに対応し、無機、有機を問わず構造研究、分析に欠くことはできない。近赤外から可視部、近紫外領域は化合物中の原子どうしの化学結合に関与してくる電子すなわち原子価電子のもつエネルギーと関係が深く、そのためこの領域での吸収、発光、蛍光、リン光などのスペクトル(電子スペクトルとよんでいる)が電子状態や分子構造の研究に利用されることも当然である。また当然のことながら色の話にはさけて通ることのできない分野といえる。さらにX線は原子価電子(電子の最外側にある)よりも深部、つまり原子核に近い電子のもつエネルギーに関係がありX線光電子分光法(XPSあるいはESCA)に用いられ、さらにエネルギーの高いガンマ線は原子核内部のエネルギーに関係があり、これを利用したものにもメスbauer分光法がある。これらすべての領域にわたって研究するのが分光学であり、化学的な取扱い方をするのが分光化学である。分光化学は化学のすべての分野にとって重要な研究手段となっており、これなかりせば、近代化学は成立しなかったといっても過言ではない。

*2 レチノールは鎖状部分がすべてトランス構造のアルコールであり、レチナールはレチノールのアルコール部分がアルデヒドになっているもので、ビタミンA₁アルデヒドとよばれる(カット参照)。

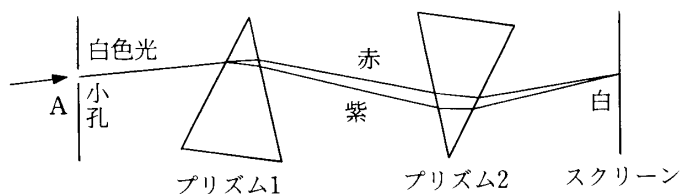


図1 プリズムによる光の分散。

光物質の主たるものはロドプシン(視紅)である。ロドプシンは赤色の物質で、光にあたると分解し、レチナール*2というカロチノイド色素の一種と、オプシンというタンパク質の一種となる。レチナールはゆっくりと還元されてレチノール(ビタミンA₁)となり、再びオプシンと結合してロドプシンとなる。このときの分解反応が刺激となって神経経由で脳に伝わり、光を感じるようになるのである。

可視光線に対する人間の脳の感じ方はすべての波長にわたって同じであるというわけではない。図1のように太陽光を第一のプリズムにあてると、各波長の光は屈折率が違うため、光の分散が起こり、このプリズムのうしろに白紙をおくと、下から紫、藍、青、緑、黄、橙、赤の七色が連続して見られる。これがいわゆる虹の七色であって、このように光が波長によって分かれているのをスペクトルといっている。しかし、この分散した光を、さらに第一とはちょうど逆にした第二のプリズムを通過させると再び白色光にもどり、白紙にあてても色につかない。ここで重要なことは、分散した光の経路に光を反射する物体において光そのものが眼に入るようにしたときだけ色が見えるということであって、光そのものには色がない、ということである。つまり、本来青い光とか赤い光とかいっているものではなくて、人間の眼に入ってはじめてそのような感覚を生じるのである。しかしそうはいっても通常われわれは、人間が青く見える光を青色光、赤く見える光を赤色光などとよんでいる。ここでもこれからそのようなよび方をするにすることにする。さてもう一つ大切なことは、太陽光すなわち白色光を分散させて見ると、それぞれの色のついた光となるが、それを一緒にすると再び白色光となるということである。

表2 光の補色

	波長(nm)	補色		波長(nm)	補色
紫	380-435	黄緑	黄緑	560-580	紫
青	435-480	黄	黄	580-595	青
緑青	480-490	橙	橙	595-605	緑青
青緑	490-500	赤	赤	605-750	青緑
緑	500-560	紫赤	紫赤	750-780	緑

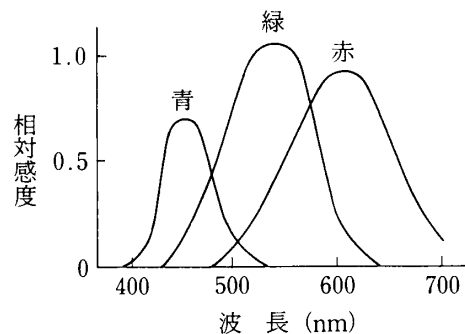


図2 人の眼の錐体の感度曲線。

つまり人間の眼はそれぞれの光では色が見えるが、可視部の光をすべて集めてしまうと白色光(本来白い色というのではないが、通常そのようによんでいる)になる。ところが、図の二つのプリズムの間に何かいれてスペクトルの一部をさえぎったらどうなるであろうか。たとえば赤色光をさえぎると、最後のスクリーンでは第二のプリズムを通っても、白色光ではなく青色になる。同じように紫をさえぎると黄色になるし、緑だけをさえぎると赤紫になる。このような関係を補色(あるいは余色)といっている。

このような色のついた光を単一な光という意味で単色光という。単色光をいくつか混ぜることを混色といい、混色によって各種の色の光が得られる。補色関係にある二つの色の光、あるいは適当な三色光を混ぜると白色光が得られる。人間の網膜にある感光物質はロドプシンであるといったが、その他にも同じような感光物質があり、錐体には青錐体、緑錐体、赤錐体の三種があることが知られている。これらの錐体が各種の波長の光に対してどのような感じ方をするか調べてみると図2のようになる。図からわかるように、白色光すなわちすべての単色光が眼に入ると、三種の錐体すべてが同時に適当なだけ刺激されるので白色と

なる。たがいに補色の関係にある二つの光、たとえば黄色の光(590 nm)と青色の光(440 nm)を適当に混ぜると、三種の錐体が適当に刺激されて白色光となるのである。このような色のついた光の混色を加法混色とっている。錐体は二種以上あって単色光を区別できるのであるから、二種以上の錐体があつてはじめて色を感じることができるといえる。錐体が一種しかない場合には一種類の刺激しかないのであるから、色覚があるとはいえないのかも知れない*³。

3 分散, 散乱, 回折, 干渉 —物理の色と化学の色

われわれの身のまわりで、本来色のついていないものでも色がついて見える場合が数多くある。プリズムが光を分散して色をつけるといったが、プリズムがなくても同じようなはたらきをするものは多い。その典型的なものが虹である。雨あがりなど、大気中に細かい水滴が多く浮かんでいるとき、太陽を背にすると前面に虹が見える。球状の水滴に光が入射するとき、波長による屈折率の違いによって光が分散され、それが球内で反射されて再び水滴外へ出て眼に入るからである。色のついていないダイヤモンドや鉛ガラスなどの屈折率の高い材質で、うまくカットしてやると七色のきらめきが見えるのも同じことである。

水滴で虹が見えることになるといったがそれよりもさらに小さい、たとえば光の波長程度に細かい粒が空気中に浮かんでいる場合は全く様相が変わってくる。光の波長よりも小さい粒では、光はぶつからないで通過してしまう可能性が強く、このときはレイリー散乱*⁴が起こる(レイリー散乱

では散乱する光の強度はもとの光の強さの $1/\lambda^4$ (λ は波長)に比例することがわかっている)。ということは可視光のうち短波長の紫色光(400 nm)と長波長側の赤色光(700 nm)ではその強度の比は約 100:10.7 となる。つまりきわめて小さい塵などが浮かんでいる大気に太陽光があたると、青系統の光は多く散乱され、赤系統の光はそれほど多く散乱されない。したがって大空は青く見え、夕焼けは赤く見えることになる。このことは簡単に確かめて見ることができる。コップの水に数滴の牛乳をたらし(懸濁しているコロイド粒子の径は μm 程度)、白色光(電燈光ではあまりはっきりしない)をあててやると、光の方向に対して直角方向から見るとかすかに青みがかかり、相対する方向から見るとわずかに赤みがかっている。煙草の煙が青く見えるのも同じである。半透明の物質中に色素の微粒子が分散されていると、この現象と重なって各種の複雑な色が見られることになる。昆虫や蝶、あるいは爬虫類などの青系統の色にはこれによるものが多い。

さらに粒ではなくても、薄膜それも厚さが光の波長程度になると光の干渉が起こる。シャボン玉ではセッケン液の薄膜が 100 nm 程度の厚さになると、波長の違いによって干渉の程度が違ふため色がついてくる。このことがサングラスに使われたり、電卓やデジタル時計などの液晶による色の表示にも利用されている。蝶の翅などにもこれによる着色が見られる。光の分散は回折によっても起こり、現在使われている分光計ではプリズムよりも回折格子が多く使われているくらいである。

このように原理を考えると、本来の物質そのものについているのではない色も多くあることがわかる。このような色を仮に(誤解しないでいただきたい)物理の色とよんでおく。それに対し物質そのものが色をもっているような場合を化学の色ということにする。この講座では化学の色を取扱うことにする。

4 吸収スペクトル

物質に白色光をあててもその一部の波長の光だけが吸収されてしまうと、出てくるのは色のつい

* 3 動物が色覚をもつかどうかはいろいろな方法で調べられている。類人猿は人間と同じ三色性の色覚があり、三種の錐体(感度の極大, 445 nm, 535 nm, 570 nm)をもっているし、猫は二色性で、亀は三色性(450 nm, 518 nm, 620 nm)である。色のあざやかな鳥や魚ももっているとされるし、イグアナが三色性で、カメレオンに色覚があるとされる。昆虫のなかではミツバチの色覚が発達しており、人間とは少しずれた色覚をもっている(650 nm ~ 300 nm)ということによく知られている。

* 4 これより大きい粒子での散乱はミー散乱といっており、反射光は全体に白っぽくなる。

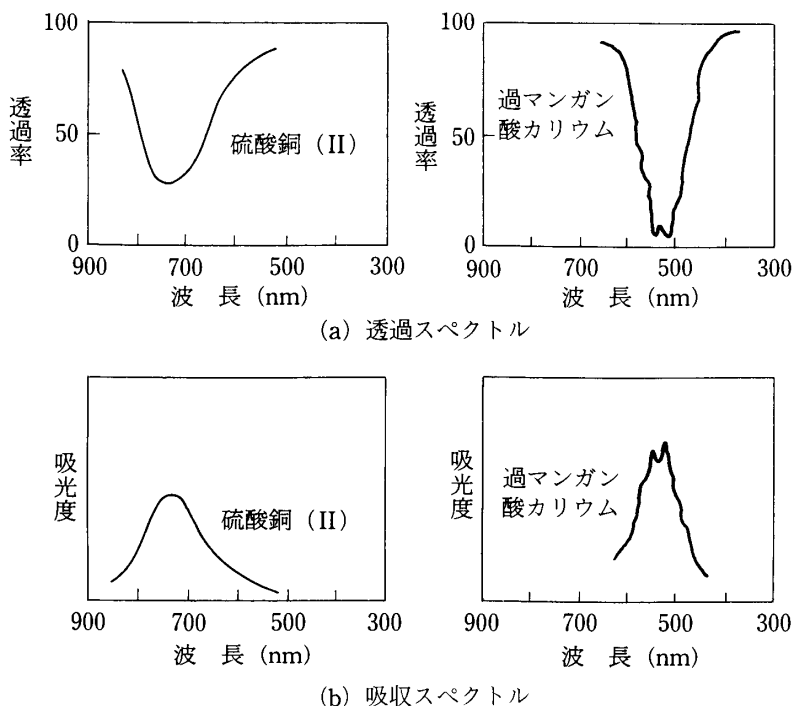


図 3。

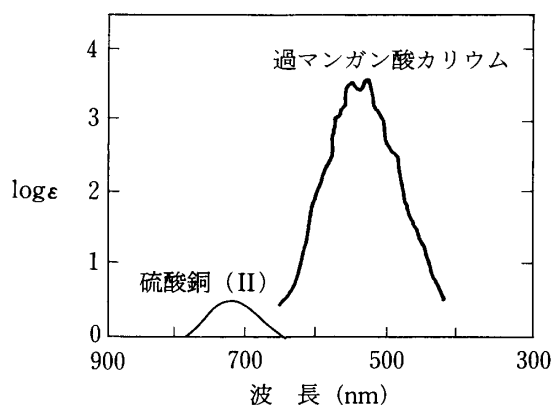


図 4 吸収スペクトル。

た光であり、物質に色がつくことになる。たとえば硫酸銅(II)や過マンガン酸カリウムを考えてみる。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶あるいは水溶液は赤色部の光(760 nm 付近)を多く吸収し、それ以外の光を透過させるからその補色の青色となるのである。したがって硫酸銅(II)水溶液に赤色光をあてても光を透過しない。また過マンガン酸カリウム水溶液は緑色部の光(530 nm 付近の光)を吸収し、それ以外の光を透過させるのでその補色の赤紫色となる。このように特定の光だけを吸収することを選択吸収といっている。この状況をグラフであ

らわしてみる。

図 3 のように横軸に波長をとり、縦軸に光の強さをとると、(a) 透過スペクトル、(b) 吸収スペクトル、とよばれるものが得られる。これによってそれぞれがどんな色をしているかわかるであろう。ただ光の強さといっても何か基準になるものがないと比較にならない。過マンガン酸カリウムはほんのわずかに水に溶かしただけでもかなり濃い色の水溶液が得られるが、硫酸銅(II)ではかなり多くの量を溶かさなくてはならない。また同じ水溶液でもそれが入ったビーカーを横から見ると真中では濃いのに端の方では色が薄い。つまり濃度や液層の厚さを一定にしてやらないと強さは比較できないので

ある。

いま測定しようとする試料に、強さ I_0 のある波長の光をあてたとき、透過してくる光の強さが I になったとすると I/I_0 をとって透過率 T とする。透過率はパーセントであらわすことが多く、それをすべての波長で測定してグラフにしたものが透過スペクトルである(図の(a))。光の吸収ではこれを逆に考えて I_0/I をとるとよいのであるが、実際にはいろいろは理由から $\log(I_0/I) = E$ をとり、これを吸光度 E とよんでいる。この E をとってグラフとしたのが図の(b)である。ところでこれでは前に説明した濃度や光の通る距離の影響は一切考えていない。そこでそれらを取り入れて

$$\epsilon = \frac{E}{cd}$$

という値をとる。 c は濃度で通常 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ を単位にとり、 d は光の通過距離で、通常は 1 cm あたりとする。つまり $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液で、厚さ 1 cm を標準にとって比較しようというのである。このようにしたときの ϵ をモル吸光係数といっている。たとえば硫酸銅(II)の吸収スペクトルの極大における ϵ は約 5 であるのに、過マンガン

酸カリウムの極大値は約 2,500 である。つまり過マンガン酸カリウムは硫酸銅(II)の約 500 倍吸収するのである(ただし光の波長は違う)。そこでこのような大きな違いも比較ができるように常用対数の $\log \epsilon$ をとって示すこともある。このような

吸収スペクトルを見るとその物質がどんな色をしていて、どの程度の濃さであるかがわかる、ということに注目していただきたい*5。つまり、物質の色を取扱うのには、この吸収スペクトルがつねに重要な役割をはたすことになるので、これからよく出てくるはずである。

* 5 図 4 では横軸に波長をとっているが、先にも説明したように光はエネルギーに関係があり、特にこれから取扱う吸収スペクトルは化学結合と関係が深いので、エネルギーに比例する単位、すなわち振動数や波数であらわす方が合理的である。

なかはら・まさよし

筆者紹介 [経歴] 1952 年東京工大化学科卒。1962 年理学博士。1958 年 4 月より 1992 年 3 月まで立教大学理学部に勤務。立教大学名誉教授。[専門] 錯体化学, 分光化学。[連絡先] 244 横浜市戸塚区鳥が丘 43 の 6。

▷ 「小・中・高のページ」欄原稿募集

本誌を皆様の共通の場とする目的をもって、“周期律”欄よりもさらにお気軽にご投稿いただくために標記欄があります。

この欄は化学(理科)教育に関することであれば、どのような話題でもかまいません。ふるってのご投稿をお待ち申し上げます。

話題の例としてはつぎのような項目が考えられます。

1) ユニークな理科教室の紹介, 2) 演示実験の工夫, 3) 教具・教材の工夫, アイデア, 4) 別の分野で用いられている器具の化学実験への利用法, 5) 教える方の工夫, アイデア, 6) 化学に関わる教務的なアイデア(レポートの評価方法, ノートのとり方など),

7) 理科教室の構造上の不便な点とそれを改良した工夫, 8) その他(教科書の疑問点など)。

原稿枚数 本会原稿用紙(375 字詰, 25 字×15 行)で 5 枚以内(図表とも)。

図, 表は 1 件 1 枚の用紙を用い, 本文中には書き入れないこと。また, 図表の入る位置は本文左側余白に指示し, 本文中には, そのスペースを空けないこと。

原稿送付先 101 東京都千代田区神田駿河台 1-5 社団法人 日本化学会 化学と教育編集委員会 (☎ 03-3292-6164)

原稿の採否は編集委員会にお任せ下さい(原則として掲載する方向です)。

▷ 新しく教育会員になられたかたがた

合澤 哲郎 大分県立臼杵高等学校
井上 直喜 福岡県立八幡中央高等学校
木名瀬伸博 渋谷区立笹塚中学校
笹尾 幸夫 愛知県立安城東高等学校
皿谷 泰則 広島県立神辺旭高等学校
田口 康博 長崎県立大崎高等学校
田邊 俊紀 神奈川県立大和南高等学校

竹本 茂 広島大学学校教育学部
富倉 勇 広島大学理学部
船越日出映 香蘭女学校
松井 崇 広島県立音戸高等学校
矢納 正敏 福井養護学校
矢作 哲朗 大阪府立北野高等学校
矢部 佳美 福井大学教育学研究科

▷ 現在会員数 (1995 年 1 月)

正会員	学生会員	教育会員	名誉会員	法人正会員	公共会員	賛助会員	計
29,606	3,831	2,456	39	740	695	0	37,367