

光と背景色によって可逆に色を変える顔料を開発！ ～環境に応じて体色を変化させる生物組織に倣って～

名古屋大学大学院工学研究科の 坂井 美紀 研究員、関 隆広 教授、竹岡 敬和 准教授の研究グループは、アマガエルなどの環境に応じて様々な退色変化を示す生物の組織を参考にし、背景色や光の照射によって様々な色変化を来す顔料を開発しました。

生物には、様々な発色性の細胞（色素胞）を巧みに組み合わせることにより、生じる体色変化をお互いの情報交換や保護色として利用するものがあります。例えば、アマガエルは表皮の近くから順に、黄色素胞（色素色の役割）、虹色素胞（構造色の役割）、黒色素胞（背景色の役割）という複数の異なる発色性を示す色素胞を真皮中に持ち、これらの3種類の色素胞の働きによって体色を操っています。

本研究では、刺激応答性色素^{注1)}、構造発色性色材^{注2)}、背景の色を組み合わせることで、状況に応じた発色変化を可逆に示すシステムの構築を行いました。刺激応答性色素には、光の照射によって色を変えるフォトクロミック色素^{注3)}であるジアリールエテン誘導体^{注4)}を用いました。構造発色性色材には、球状のコロイド結晶^{注5)}を利用しました。背景の色は、黒色と白色の2色を変えることで、フォトクロミック色素、球状のコロイド結晶を融合した色材から観測される色の変化を調べました。その結果、光の照射、背景色の変化に応じて、様々な色変化を示す色材となることを見出しました（図1）。

本研究成果は、2018年6月27日付け（日本時間5時）のドイツ国際学術雑誌『Small』誌に掲載されました。また、研究の内容を2分間で紹介する Video Abstract も YouTube に公開されます。

【ポイント】

発色メカニズムの異なる複数の種類の色素細胞（構造色を示す虹色素胞、色素色を示す黄色素胞、背景色の役割となる黒色素胞）を巧みに利用して、環境に依存した体色変化を示す生物を参考にし、背景色や光の照射によって様々な色変化を示す新しい顔料を開発しました。

一般的に、色を再現するには加法混色と減法混色があります。加法混色は、色を作成するのに、赤、緑、青を混合する方法です。作成の過程で、黒の背景色から開始して、赤、緑、青の光を加えていきます。これら3つの全ての色が組み合わさると白色となります。これは、“光の三原色”と呼ばれますが、構造発色性材料も、この方法によって様々な色を作成できます。よって、構造色は、背景の色が黒の場合に鮮やかな色を示します。

一方、減法混色は、背景として白い色から開始し、そこへ、シアン、マゼンダ、イエローの色素を組み合わせることで色を作成し、3つ全てを混ぜれば黒色になります。シアン、マゼンダ、イエローは、白色光から、それぞれ、赤色、緑色、青色の光を吸収するからです。このように3色の色素によって様々な色が作り出されることから、減法混色は“色の三原色”と呼ばれます。すなわち、色素色は、背景の色が白の場合ほど鮮やかな色となります。

以上より、構造色、色素色の発色メカニズムは、背景の色が黒色か白色かで、それぞれの色の見え方が随分と異なるのです。生物は、これらの両方の発色メカニズムと背景の色を効果的に組み合わせることで、様々な体色変化を示すことに成功しています。例えば、虹色素胞は、その背景にある黒色素胞中のメラニン顆粒が細胞全体に広がった状態となり、黒い色を示す場合に鮮やかな色を示しますが、黄色素胞は、背景にある黒色素胞中のメラニン顆粒が集合して、細胞が透明になり、裏からの光の反射が大きくなったときに鮮やかな色を示すようになります。

本研究では、このような生物と同様の方法によって、色素色、構造色、背景色を融合し、様々な色変化を示す新しい顔料を開発しました。

【研究背景と内容】

生物には、様々な発色性の細胞（色素胞）を巧みに組み合わせることにより、生じる体色変化をお互いの情報交換や保護色として利用するものがあります。例えば、アマガエルは表皮の近くから順に、黄色素胞、虹色素胞、黒色素胞という複数の異なる発色性色素胞を真皮中に持ち、これらの3種類の色素胞の働きによって体色を操っています。黄色素胞は、細胞内にカロチノイド^{注6)}やプテリジン^{注7)}という色素を含んでいます。最も奥に存在する黒色素胞は、黒色のメラニン顆粒を色素として有しています。これらの色素胞は、細胞内の色素の分布状態によって、その色が変わるのです。黄色素胞は、色素が細胞全体に広がると、可視光に含まれる光の中で、紫色および青色に当たる短波長側の光を吸収しますが、それよりも長波長にある緑色、黄色、赤色に当たる光は透過します。黒色素胞の場合は、メラニン顆粒が細胞内に広がると、全ての可視光を吸収して黒色になります。一方、これらの色素が細胞内で凝集すれば、両色素胞は無色透明に見えます。また、これらの両色素胞に挟まれた虹色素胞内には、グアニン^{注8)}からなる結晶板が多数存在しています。虹色素胞は、結晶板の配列に応じて、特定の波長の可視光を強く散乱します。つまり、黄色素胞や黒色素胞は色素色であるのに対し、虹色素胞は構造色により色付いているのです。このような、異なる発色性色素胞の3つの色素胞の状態の組み合わせに応じて、アマガエルは様々な体色変化を成し遂げていることが分かってきました。しかし、その発色メカニズムには、まだまだ分からないことが多いのです。

生物の体色変化を正確に理解するには、さらなる研究を進めていく必要がありますが、我々人類がこれまでに得た人工の色素色および構造色を示す材料を組み合わせることで、生物の体色変化と似たような様々な色変化を示す色材が構築できるでしょう。例えば、我々は、外部からの刺激によって可逆に色を変える人工の染料や顔料を数多く手に入れていました。これらの発色メカニズムや刺激に応じた色変化の仕組みに関しても既に明らかにしており、様々な応用が展開できています。光の波長サイズの微細構造を有することによって鮮やかな色を示しうる構造発色性材料の発色メカニズムに関しても、最近になって多くの理解が進み、刺激応答性の構造発色性材料も作るできるようになってきました。また、これらの色材の発色メカニズムの理解によって、これらの色材を色鮮やかにするためには、背景の色も重要であることが分かってきました。

本研究では、刺激応答性色素、構造発色性色材、白および黒の背景の色を組み合わせることで、状況に応じた発色変化を可逆に示すシステムの構築を行いました。刺激応答性色素には、光の照射によって色を変えるフォトクロミック色素であるジアリールエテン誘導体（図1上）を用いました。ジアリールエテン誘導体は、固体の状態でも可視光の照射によって白色、紫外光の照射により様々なカラフルな色になる誘導体を使用しました。これらの色素を複数組み合わせれば、光の照射に応じて、白と黒の変化を示すようにもなります（図1下）。構造発色性色材には、球状のコロイド結晶を利用しました（図2）。粒径の揃ったサブミクロンサイズのシリカ微粒子のみからなる球状のコロイド結晶は白い粉の状態ですが、カーボンブラックのような黒色物質を球状コロイド結晶内にわずかな量だけ導入すると、鮮やかな色を示すようになります。また、用いたシリカ微粒子のサイズによって、その色調を様々に変えることができます（図3）。さらに、球状のコロイド結晶の背景を黒色と白色の2色で変えることで、球状コロイド結晶内の黒色物質の有無によって、色の見え方を大きく変えることもできます（図4）。

本研究では、以上のような知見を元に、ジアリールエテン誘導体と球状のコロイド結晶を融合した色材から観測される色の変化を、光の照射条件、背景色の条件を変えて調べました。その結果、光の照射、背景色の変化に応じて、様々な色変化を示す色材となることを見出しました（図5）。

アマガエルが、色素色、構造色、背景色を巧みに用いて、様々な色変化を実現できるのは、色素色と構造色の組み合わせによる色変化だけでなく、それぞれの色の背景による影響の違いが効果的に寄与していることが、我々の結果を参考にすれば推測できます。

我々は、これまで多くの色材を利用してきましたが、そのほとんどが、色素色のみを用いたものでした。最近では、様々な構造発色性材料が開発されているため、生物に倣って、色素色と構造色を組み合わせた色材の研究が進むでしょう。人工的に構築した複合化色材の性質を調べることで、生物の発色性の謎についても理解できるようになるかもしれません。生物の体色変化を凌駕するような人工の変色性色材が得られれば、我々の生活に新たなテクノロジーをもたらすことにも繋がるでしょう。

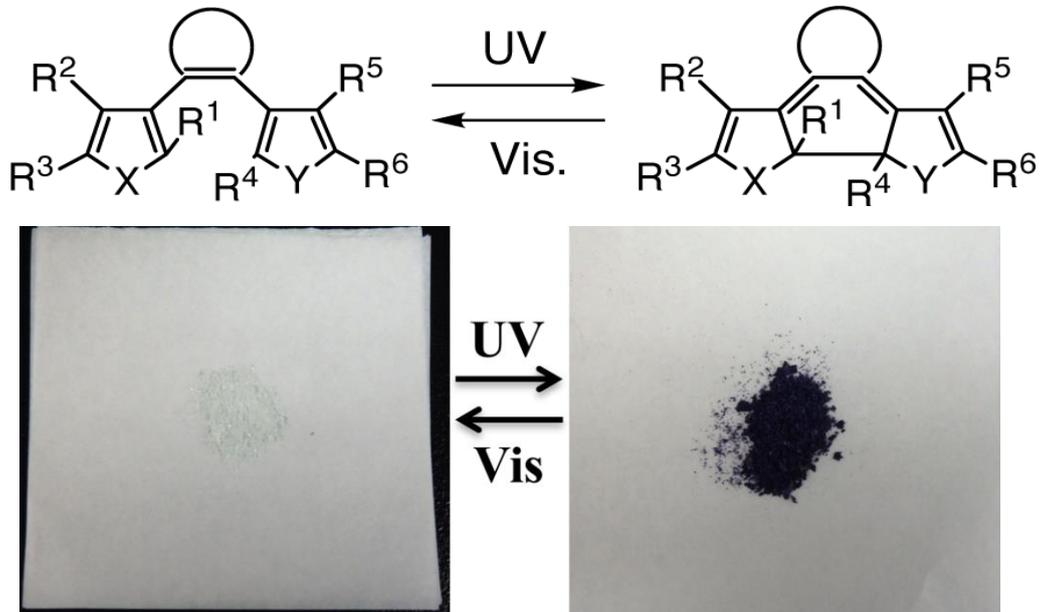


図1 上図：照射する光の波長によって可逆な分子構造変化を示すジアリールエテン誘導体固体のジアリールエテン誘導体は紫外光の照射によりカラフルな色を示し可視光の照射により白くなる
 下図：三色のジアリールエテン誘導体の固体を混ぜることで光の照射に応じて白色と黒色の変化を可逆に示す

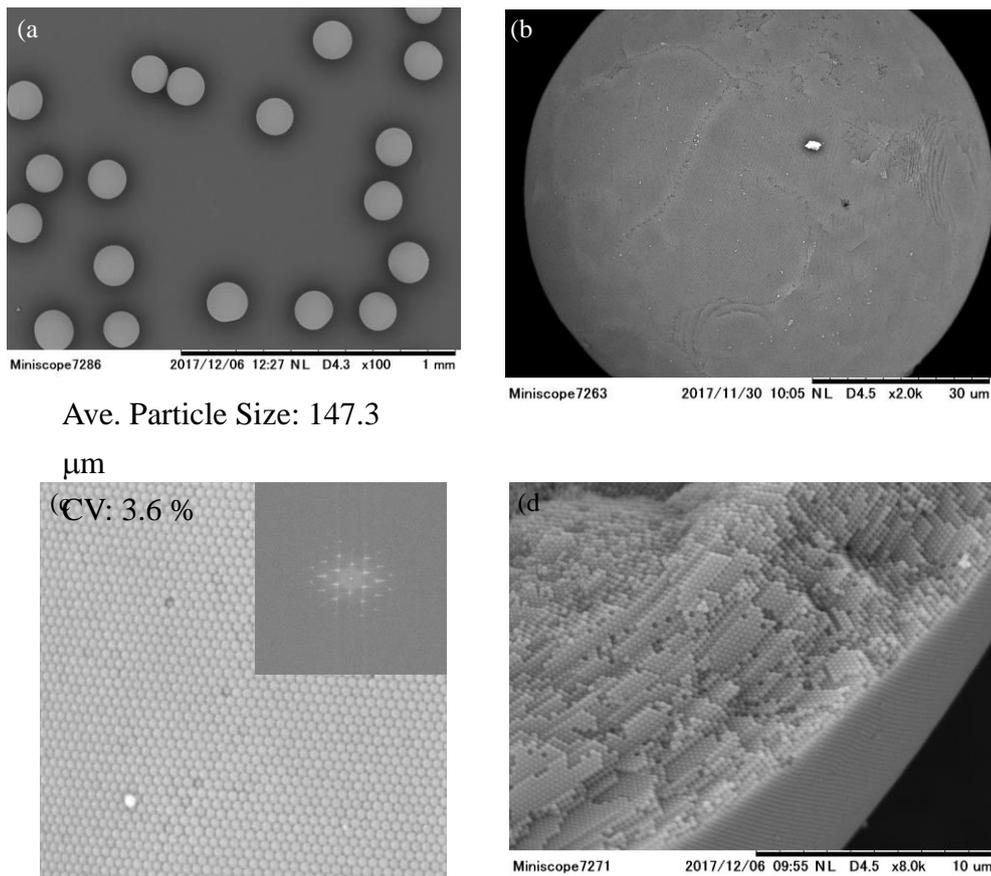


図2 電子顕微鏡写真：(a) 粒径の揃ったサブミクロンサイズのシリカ微粒子からなる単分散な球状コロイド結晶、(b) 球状コロイド結晶の拡大写真、(c) 球状コロイド結晶の表面の写真、(d) 球状コロイド結晶の断面の写真

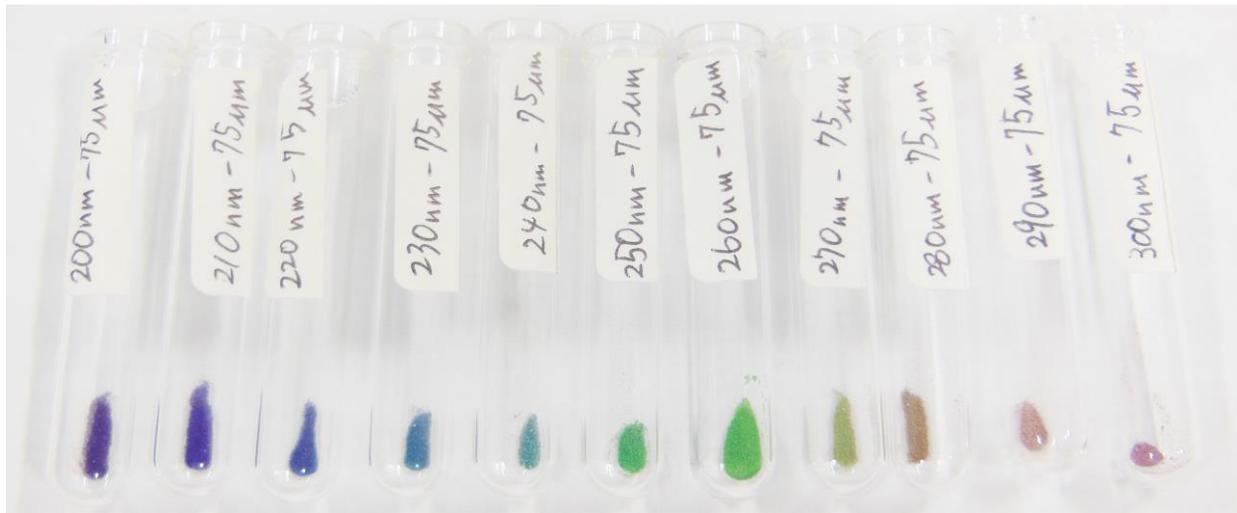


図3 シリカ微粒子とカーボンブラックのみから調製した構造発色性顔料

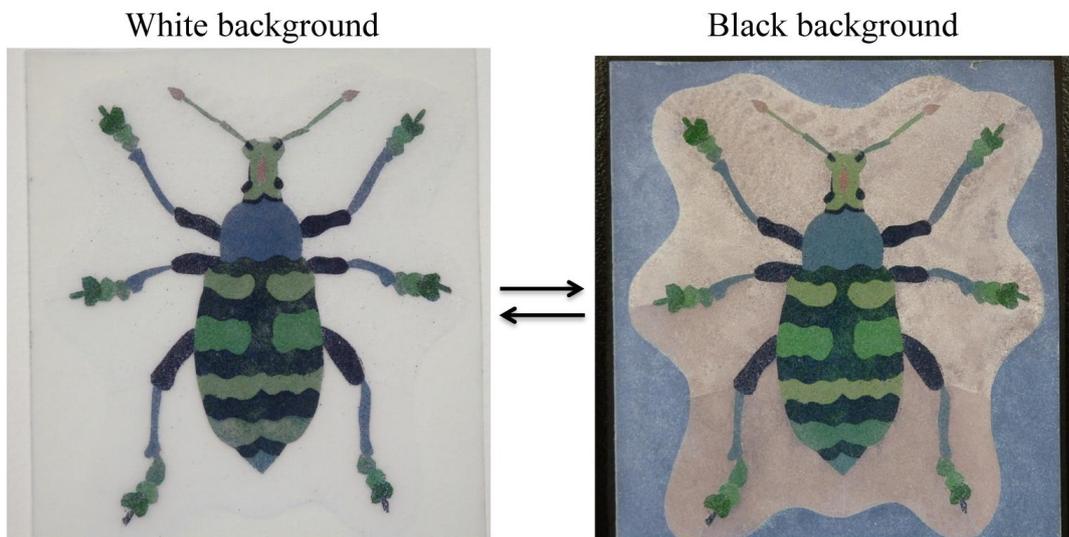


図4 シリカ微粒子とカーボンブラックを組み合わせる調製した球状コロイド結晶を用いた描いたゾウムシの絵と、シリカ微粒子のみからなる球状コロイド結晶を利用して描いたゾウムシの周りの模様に対して、その背景を白及び黒とした場合

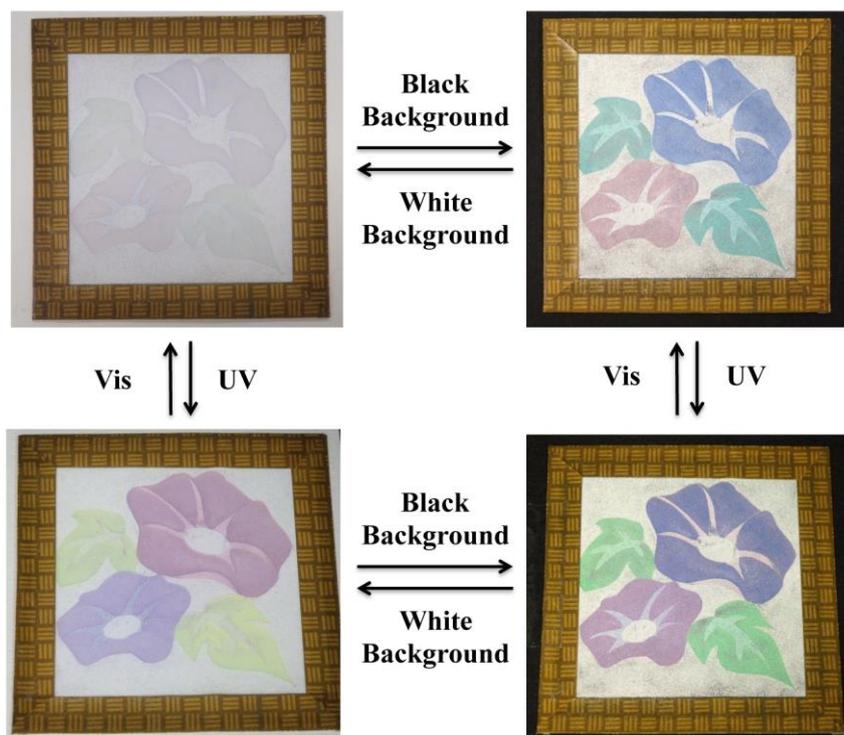


図5 刺激応答性色素、構造発色性色材、白および黒の背景の色を組み合わせることで光照射と背景色変化に応じた発色変化を可逆に示すシステム

【成果の意義】

これまでの色材は、ほとんどが色素を用いた系でした。しかし、自然界では、生物、植物、鉱物などの多くが、色素色だけでなく、構造色および背景の色の効果を巧みに用いて、鮮やかな発色性や環境に応じた変化を示す機能を獲得しています。本論文は、自然に調和した効率の良い発色性示す色材を、自然に存在する生物などから学ぶことで、これまでにない色材の開発ができるようになることを示した成果です。

【用語説明】

注1) 刺激応答性色素：温度変化、光の照射、環境の変化によって色が変化する色素

注2) 構造発色性色材：光の波長サイズの秩序構造を主な原因として色を示す材料

注3) フォトクロミック色素：光によって色が変化する機能を有する色素

注4) ジアリールエテン誘導體：エチレンの1,2位に2つの芳香族有機基が結合した化合物を示す呼称であり、効率の高いフォトクロミック反応を示す

注5) コロイド結晶：コロイド粒子が周期的な配列を形成した状態

注6) カロチノイド：天然色素の一群

注7) プテリジン：葉酸の構成成分で、プテリジン骨格を有する染料が多く存在する

注8) グアニン：核酸を構成する塩基のひとつ

【論文情報】

雑誌名: *Small*

論文タイトル: Bio-inspired Colour Materials Combining Structural, Dye, and Background Colours

著者名: 坂井 美紀、関 隆広、竹岡 敬和

所属: 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻

DOI: [10.1002/small.201800817](https://doi.org/10.1002/small.201800817)