

令和元年6月19日現在

機関番号：14503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00962

研究課題名(和文)クロミック材料を用いた理科学習教材開発に関する研究

研究課題名(英文)Studies on Science Teaching Materials Using Chromic Substances

研究代表者

山口 忠承 (Yamaguchi, Tadatsugu)

兵庫教育大学・学校教育研究科・准教授

研究者番号：60295722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：実験に用いる材料が学校の現場で入手可能で小学生や中学生が理解できる科学教材開発を行った。フォトクロミック材料として、太陽光に含まれる紫外線検知に用いられている「忍者えのぐ」を用い、絵の具の混ぜ方や色の塗り方を通じて、色に関する児童生徒の興味関心の引き付け、物質の色の科学的な原理の説明につなげる研究を行った。また、学校の現場で入手できる薬品を用いて、市販のフリクションペンで用いられているインクのサーモクロミック反応を模倣したロイコ色素主体のサーモクロミックインクを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小学校や中学校で入手可能なフォトクロミック材料を用いて科学教材の開発を行った。フォトクロミック材料として、太陽光に含まれる紫外線検知に用いられている「忍者えのぐ」を用い、絵の具の混ぜ方や色の塗り方を通じて、色に関する児童生徒の興味関心の引き付け、物質の色の科学的な原理の説明につなげる研究を行った。また、サーモクロミックインクを理科実験室で作る方法を開発した。これらの研究成果は、小中学生が参加する科学イベントなどで活用できる内容を含んでおり、生徒の興味関心や色変化の現象の科学的な理解の上で十分活用できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The materials used for the experiment were developed at the school, and science teaching materials were developed that can be understood by primary and junior high school students. As a photochromic material, "Ninja Enogu" used for detecting ultraviolet rays contained in sunlight is used to attract children's interest in color through how to mix paints and how to paint colors, and to use the color of matter I did research that led to the explanation of scientific principles. In addition, a leuco dye-based thermochromic ink was developed that mimics the thermochromic reaction of the ink used in a commercially available friction pen, using a chemical available at the school.

研究分野：科学教育

キーワード：科学教材 24色相環 フォトクロミズム サーモクロミズム

## 1. 研究開始当初の背景

物質の性質を科学的に評価するためには、物質の重さや体積だけではなく、物質の状態、形や色についての理解が必要である。物質の色は、光と物質との関係を理解する必要があり、光について学ぶ必要がある。中学校の理科では光の直進性、光の反射や屈折の概念を学んでいる。高校物理や物理基礎で学ぶこととして光の色がある。光の教材としては、赤青緑の LED を用いた光の三原色教材がある。

フォトクロミック物質は紫外光や可視光により色が変化する物質である。太陽光に含まれる紫外線で発色する性質を生かして紫外線発色ビーズを用いた教材実践や、フォトクロミック性を示すスピロピラン誘導体を用いた紫外線着色後の熱反応速度解析に関する教育実践が報告されている。紫外線がフォトクロミック物質に吸収されることによって、化学反応が起こりその結果物質の色が変化する。試薬としていくつかのフォトクロミック物質があるが、薬品の安全性や取り扱いの観点から児童生徒がそのまま取り扱うためには問題がある。学校の現場で入手が簡単で太陽光に含まれる紫外線によって着色する材料として「忍者えのぐ」がある。「忍者えのぐ」を活用して、物質の色を学ぶ教材へと発展させれば、子供たちに物質の色を学ぼうとする機会を提供するものと考えられる。

サーモクロミック性を示す物質は、市販のフリクションインクで用いられている。温度変化によって呈色したり、消色したりする性質を有する。サーモクロミック反応は身近なところで使われているが、サーモクロミック反応性を示す物質を、いくつかの市販試薬を調合して化学反応によって学校の現場で再現することは難しい。試薬の調合方法や原理を学ぶことのできる教材の開発が望まれる。

フォトクロミック・サーモクロミック反応を利用した新規の物質の色変化に関する科学教材の考案し利用できる部分で授業実践することを目指し研究を開始した。

## 2. 研究の目的

本研究ではフォトクロミック反応やサーモクロミック反応を利用し、学校の教育現場で活用できる物質の色に関する教材開発を行った。

### (1) フォトクロミック反応

小中学生でも楽しめるフォトクロミック物質「忍者えのぐ」を用いた学習教材の開発に取り組むことを目的とした。将来の高校の学習内容、物質（物体）の色につながり、科学実験を体験する公開講座等で子供たちが興味を持ちながら、簡単に、安全に取り組むことのできる教材の開発を試みた。

### (2) サーモクロミック反応

学校の理科室で温度変化による変色サーモクロミック反応を体感でき、かつ、科学実験の実験過程を含む実験系の構築を目的として、実験材料の選定や温度により鮮やかに変色する系の構築を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) フォトクロミック反応

学校現場で入手が可能な「忍者えのぐ」を利用した教材開発に取り組んだ。

「忍者えのぐ」は、黄色、ピンク、赤紫、紫、空色の色が販売されている。これらの色の絵の具を紙の上に絵筆で塗ると、白色をしている。太陽光に含まれる紫外線が当たると、それぞれ表示されている色に着色する。太陽光に一定時間（15 秒程度）当てると着色した色が変化しなくなる。

物質の色の三原色、シアン、マゼンタ、イエローの三色のうち、二色を一定の割合で混合すると、様々な色が出来上がる。「忍者えのぐ」を一定の割合で混合させて、環状に並べて 2 4 色相環をつくる。この色見本を使うと、絵の具の量を制御することにより、書きたい絵の状態に合わせて自分の作りたい色をつくることのできる。色見本をつくり、小中学校の図工や課外活動の中でグループ学習の際に実際役に立つかどうかどうか検討を行った。

これに加えて、物質の色の評価を行うための装置の開発を行った。標準光源装置と波長ごとに光の強度を検出できる分光光度計を用いて色の解析を行った。解析結果を学校現場に持ち出せる装置の開発を試みた。入手の容易なフェルトペンや折り紙の色の解析を行い、太陽光照射後の「忍者えのぐ」の色の解析を行った。高校の光の色の知識を元に、物質の色を学べる手法の解析を行った。

### (2) サーモクロミック反応

サーモクロミック反応を示す適切な学校現場で使える教材の開発は、世間で幅広く用いられているフリクションインクの化学反応を理解する上で興味深いと考えられる。サーモクロミック反応性を示すフリクションインク類似の反応系の開発を試みた。

試薬として入手でき、混合することによって簡単にサーモクロミズムを示す材料の開発を試みた。色素としてロイコ系色素、顕色剤としてビスフェノールやドデシルギャレート、変色温度の制御剤として中学校の教科書に記載されている L-メントールを利用した。このほか、界面活性剤の有無の検討も行った。これらの試薬を一定の割合で混合した。冷却して固化することによって色が呈色し、加熱して液化することによって消色する系の開発を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) フォトクロミック反応の教材開発

まず、フォトクロミック反応を示す「忍者えのぐ」の活用方法を考えた。市販の「忍者えのぐ」の黄色とピンクと紫色を用い、この3色のうちの2色を一定の割合で混合し、24色相環を作製した。2色の混合比は1:7, 1:3, 3:5, 1:1, 5:3, 3:1, 7:1のような割合である。これと、黄色、ピンク、紫を併せて合計で24色となる。この作製した絵の具24色を画用紙上に筆で書き、太陽光下で撮影した(図1)。可視光線の状況では筆で描いた箇所はすべて無色であるが、太陽光下では24色に変色した。

絵の具を一定量の割合で混合する操作は、理科実験ではよくある操作であるが、実際の薬品の調合に時間がかかる欠点があった。そこで小学生向けの教育実践の授業では、この24色相環を簡略化した、2色の混合比1:1だけとした。中学生向けの実演では、作製した24色相環は色見本として利用することとした。

「忍者えのぐ」を用いた物質の色教材の開発と並行して、色の变化しない色素を用いた物質の色の評価法の開発に取り組んだ。物質の色の科学的な評価法につなげるために、コピー紙上のフェルトペンの色や折り紙の色、それと忍者えのぐの色の解析を行った。

色の解析は、Macbeth Judge IIの標準光源装置のD65光源に、Ocean Optics製光ファイバー型分光光度計USB4000を用いて測定を行った。図2にフェルトペンの色の解析結果を示す。フェルトペンの色は、350nm-800nmの波長領域の反射極小波長の位置によっておおよそ決まる。同じ赤色であれば、フェルトペン赤色や折り紙の赤色もほぼ同じ位置に極小波長が現れる。

図3に「忍者えのぐ」のピンク色の解析結果を示す。図3の解析結果より、「忍者えのぐ」の無色(白)と紫外光照射時の呈色状態(ピンク)では大きな差があることを示している。

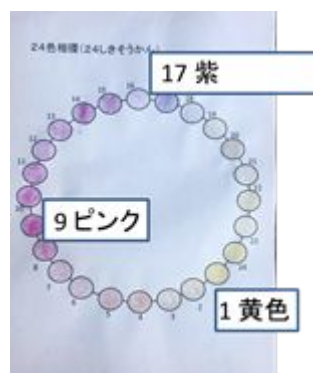


図1 作製した24色相環(太陽光照射後)

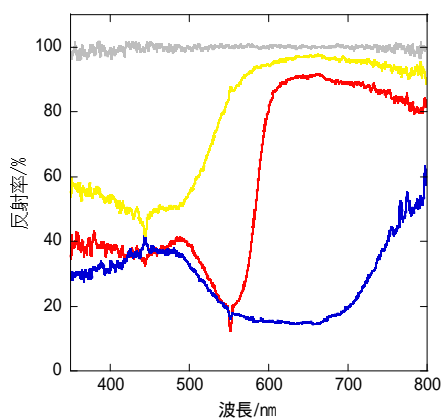


図2 コピー紙上の反射率の解析結果(灰色はコピー紙のみ、赤、青、黄色はフェルトペンをコピー紙に塗った状態の反射スペクトルを示す)

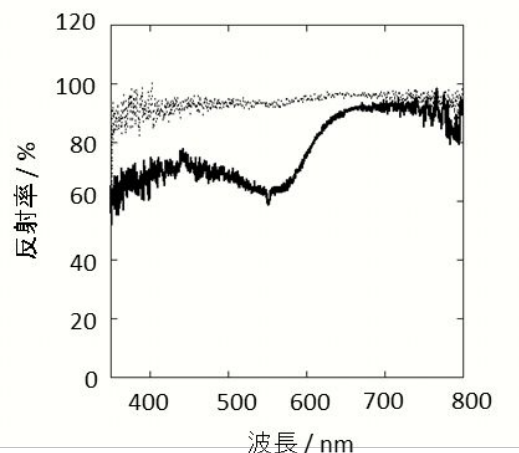


図3 「忍者えのぐ」ピンクの反射スペクトル

ここで測定した解析結果は、色がほとんど同じであれば、実際に学校で実践するためには、装置が大きすぎてこの標準光源装置を用いた測定は実践できない。補助的な道具として、懐中電灯を利用した装置を開発して授業実践を行った。

##### (2) サーモクロミック反応の教材開発

サーモクロミック反応の現象を確認できる教材の開発を行った。一般的なフリクシオンインクの色素としては、トリフェニルメタン系色素(ロイコ色素)が用いられている。中学校のアンモニアの噴水の実験で利用されているが、これに近いトリフェニルメタン系色素のフェノールフタレインがある。フェノールフタレインは酸性では無色、pH11~pH13のアルカリ性では赤色である。酸性ではエステル結合があるが、アルカリ性で赤色に着色している状態ではエステル結合が切れ、3つのフェニル環が平面上に並んで共役系が広がっているものと考えられる。つまり酸性とアルカリ性の間で化学構造が異なることにより、色の变化が物質の色変化に結び付いている。

市販のフリクシオンインクはサーモクロミック反応性を示すが、色素に関してはこの2つの構造変化を利用している。これを実際学校現場で再現しようとするれば、フリクシオンインクを

買ってきてそのまま実演することもできる。化学反応を用いて原理を理解するための教材開発を行った。

ロイコ色素として、青色、赤色を用いた。また、顕色剤としてビスフェノールが用いられているが、環境ホルモンとして疑われているため、並行して食品添加剤として用いられているドデシルガレートを用いた。あと、変色温度調整剤として、入手が困難な樹脂ではなく、融点測定用に用いられているL-メントールを用い、また、水溶液中でこれらの有機物が溶解するようにするため、界面活性剤を加えて実験を行った。

ロイコ色素としてクリスタルバイオレットラクトン、顕色剤としてドデシルガレート、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムを用い、水を加えて2時間80度で加熱し溶解させた。氷冷したこの溶液(A)に、この溶液(A)の重量の半分のL-メントールと、この溶液(A)の重量の1.5倍の水を加えて混ぜた。

混合した物質はサーモクロミック反応性を示した。図4のようにシャーレの上にこの物質を取り、ホット・クールプレート上で80に加熱すると液体の状態では白色となり、冷却して25の状態では白色であった。-1まで冷却すると固化し、青色となった(図5)。青色の状態でも25の状態になっても青色のままであった。ロイコ色素としてクリスタルバイオレット、顕色剤として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを用いた場合でも同様に着色した。

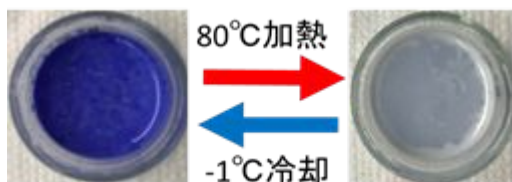


図4 青色に呈色するサーモクロミック反応

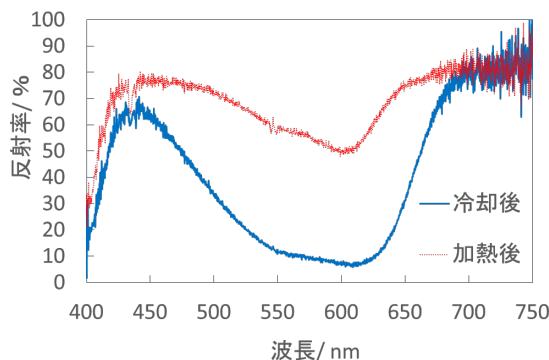


図5 青色に呈色する材料系の反射スペクトル

同様な実験を、ロイコ色素のみを変えて行った。ロイコ色素として6'-(ジエチルアミノ)-1',3'-ジメチルフルオラン(A<sub>2</sub>)を用いた場合は温度を80に上げると無色に、温度を-1に下げるとオレンジ色に着色した。

試薬いくつか組み合わせるとサーモクロミック反応性を示す物質となる実験手法が得られた。学校現場でも実現できるものである。ロイコ色素は数多くの種類が販売されているので、さまざまな実験条件を工夫しながら試することができるものと考えられる。

### (3) フォトクロミック材料を用いた教育実践

教材の開発結果を基に、「忍者えのぐ」の黄色、ピンク、紫の3色を用いて実践の授業を行った。

平成29年に行った大阪府の小学校3年生の図工の2校時の授業の中で教材の実践を行った。この際、練習用シートをつくり、2色の混合比1:1だけにしたものを用意した。そのあと自由に絵を描いた(図6)。

2色を混合した時点では、何色になるか小学校低学年では2色の混合ができない可能性があった。2色をきちんと混ぜた割合は全体の85%であった。自由記述は、時間の関係か混色を利用して描いた絵は少なかったが、自由記述の絵を描いた感想としては「楽しかった」、「色を混ぜてびっくりした」、「絵の具で(色を混合)するよりたのしんでできた」等があった。

平成30年と31年にそれぞれ2校時分兵庫県の中学校1年生の教材の実践を行った。平成31年の実践では、まず光の色の違いを分光光度計を用いて表示したのち、物質の色の違いを、懐中電灯を利用した反射率測定装置を用いて折り紙やフェルトペンを利用して計測した。物質の色の生徒の評価に関しては、色の違いは装置で確認できることが分かったという評価を得た。ただ、高校の光の色の知識が必要なので、今回実践した授業が難しい意見が多かった。

引き続き太陽光に含まれる紫外線、可視光線で変色する「忍者えのぐ」の説明を行った後、小学校の練習で用いた色の2色の混色に加えて、24色相環が色見本として使えるかどうか調べた(図7)。



図6 小学生の作品

中学生向けの教材の実践では、絵を描くためのハンパーガーやソフトクリームの色を抜いたイラストを描いた画用紙の台紙を用意し、24色相環の色見本は資料として加えたが、この色相環が役に立ったかどうか検証を行った。

52名中、「参考になった」が39名、「まあ参考になった」が12名、「参考にならなかった」が1名という結果を得た。混色の状態では白色で結局どの色になるか分からないが、混ぜると色が変わるという結果が得られ、今回作製した教材は実際に用いることができるという成果が得られた。

フォトクロミック物質の「忍者えのぐ」を用いて、太陽光に含まれる紫外線を検知する教材としての利用だけでなく、混色を利用した材料の使用を通じて教材化できないか、今回研究テーマとして提案した。色見本は利用できることが分かったが、理科学的な観点で何を目的としてこの授業で学べたか、理解度を上げるための工夫が必要である。物質（物体）の色は生活に身近であるが、学ぶ内容としては生徒にとってやはり難しいととらえられることを実感した。既存授業の中の1単元としてとらえるのではなく、「物質の色」はどのようにとらえられるか、科学に興味をもつための1つのきっかけとして、高校や大学等で行う科学イベント等で、フォトクロミック反応性を利用した教材が用いることができればと考えている。



図7 中学校における授業実践

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

T. Yamaguchi, T. Nakagawa, T. Ozeki, M. Fukuda, M. Morimoto, S. Takami, Thermal decomposition product of 1,2-bis(2-methyl-1-benzofuran-3-yl)perfluorocyclopentene, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 58, 2017, 4447-4449.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.10.017>

### 〔学会発表〕(計13件)

山口忠承, 尾関徹, 棗田啓一, フォトクロミズムを利用した物質の色に関する教材の開発, 日本化学会第99春季年会, 2019.3.17, 甲南大学, 神戸

三浦裕治朗, 尾関徹, 山口忠承, 科学教材として活用できるサーモクロミックインクの簡易調製法, 日本化学会第99春季年会, 2019.3.17, 甲南大学, 神戸

角田莉奈, 中嶋周平, 尾関徹, 小和田善之, 高見静香, 山口忠承, サリチル酸誘導体を用いた化学教材の開発, 日本化学会第99春季年会, 2019.3.17, 甲南大学, 神戸

高見静香, 鈴木音乃, 堤咲子, 西山実李, 山口忠承, 河合壯, メチル基を持つ4-チエニル-5-ビニル-2-フェニルチアゾール誘導体の合成とフォトクロミズム, 日本化学会第99春季年会, 2019.3.18, 甲南大学, 神戸

高見静香, 西山実李, 水野将秀, 山口忠承, 河合壯, メチル基を持つ4-チエニル-5-ビニル-2-フェニルチアゾール誘導体の合成とフォトクロミズム, 日本化学会第98春季年会, 2018.3.21, 甲南大学, 神戸

山口忠承, 大平吉乃, 小和田善之, 尾関徹, 棗田啓一, 初等教育におけるフォトクロミック材料を用いた化学教材の開発, 日本化学会第98春季年会, 2018.3.22, 日本大学, 船橋

中嶋周平, 尾関徹, 小和田善之, 高見静香, 山口忠承, 柑橘系に含まれるリモネンを用いた化学教材の開発, 日本化学会第98春季年会, 2018.3.22, 日本大学, 船橋

高見静香, 西山実李, 山口忠承, 橋元祐一郎, 河合壯, 1-チアゾリルおよび1-チエニル-2-ビニル-2-フェニルチアゾールのフォトクロミズム, 光化学討論会 2017.9.5, 東北大学, 仙台

山口忠承, 大平吉乃, 小和田善之, 尾関徹, 初等教育における物質の色に関する化学教材に関する研究, 日本科学教育学会第41年会, 2017.8.30, サンポート高松, 香川

山口忠承, 尾関徹, 小和田善之, 中嶋周平, 核磁気共鳴装置を用いた化学構造の解析とその教材化, 日本科学教育学会第41春季年会, 2017.8.30, サンポート高松, 香川

大平吉乃, 橋本将大, 山口忠承, 小和田善之, 尾関徹, フォトクロミック材料を用いた科学教材の開発, 日本化学会第97春季年会, 2017.3.17, 慶応義塾大学, 横浜

中嶋周平, 尾関徹, 小和田善之, 高見静香, 山口忠承, 有機分子を体感できる中等教育向け学習教材の開発, 日本化学会第97春季年会, 2017.3.17, 慶応義塾大学, 横浜

高見静香, 西山実李, 井上七瀬, 新倉丸也, 檜垣端姫, 水野将秀, 山口忠承, 橋元祐一郎, 河合壯, 1-チアゾリルと1-チエニル-2-ビニル-2-フェニルチアゾール誘導体の合成, 日本化学会第97春季年会, 2017.3.18, 慶応義塾大学, 横浜

〔図書〕(計1件)

渥美茂明, 尾關徹, 越桐國雄, 関隆晴, 西村年晴, 松村京子, 横井邦彦編, 山口忠承 他 67  
名共著, 自然科学のためのはかる百科, 2016, 丸善出版, ISBN 978-4-621-30048-0

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。