

染毛用酸化染料系の空気酸化に関する研究

小林 礼佳

[指導教員：武庫川女子大学教授 瀬口 和義]

キーワード：酸化染料，プレカーサー，カップラー，空気酸化，発色生成物

1. 研究の背景と目的

酸化染料は酸化染毛剤の一種であり、髪の毛の染色に広く用いられている。酸化染毛剤は1剤と2剤があり、1剤のプレカーサー（pre）とカップラー（c）が2剤の酸化剤による酸化によりカップリングして発色する¹⁾。

昨年、消費者庁は毛染めによる皮膚障害に関する調査報告書を公表し、ヘアカラーリング剤の中で、酸化染毛剤は最もアレルギー性接触皮膚炎になりやすい製品で、人によっては、アレルギー性接触皮膚炎が日常生活に支障を来すほど重篤化することがあり、その毒性が懸念されている²⁾。そのため、酸化染料の構造をまずもって明らかにしておく必要がある。

酸化染料の構造は1979年にCorbettらが研究しており、（pre）：（c）=1：1縮合物と（pre）：（c）=2：1縮合物であるとしている³⁾。しかし、本研究室で（pre）：（c）=1：2縮合物も生成されることが明らかになった⁴⁾。この間の事情をより明確にするために本研究では、（pre）としてアミノフェノール類、（c）として1-ナフトールを用いてアルカリ性下で空気酸化を行い、発色生成物を単離して構造を決定することにした。

2. 実験方法

2-1 試料と酸化反応

共栓付三角フラスコに *p*-アミノフェノール（1）158mg（ 1.0×10^{-3} mol）に水 60ml、1-ナフトール（2）144mg（ 1.0×10^{-3} mol）にエタノール 15ml 加えた 2 つの溶液を混合し、これに炭酸ナトリウムを約 180mg 加えて pH=9 に調製した。この溶液に送液ポンプで空気を穏やかに送り（4ml/min），スターラーで攪拌しながら溶液が目で見えて暗青色になるまで空気酸化により発色させた。

2-2 生成物の単離とアセチル化

反応後、氷酢酸を加えて中和し、溶解度を下げるために水を約 50ml 加えた。1 時間放置後吸引ろ過を行い、赤色の生成物を得た。この生成物は溶媒に溶けにくく、構造を決めるのが困難であったため、ジクロロメタンを溶媒にして無水酢酸とピリジンによるアセチル化を行った。エバポレーターで濃縮し、常温でジクロロメタン、減圧下で無水酢酸とピリジンを除去した後、シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）で 3 つのスポットを確認した（展開液：ジクロロメタン：酢酸エチル=10：1）。

2-3 分離と NMR 測定

TLC 上のスポットをシリカゲルカラムクロマトグラフィー

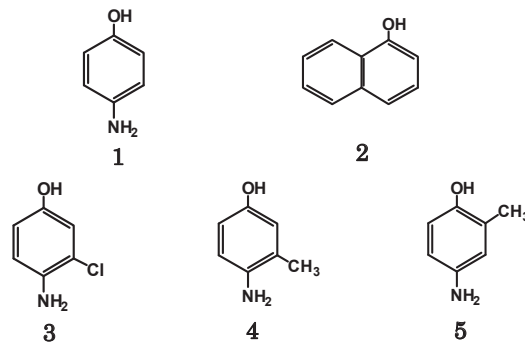
で分離し（展開液：ジクロロメタン+酢酸エチル），3 つの生成物を得た。各分液はエバポレーターでジクロロメタンと酢酸エチルを除去した後、溶媒として重 DMSO（DMSO- d_6 ），または重クロロホルム（ $CDCl_3$ ）を用いて、核磁気共鳴装置 Hitachi R-1900（NMR）により、 1H -NMR を測定した。また、一部の生成物については ^{13}C -NMR を測定した。

2-4 置換基の影響

プレカーサーとして 4-アミノ-3-クロロフェノール（3）を 180mg（ 1.0×10^{-3} mol），4-アミノ-*m*-クレゾール（4）を 123mg（ 1.0×10^{-3} mol），4-アミノ-*o*-クレゾール（5）を 123mg（ 1.0×10^{-3} mol）用いて 2-1，2-2 と同様の方法で実験を行った。TLC を行うと、いずれもスポットが 1 つしか見られなかったため、そのまま 1H -NMR を測定した。

2-5 酸素の影響

プレカーサーとして 1，3 を用いて、空気送りをせずに酸化反応させた。生成物の単離とアセチル化は 2-2 と同様の方法で行った。TLC により発色生成物を確認し、 1H -NMR を測定した。



3. 結果と考察

3-1 生成物の構造

NMR の解析結果から、3 つの生成物の構造は（pre）：（c）=1：1 縮合物（P-1-OH），（pre）：（c）=2：1 縮合物（P-2），（pre）：（c）=1：2 縮合物（P-3）であると推定した。P-1-OH は $CDCl_3$ に溶けなかった。それはアセチル化が不十分であったと考え、P-1-OH をジクロロメタン溶媒で無水酢酸とピリジンによるアセチル化を再び行った。この物質の 1H -NMR を図 1， ^{13}C -NMR を図 2，スペクトルデータを表 1 に示す。NMR の解析結果から、P-1-OH をアセチル化した物質の構造は、（pre）：（c）=1：1 縮合物（P-1）と決定した。

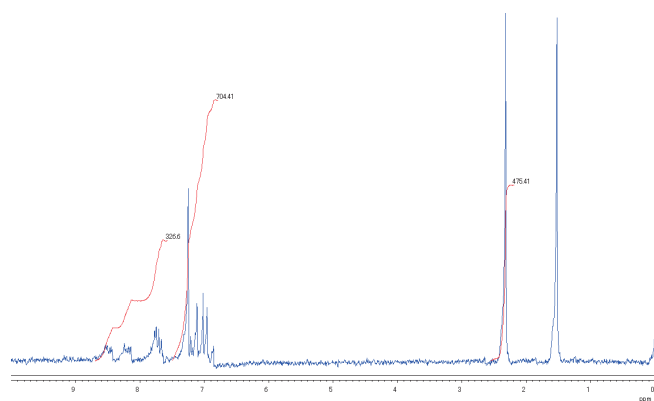
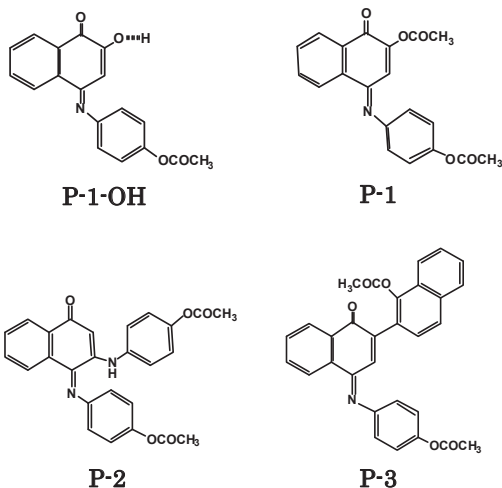


図1 P-1の¹H-NMR

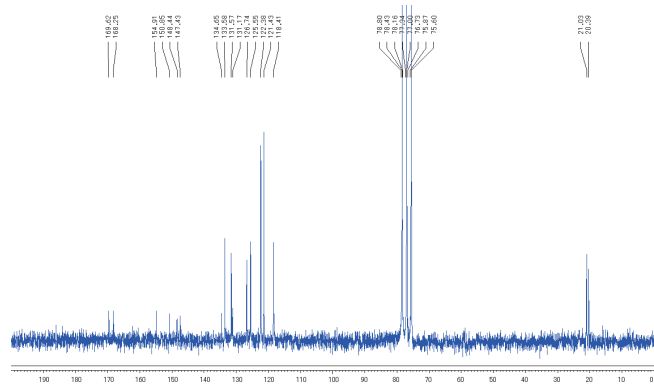


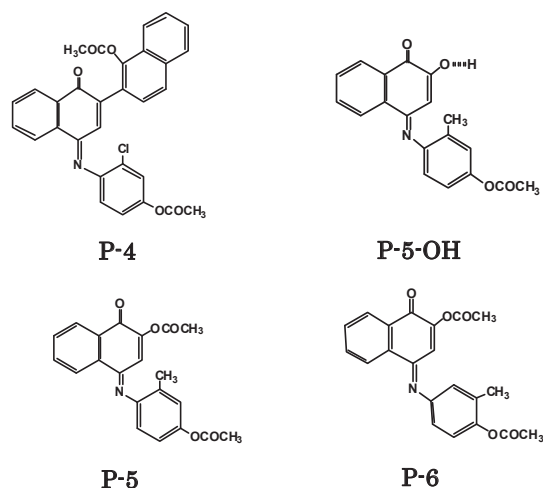
図2 P-1の¹³C-NMR

表1 P-1のスペクトルデータ

Product	Spectral Data
P-1	¹ H-NMR(CDCl ₃): δ 2.36 (6H, s, CH ₃), 6.88-7.22 (5H, m, Ph), 7.67-7.85 (2H, m, Ph), 8.15-8.34 (1H, m, Ph), 8.43-8.59 (1H, m, Ph) ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ 20.4 (q), 21.2 (q), 118.4 (d), 121.5 (dd), 122.4 (dd), 125.6 (d), 126.8 (d), 131.2 (s), 131.6 (s), 133.6 (d), 134.7 (s), 147.5 (s), 148.5 (s), 150.9 (s), 154.9 (s), 168.3 (s), 169.7 (s), 184.2 (s)

3-2 置換基の影響

(pre) として 3 を用いた場合、その生成物の TLC のスポットは P-3 の TLC のスポットと色及び R_f 値について特徴が似ていることと、NMR の解析結果から、この生成物の構造は (pre) : (c) = 1 : 2 縮合物 (P-4) と決定した。同様に、(pre) として 4 を用いた場合の生成物は (pre) : (c) = 1 : 1 縮合物 (P-5-OH) で、これをアセチル化して P-5 として構造を確認した。(pre) が 5 の生成物は (pre) : (c) = 1 : 1 縮合物 (P-6) と決定した。



3-3 酸素の影響

空気送りを止めて 1 を用いたときの生成物は TLC で 2 つのスポットが見られたため、2-3 と同様の方法で分離し、¹H-NMR を測定すると、P-1 と P-2 の混合物であることがわかった。P-3 は全く生成されなかった。(pre) が 3 の場合の生成物は ¹H-NMR を見るとほとんど P-4 のみできていた。

4. 結論および今後の課題

p-アミノフェノールと 1-ナフトールの酸化によって 3 種の生成物が得られた。その化学構造は ¹H-NMR, ¹³C-NMR により決定した。また、プレカーサーの置換基の違いによって生成物が異なること、酸素の量によって生成物が異なることがわかった。今後、置換基の違いと酸素の量によって生成する物質が異なる理由について、より詳細に検討する必要がある。

参考文献

- 宮澤三雄：「コスメティックサイエンス」、共立出版, 190-197 (2014)
- 消費者安全調査委員会：「消費者安全法第 23 条第 1 項の規定に基づく事故等原因調査報告書」, (2015)
www.caa.go.jp/csic/action/pdf/8_houkoku_honbun.pdf
- K.C.Brown, J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem*, 30, 191-211 (1979)
- 日置理恵, 生活環境学研究, 3, 42-45 (2015)