

〈一般論文〉

## *p*-Aminophenol 類をプレカーサーに用いた 空気酸化による染毛剤の発色過程の検討

日置理恵\*, 瀬口和義

### Color Development of Hair Dyes by Air Oxidation Using *p*-Aminophenols

Rie HIOKI\*, Kazuyoshi SEGUCHI

(Accepted: November 5, 2020)

#### Abstract

Although oxidation dyes are the most widely used commercial hair dyes, mechanisms for oxidation product formation and color development of oxidation hair dyes have not been completely elucidated. Moreover, because strong oxidizing agents have been employed in the coloring processes from a practical point of view, the coloring processes would likely result in complications including dye decomposition and polymerization reactions.

Herein, we investigated the oxidation products and the mechanism of color development of oxidation hair dyes under alkaline conditions by air, which is a mild oxidizing agent. The reactions of *p*-aminophenols as precursors with an equimolar amount of *m*-aminophenols or resorcinols afforded indophenols, which form 1 : 1 coupling products of both the precursor and coupler. The reaction products and acetylated products were isolated and analyzed by <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR and high-resolution mass spectroscopy.

The indophenol formation process was explored using a visible spectrophotometer. The changes in the reaction rates and the visible spectra were discussed mainly on the basis of substituent effects. Furthermore, the fading of indophenols during the oxidation process could be suppressed by replacing ammonia with sodium carbonate as the alkaline agent.

**Key words:** Hair Dyes, Air Oxidation, *p*-Aminophenols, Visible Spectra, NMR.

#### 1. 緒 言

酸化染毛剤は最もポピュラーなヘアカラー剤であり、アルカリ条件下で1剤と2剤を混合させることにより発色する。1剤には染料前駆体のプレカーサー (Pre) とカップラー(C)、アンモニアやアミン類などのアルカリ剤が含まれており、2剤の主成分は酸化剤の過酸化水素水である。1剤と2剤を混合すると、PreとCが酸化的カップリングを起こし発色する。毛髪内でPreとCを反応させて発色物質を生成させるので色持ちがよく、PreとCの組み合わせや混合割合により色調・明るさも調整が可能である<sup>1)</sup>。

しかし酸化染毛剤の発色メカニズムや発色生成物については、十分な知見があるとは言いがたいのが現状である。長らく主流で使用されていたPreである芳香族ジアミンの*p*-フェニレンジアミン(以下*p*-PDA)をPreに用いた研究に関しては、発色スペクトルと発色速度や、

<sup>1</sup>H-NMRと質量分析による発色生成物の構造に関する論文が数多く報告されている<sup>2-4)</sup>。しかし、*p*-PDAは近年、EUをはじめ諸外国において特に毒性が高いとされ、法規制する動向が見られる。日本においても、消費者庁の調査報告書(2015)<sup>5)</sup>において、芳香族ジアミン系のPreにより、まれに重篤な皮膚障害や、アナフィラキシーショックなどの健康被害が起きることが報告されている。比較的毒性が低いとされているPreである*p*-アミノフェノール(*p*-AP)類を用いた系での発色メカニズムや発色生成物については、*p*-PDAに比べ未解明な部分が多い。自己重合と環化についての研究や<sup>6)</sup>、毛髪を用いた染毛挙動については報告されている<sup>7,8)</sup>ものの、Cとの組み合わせで生じる発色生成物に関しては、BrownとCorbett<sup>9)</sup>が*p*-APとCである5-アミノ-2-メチルフェノールの発色物質について言及しているが、いまだに未知の部分も多い<sup>1)</sup>。また、酸化染毛剤の発色に関する既往研究<sup>2-4,6-9)</sup>は、一般に強い酸化剤である過酸化水素やフェ

\* Corresponding author: 武庫川女子大学 生活環境学部 生活環境学科, 〒663-8558 兵庫県西宮市池開町6-46 (E-mail: rhioki@mukogawa-u.ac.jp)