

氏名	まつばら たかのり <b>松原 孝典</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第688号
学位授与の日付	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	<b>Studies on Highly-Efficient Production of Catechinone as Hair Dyestuff</b> (カテキノン染毛料の高効率合成の研究)
審査委員	(主査)教授 浦川 宏 教授 川瀬徳三 教授 佐藤哲也 准教授 安永秀計

### 論文内容の要旨

安全性のより高い染毛用染料カテキノン(4-(3,4-dihydro-3 $\alpha$ ,5,7-trihydroxy-2H-1-benzopyran-2 $\alpha$ -yl)-1,2-benzoquinone)は、茶などに含まれる(+)-カテキンを酵素で酸化させることで得られ、皮膚刺激なしで毛髪を黄～橙～茶色に染めることができる。しかし、酵素の保存条件が厳しく、反応条件の制御も容易ではない。

そこで、本研究では、カテキノンの実用化へ向け、まず化学酸化法による染料の合成を試みた。その結果、pH・酸素供給速度・銅化合物添加・温度などの反応条件を工夫することによって、酵素なしでもカテキノンが得られることがわかった。そして、化学合成の最適条件を決定するとともに、カテキノンが合成される反応機構を明らかにした。

次に、水/エタノール混合溶液中でのカテキノンの化学合成を試み、合成効率の飛躍的向上を図った。その結果、塩基性の水/エタノール溶液中で合成すると、1バッチで得られるカテキノンは水溶液中に対して最大25倍となる。さらに、水/有機溶媒混合溶液中でのカテキノンの化学合成を行ない、有機溶媒の種類・水との混合比・塩基の種類と濃度・温度などの反応条件と、染料生成量との関係を明らかにし、最適条件を得た。

そして、水/各アルコール混合溶液中でのカテキノン合成に関し、アルコールモル分率と染料生成量の関係において生成量は極大を示す。この興味深い現象の理由の解明を試み、反応機構のモデルを構築した。

さらに、本研究で開発した手法で得られる化学合成カテキノンと酵素合成カテキノンによる染毛を行ない、その染色特性を比較検討した。その際に、染料濃度・染色温度・添加塩などの染色条件と染色性の関係を示した。また、カテキノンで染められた毛髪の、洗髪あるいは紫外線に対する堅ろう度も評価した。

最後に、実用化に近づけるため、茶抽出物を原料とした染料合成とその染色性についても研究した。

## 論文審査の結果の要旨

学位申請者は、“Studies on Highly-Efficient Production of Catechinone as Hair Dyestuff” の論題で研究を行ない、博士論文を作成した。

研究は、まず染毛用染料カテキノンの化学酸化法による合成に関する最適条件と、カテキノンの合成反応機構について述べている。また、得られる染料による染毛において、その染色特性を論じている。博士論文は全8章で構成され、論理的に研究の軌跡がよく理解できるように配置されて、内容が理解しやすいように記述されている。

研究内容はこの分野において独自性と先進性をもっているといえ、学術的に高く評価される。

申請者の研究と論文については、研究の目的・方法・結果と考察・研究の進め方において、十分な高い水準であると言え、博士の学位論文としてふさわしいと結論できる。

また、論文の発表会において、聴衆の理解が得られるような構成と内容を伴った発表を行なった。また、審査員からの質疑に対しても誠実に返答し、十分な質疑応答をしたと認められる。

申請者の研究成果は、すでに複数の審査付の論文として出版され、また成果の一部は特許出願された。本博士論文に関し、公表された論文等は下記のとおりである。

### 公表論文

1. Matsubara, T.; Wataoka, I.; Urakawa, H.; Yasunaga, H., “Effect of Reaction pH and CuSO<sub>4</sub> Addition on the Formation of Catechinone due to Oxidation of (+)-Catechin,” *International Journal of Cosmetic Science*, **35**, 362-367 (2013).

2. Matsubara, T.; Wataoka, I.; Urakawa, H.; Yasunaga, H., “High-Efficient Chemical Preparation of Catechinone Hair Dyestuff by Oxidation of (+)-Catechin in Water / Ethanol Mixed Solution,” *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 19-22 (2014).

### 参考論文

安永秀計; 松原孝典, 「バイオベースマテリアルを用いた染毛法の開発」, フレグランスジャーナル, **42** (3), (2014).

### 特許

安永秀計; 浦川宏; 綿岡勲; 松原孝典, 「フラボノイド骨格を有する天然物質の酸化方法およびフラボノイド骨格を有する天然物質の製造方法並びに染毛方法」, 特願 2011-89074, 出願日: 2011年4月13日.