

# 核磁気共鳴法によるサリシレートの構造解析

中央技術研究所 潤滑油研究所 輸送用潤滑油グループ

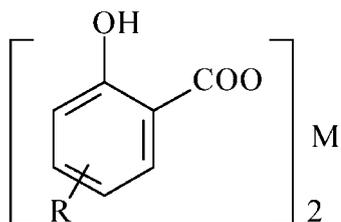
やぎした かずひろ  
八木下 和宏



## 1. はじめに

エンジン油には燃焼時に生成する燃焼生成物やエンジン油自身の劣化物の蓄積を予防し、または制御してエンジン内部を清浄に保つ金属系清浄剤が添加されている。サリシレート (アルキルサリチル酸金属塩) は、こうした金属系清浄剤の一つで熱負荷の高いディーゼルエンジンを対象に開発された。そのため、サリシレートは他の清浄剤と比較して、熱安定性、酸化安定性、高温における清浄性が高いなどの長を有している<sup>1)</sup>。こうした長から、近年サリシレートはディーゼルエンジンにのみならず、熱負荷の高い次世代ガソリンエンジン油、ガスエンジン油、焼き入れ油などにも欠かせない添加剤になりつつある<sup>2)</sup>。

サリシレートの構造は、一般には図1のように示されるが、合成原料や反応条件の違いにより、モノアルキル体、ジアルキル体といったアルキル基の数や構造、さらには置換位置の異なる様々な化合物が存在する。サリシレートの添加剤としての性能は、分子構造や組成と密接な関係があることが指摘されている<sup>3,4)</sup>。したがって、サリシレートの分子構造や組成を明らかにすることは、サリシレートの添加効果を研究する上で大変重要である。しかしながら、製品に添加されている市販サリシレートの分子構造や組成の詳細はこれまで明らかにされていない。その理由は市販サリシレートが複数の成分の混合物であるため、従来の分析法では解析が困難な点にあった。そこで、本研究では、これまで構造および組成が明らかにされていなかったサリシレートに対応するアルキルサリチル酸 (ASA) のモデル化合物を合成し、核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) を用いて解析することを試みた。その結果、構成する成分の詳細な構造および組成を解明できたので報告する。



R: C12-C30 M: Ca, Mg

図1 サリシレートの構造

## 2. 実験

### 2.1 アルキルフェノールおよびアルキルサリチル酸の合成

今回使用したアルキルサリチル酸は、以下の方法により合成した。1-ヘキサデセンとフェノールを Amberlist-15 (オルガノ製) を触媒とし、窒素気流中で 120℃、5 時間反応させてヘキサデシルフェノールを得た。このヘキサデシルフェノールから Kolbe 反応<sup>3)</sup> によりヘキサデシルサリチル酸 (HDSA) の Na 塩を合成した。反応は炭酸ガス圧力 15kg/cm<sup>2</sup>、150℃で 5 時間行った。これらの反応物中に含まれる未反応のヘキサデシルフェノールを除去するため、大過剰の水酸化ナトリウムを加えたのち、水でサリチル酸の Na 塩を抽出し、塩酸で分解後、HDSA をベンゼンで抽出した。セライトろ過し、ベンゼンを除去し HDSA を得た。合成に用いた試薬はすべて市販の特級品である。

### 2.2 分析法

HDSA 構造解析に用いた NMR の手法と目的を表 1 に示す。

表1 分析法と目的

分析法	目的
<sup>1</sup> H NMR	置換異性体の同定
H-J 分解*1	化学シフトおよびスピン結合定数の決定
COSY*2	隣接水素の決定
<sup>13</sup> C NMR	アルキル基の微細構造の決定
DEPT*3	炭素タイプの決定

\*1: 2次元 NMR 法の1種

\*2: Homo nuclear Shift Correlation Spectroscopy 2次元 NMR 法の1種

\*3: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

### 2.3 装置および測定条件

<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR は日本電子製 JNM-EX400 を用いて、重クロロホルム溶液 (濃度: <sup>1</sup>H NMR 20mg/0.6ml、<sup>13</sup>C NMR 100mg/0.6ml) として測定した。測定条件を表 2 に示す。

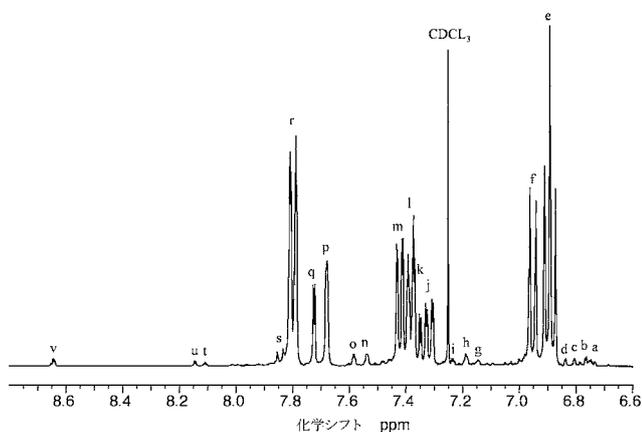
表2 NMRの測定条件

1D NMR	<sup>1</sup> H NMR	<sup>13</sup> C NMR
観測周波数 (MHz)	399.8	100.6
繰り返し時間 (sec) 定性	4	2
定量	10	30
積算回数	4	2000
溶媒	CDCL <sub>3</sub>	←
濃度	20mg/0.6ml	100mg/0.6ml
2D NMR	J 分解	COSY
濃度	20mg/0.6ml	←
観測幅 (Hz)	1560	←
積算回数	16	2
繰り返し時間 (sec)	2	1.5
データマトリックス	4096 × 512	1024 × 512

### 3. 結果と考察

#### 3.1 置換異性体の同定

HDSAの芳香環水素領域の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを図2に示す。検出された主要なピークを高磁場側から、a~vなる記号で表した。この領域では、大小複数のシグナルが重なり合って検出されたため、構造解析上で必要となる正確な化学シフトおよびスピン結合の情報を得るのが困難であった。そこで、2次元(2D)NMR法の一種であるH-J分解法<sup>6)</sup>で各シグナルの化学シフトおよびスピン結合による分裂数と分裂幅を、COSY法<sup>7)</sup>で各水素間の相関情報を得て、解明することを試みた。

図2 HDSAの芳香環水素領域の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

##### 3.1.1 化学シフトとスピン結合定数の決定

HDSAのH-J分解スペクトルを図3に示す。H-J分解では通常の<sup>1</sup>H NMR(1次元:1D)では同時に観測している化学シフトとスピン結合の情報がそれぞれ横軸と縦軸に分離して現れるため、スピン結合定数(分裂幅:J値)および分裂数を容易に読み取れる。スペクトル中の各等高線が同じシグナル強度レベルに相当し、各水素の化学シフトに対応する位置に縦に並んで現れる。このシグナル間の縦の距離がJ値に、数分裂数に相当する。例えば、1Dスペクトル(図2)で $\delta$  7.28~7.43ppmの領域のピーク

群は複数のピークが重なり合うため、個々のシグナルの化学シフトおよびスピン結合によるJ値や分裂数を読み取ることが難しい。しかし、H-J分解では、横軸から $\delta$  7.30(j), 7.35(k), 7.38(l)および7.41(m)ppmの化学シフトを持つ4個のシグナルが存在することがわかる。さらにそれぞれの縦方向の断面図(図3a~d)から、jおよびkのシグナルがJ値2.4と8.5Hzで、lおよびmのシグナルがJ値1.6と7.8Hzで4重線に分裂していることを容易に読み取れる。同様に、全てのシグナルの化学シフトおよびスピン結合による分裂数およびJ値を調べた結果を表3に示す。

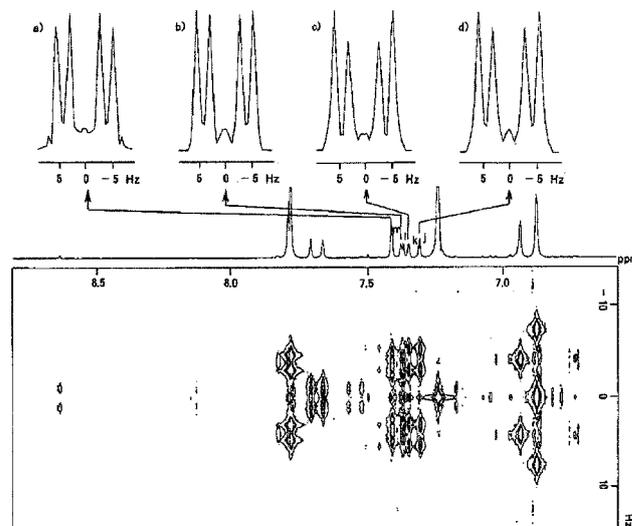
a) mの縦軸での断面図 b) lの縦軸での断面図  
c) lの縦軸での断面図 d) jの縦軸での断面図

図3 HDSAのH-J分解スペクトル(芳香環水素)

表3 HDSAの芳香環水素の化学シフト、スピン結合による分裂数、J値および隣接水素

ピーク	$\delta$ ppm	分裂数	J値 Hz	隣接水素
a	6.74	4	2, 8	c, s
b	6.77	4	2, 8	d, s
c	6.81	2	2	a
d	6.83	2	2	b
e	6.89	3	7.8	m, r
f	6.95	2	8.5	j, q
g	7.18	2	2.2	n
h	7.20	2	2.2	n, o
i	7.22	2	2.2	o
j	7.30	4	2.4, 8.5	f, p
k	7.35	4	2.4, 8.5	f, q
l	7.38	4	1.6, 7.8	e, r
m	7.41	4	1.6, 7.8	e, r
n	7.53	2	2.2	g, h
o	7.57	2	2.2	h, i
p	7.67	2	2.4	j
q	7.72	2	2.4	k
r	7.80	2	1.6, 7.8	e, l, m
s	7.84	2	8	a, b
t	8.10	2	2.4	v
u	8.14	2	2.4	v
v	8.63	2	2.4	t, u

### 3. 1. 2 隣接水素の決定

COSY スペクトルを図4に示す。COSYでは、ある水素が他の水素とスピン結合していると1D NMRのそれぞれの水素から見て、垂直および水平方向の延長線の交点に一对のピークが対角線に関して対称の位置に現れる。このピーク(クロスピーク)から各水素のスピン結合の相手を読み取ることができる。芳香環水素の場合、隣接する水素間のみならず芳香環全ての水素とスピン結合するので、クロスピークが現れた水素は、同じ芳香環に結合した水素と帰属できる。例えば、 $\delta$  6.89ppmのシグナルeは図4中のクロスピーク1,2,3から、シグナルl,mおよびrとスピン結合していることがわかり、これらは、同じ芳香環に結合する水素であることがわかる。同様にして、検出された全てのシグナルについてスピン結合する相手の水素を調べた結果を表3にまとめた。

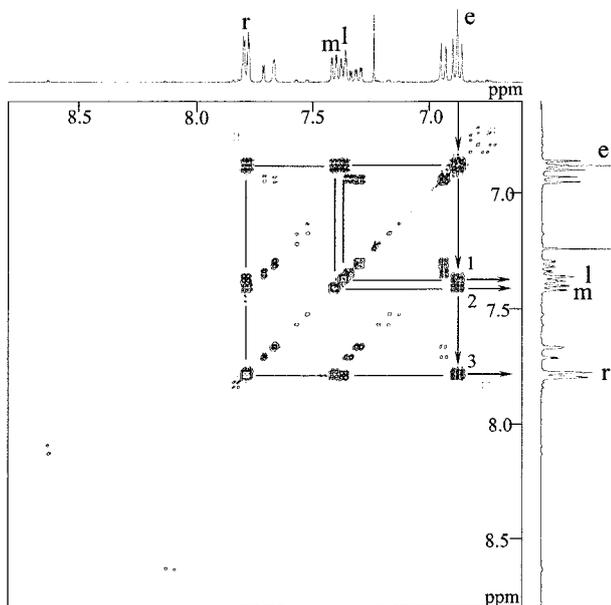


図4 HDSAのCOSYスペクトル(芳香環水素)

### 3. 1. 3 芳香環水素の帰属

H-J分解およびCOSYで得られた情報をもとに解析したところ、検出された全てのシグナルを矛盾なく帰属することができた。帰属結果を図5に示す。以下に各シグナルの帰属根拠についてシグナル強度の高い順に述べる。

#### (1) シグナルe,l,m,rの帰属

シグナルe,l,m,rの強度比は1:1:1であり、この芳香環は3置換体と推定できる。通常芳香環水素はオルト位の水素と6~10Hz, メタ位の水素と1~3Hz, パラ位の水素と0~1Hzでそれぞれスピン結合し、その水素数プラス1本に分裂する<sup>8)</sup>。今回は表3に示したようにシグナルeがJ値7.8Hzで3本に、シグナルl,mがJ値1.6と7.8Hzで4本に、シグナルrがJ値1.6と7.8Hzで4本に分裂しているので、r水素のオルト位にe水素が結合し、メタ位にl,m水素が結合した1,2,3置換体であることがわかった。1,2,3置換体のHDSAには、3位にアルキル基が結合した3HDSAおよび6位にアルキル基が結合した6HDSA

の2種がある。スピン結合の情報ではこれ以上の解析ができないため、次に化学シフトによる解析を行うことにした。しかし、アルキル鎖の長い3HDSAおよび6HDSAの標準データや文献値は見当たらなかった。そこでHDSAの1種で、しかも置換基が結合したときの化学シフトの変化(置換基化学シフト:SCS)から芳香環水素の化学シフトが算出可能なイソプロピルサリチル酸(IPSA)について化学シフトを予測し、実測値と比較した。IPSAの化学シフトは、サリチル酸の化学シフトをベースにイソプロピル基のSCS(オルト位:-0.13ppm, メタ位:-0.08ppm, パラ位:-0.18ppm)<sup>9)</sup>から算出した。表4に比較結果を示す。一般的に多置換ベンゼン環の水素の化学シフトはSCSから計算した予測値と比較的によく一致するとされている<sup>9)</sup>。3IPSAの場合、全ての水素が0.11ppm以内の差で一致したのに対し、6IPSAでは、0.47ppm以上ずれていた。アルキル基の構造の違いを考慮しても6IPSAとのずれは大きすぎることから、シグナルe,l,m,rは3HDSAの水素と帰属した。また、4位の水素(アルキル基オルト位の水素)にl,mといった化学シフトの異なる水素核が存在するのは、3.2項で述べるように結合したアルキル基が芳香環ベンジル位で異なる分岐構造を有するため、その影響により、結合点に近い4位の水素の化学シフトが僅かに変化するためと考えられる。すなわち、今回のHDSAでは、アルキル基のオルト位の水素が、約0.05ppm離れた位置に一对のシグナルとして観測されるため、この規則性を利用すれば、アルキル基のオルト位の水素を容易に判定できることがわかった。

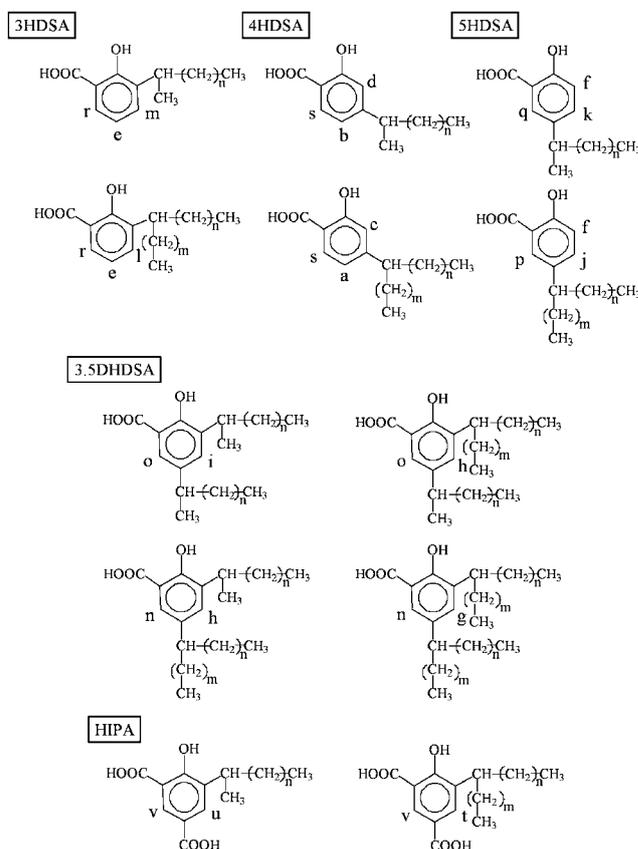
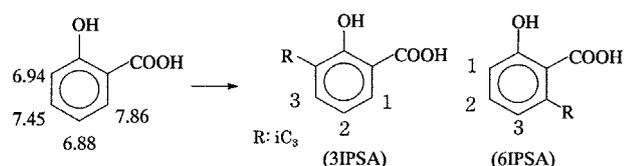


図5 HDSAの芳香環水素の帰属結果 ( $m \geq 1$   $n = 6 \sim 14$ )

表 4 1,2,3 置換 HDSA の芳香環水素の化学シフトの実測値と計算値の比較

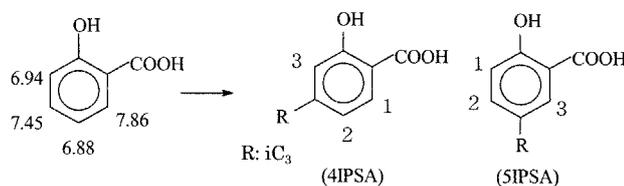


水素記号	実測値	計算値		実測値と計算値の差	
		3IPSA	6IPSA	3IPSA	6IPSA
1	7.79	7.68	6.66	-0.11	-1.13
2	6.88	6.80	7.37	0.08	-0.47
3	7.37, 7.41	7.32	6.75	0.05~0.09	-0.62~0.66

## (2) シグナル f, j, k, p, q の帰属

これらのシグナルも前項と同様に強度比 (f : j + k : p + q) が 1:1:1 であることから、3 置換体の芳香環水素と帰属できる。前項で述べた芳香環水素間のスピン結合による分裂パターン (シグナル f が J 値 8.5 Hz で 2 本、シグナル j, k がそれぞれ J 値 2.4 Hz と 8.5 Hz で 4 本、シグナル p, q が J 値 2.4 Hz で 2 本) から考えて、j, k 水素から見て f 水素はオルト位に、p, q 水素はメタ位に位置することになり、この芳香環は、1,2,4 置換体と同定できる。1,2,4 置換体の HDSA には、4 位にアルキル基が結合した 4HDSA と 5 位にアルキル基が結合した 5HDSA がある。前項と同じ方法で求めた 4IPSA と 5IPSA の化学シフトの計算値と実測値を比較したところ (表 5)、5IPSA の場合、全ての水素が 0.09 ppm 以内のずれであったのに対し、4IPSA では 0.50 ppm 以上のずれが生じた。しかも、シグナル j, k および p, q は、前項で記述したアルキル基のオルト位の水素が示す規則的なパターンを示していることから、これらのシグナルは 5HDSA の水素に帰属できた。

表 5 1,2,4 置換 HDSA の芳香環水素の化学シフトの実測値と計算値の比較



水素記号	実測値	計算値		実測値と計算値の差	
		4IPSA	5IPSA	4IPSA	5IPSA
1	6.95	7.78	6.86	0.83	-0.09
2	7.30, 7.35	6.75	7.32	-0.55, -0.60	0.02, -0.03
3	7.66, 7.71	6.81	7.73	-0.85, -0.90	-0.07, -0.02

## (3) シグナル g, h, i, n, o の帰属

g+h+i と n+o の強度比が 1:1 であることから、この芳香環は 4 置換体と推定される。これらのシグナルは、J 値 2.2 Hz で 2 重線に分裂していることから、(1) 項で述べた芳香環水素間のスピン結合による分裂パターンを考慮す

ると、この 4 置換体は、スピン結合する水素がメタ位に位置する 1,2,3,5 置換であることがわかる。4 置換体の成分の一つとしてジヘキサデシルサリチル酸 (DHDSA) の存在が考えられる。1,2,3,5 置換型の DHDSA には 3 位と 5 位にアルキル基が結合した 3,5DHDSA と、4 位と 6 位にアルキル基が結合した 4,6DHDSA がある。(1) 項の方法で 3,5DHDSA と 4,6DHDSA の化学シフトを予測し実測値と比較したところ、3,5DHDSA では二つの水素が 0.1 ppm 以内で一致したのに対し、4,6DHDSA では 0.5 ppm 以上のずれが生じた。これより、これらのシグナルは 3,5DHDSA の水素に帰属できた。

## (4) シグナル a, b, c, d, s の帰属

シグナル a, b, c, d, s は、(2) 項と同様の分裂パターンを示していることから、1,2,4 置換型の HDSA であることがわかる。2 つある 1,2,4 置換型のうち、5HDSA は (2) 項で既に同定されており、しかも化学シフトが表 5 に示した 4IPSA の計算値とほぼ一致していることから、これらは 4HDSA の水素に帰属できた。

## (5) t, u, v の帰属

シグナル t+u と v の強度比が 1:1 であることと、各ピークが J 値 2.4 Hz で 2 本にスピン分裂していることから、この芳香環は、(3) 項と同様に互いにスピン結合する水素がメタ位に位置する 1,2,3,5 置換体と推定できる。さらにシグナル t, u は、アルキル基のオルト位に位置する水素特有のパターンを示すのに対し、シグナル v はこうしたパターンを示していない。このことから、アルキル基は v 水素の para 位に結合していることがわかる。これらの化学シフトに注目すると低磁場側に大きくシフトしており、電子吸引性基の隣接が予想できる。反応面から考えて最も可能性の高い置換基としてカルボキシル基が挙げられ、置換基をカルボキシル基と仮定すると、5-ヘキサデシル-4-ヒドロキシソフタル酸 (HIPA) の構造が導き出される。HIPA の芳香環水素の化学シフトを 3HDSA の化学シフトをベースにカルボキシル基の SCS (オルト位 : +0.8 ppm, メタ位 : +0.14 ppm, para 位 : +0.2 ppm)<sup>9)</sup> から予測し、実測値と比較したところ、その差は 0.1 ppm 以内とわずかであった。したがって、これらのピークを HIPA の水素と帰属した。

(1) ~ (5) の帰属結果から、今回合成したアルキルサリチル酸には 3HDSA, 4HDSA, 5HDSA, 3,5DHDSA および HIPA の 5 種類の成分が存在することがわかった。また、シグナルの強度比から、各成分の存在比率を求めた結果を表 6 に示す。

表 6 HDSA を構成する置換異性体の組成

異性体	3HDSA	4HDSA	5HDSA	3,5DHDSA	HIPA
存在量 mol%	53	5	33	8	1

### 3.2 アルキル基の詳細分析

HDSAのアルキル炭素領域の $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図6に、検出されたシグナルの化学シフトおよびDEPT法(炭素を結合するプロトン数別に分類できる)<sup>10)</sup>により決定した炭素タイプを表7に示す。3.1項の分析結果から、主成分はヘキサデセン(1-オレフィン)との反応で得られるソフト型の3および5HDSAであり、検出された主要なシグナルはこれらに由来する信号と考えられる。しかし、HDSAのような炭素鎖の長いアルキルサリチル酸の炭素の化学シフトは文献、当所保有データを検索しなかった。そこで、類似構造を持つ各種サリチル酸誘導体とフェノール誘導体のアルキル基の化学シフトを比較したところ、その差はわずか(0.4ppm以下)であり、類似構造を有するアルキルフェノール(1-オレフィンとフェノールの反応物)の化学シフトで代用できることがわかった。そこで3および5HDSAのアルキル基の帰属は、まずEI-Emaryら<sup>11)</sup>のヘキサデシルベンゼンの報告を基に、今回合成したヘキサデシルフェノールの炭素シグナルを帰属し、次にこのデータとDEPT法で得られた炭素のタイプ(表7)を基に解析を行った。その結果、スペクトル中の数字で表記したシグナルについては、図7に示すように帰属することができた。結果から主成分である3HDSAと5HDSAには、アルキル鎖上のベンゼン環の置換位置(末端から1, 2, 3…位)が異なる異性体が存在すること、およびアルキル基の末端にベンゼン環が結合した直鎖型の化合物は、存在しないことがわかった。こうしたアルキル鎖上のベンゼン環の置換位置が異なる異性体は、当然 $^1\text{H}$  NMRで明らかにされた他の置換異性体にも存在すると考えられるので、構成成分は30種以上になると推定される。また、本報告では、これらの異性体をベンゼン環がアルキル基の末端

から2番目に結合したものを2-phenyl、3番目に結合したものを3-phenylと記述した。検出されたシグナルの強度比からこれらの成分の組成を調べたところ、表8に示す割合で存在することがわかった。この結果から、3HDSAでは5HDSAに比べフェニルがアルキル鎖の内部に結合した3,4および5-phenyl体が少ないことがわかった。その理由は、3HDSAの場合アルキル化が起こる炭素のオルト位に位置する水酸基の立体障害が大きいためと考えられる。

表7 HDSAのアルキル炭素の化学シフトおよびタイプ

ピーク	$\delta$ ppm	タイプ	ピーク	$\delta$ ppm	タイプ
1	12.00	CH3	24	29.85	CH2
2	12.16	CH3	25	31.76	CH
3	14.10	CH3	26	31.92	CH2
4	14.14	CH3	27	32.03	CH2
5	14.16	CH3	28	32.09	CH2
6	14.21	CH3	29	32.17	CH2
7	14.30	CH3	30	35.26	CH2
8	20.71	CH2	31	35.52	CH2
9	20.75	CH3, CH2	32	35.79	CH2
10	22.33	CH3	33	36.59	CH2
11	22.69	CH2	34	36.73	CH2
12	22.72	CH2	35	37.00	CH2
13	22.79	CH2	36	37.01	CH2
14	22.83	CH2	37	37.02	CH
15	23.00	CH2	38	37.27	CH
16	27.28	CH2	39	38.10	CH2
17	27.34	CH2	40	38.52	CH2
18	27.61	CH2	41	39.10	CH
19	27.67	CH2	42	39.13	CH
20	27.75	CH2	43	39.27	CH2
21	27.77	CH2	44	44.98	CH
22	28.43	CH2	45	45.25	CH
23	29.53	CH2	46	47.06	CH

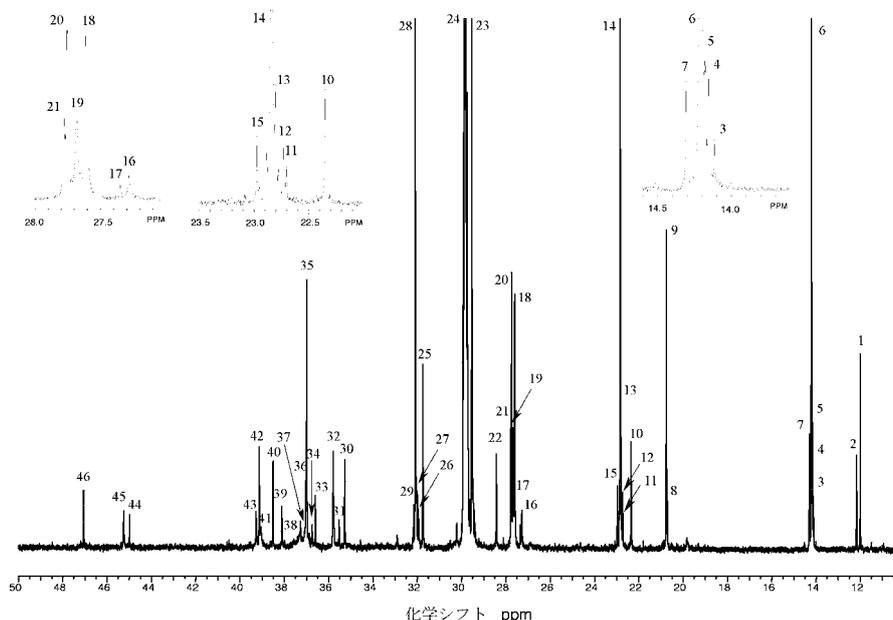
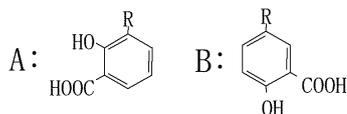
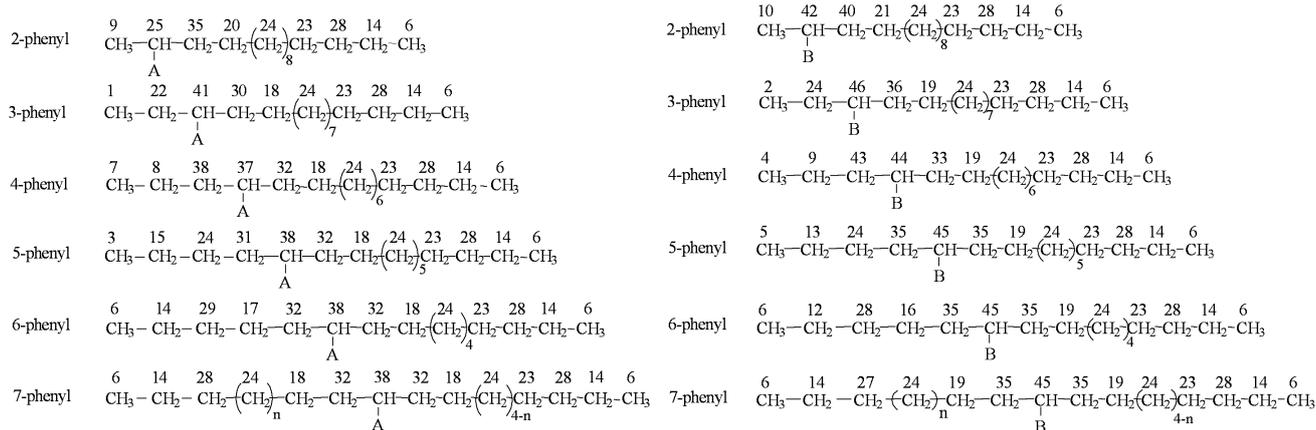


図6 HDSAのアルキル炭素の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル



炭素上の数字は表7のピークNo.

図7 HDSAのアルキル炭素のシグナルの帰属

表8 HDSAのアルキル置換異性体の割合 (mol%)

異性体	1-phenyl	2-phenyl	3-phenyl	4-phenyl	5-phenyl	6-phenyl	7-phenyl
3HDSA	0	50	20	15	5	5	5
5HDSA	0	35	25	15	10	7	8

#### 4. まとめ

今回、潤滑油の清浄剤として使用されているサリシレートのモデル化合物を合成し、NMRの各種測定法を用いて構造・組成の詳細な解析を行った。その結果、サリシレートは、芳香環に対するアルキル基の数や置換位置、カルボキシル基の数が異なる様々な構造の化合物で構成されていることを明らかにした。さらに、これらにはアルキル鎖上のベンゼン環の置換位置が異なる異性体が存在し、構成成分の数は、実に数十種類以上にものぼることをはじめて明らかにできた。

#### 5. おわりに

今回用いた解析手法により、市販エンジン油中に含まれるサリシレートを分析したところ、サリシレートにはアルキル鎖長の異なるものや、異性体の存在比率の異なるものが使用されていることがわかってきた。冒頭にも述べたように、サリシレートの性能と組成との間には密接な関係があることから、その構造や組成を詳細に把握できることは、製品の管理・高性能製品の開発の上で重要である。近年、分析装置の進歩はめざましく、これまで得られなかった情報を容易に研究者に提供してくれる。そのおかげで、今回のように多くの異性体を含む混合物で、しかも標準データが少ない未知試料でも工夫次第で構造・組成の詳細な分析も可能となりつつある。しかし分析装置がいくら進歩しても、多くの測定法の中から最適な手法を選択し、

得られる高度な情報を的確に解析するのは従来同様やはり研究者である。それ故、我々研究者も常にレベルアップを心がけ努力していきたい。

#### 6. 引用文献

- 1) 功刀俊夫, 南谷 弘, 広瀬泰則, 山田重久;自動車技術会講演要旨集 881, 9 (1988)
- 2) 上田早苗;トライボロジスト,40,11,883 (1995)
- 3) 八木下 和宏, 五十嵐 仁一, 井上 清;日本トライボロジー学会 'トライボロジー会議' 97 秋 ,1A1
- 4) 松山 陽子, 八木下 和宏, 五十嵐 仁一, 井上 清;日本トライボロジー学会 'トライボロジー会議' 97 秋 ,1A2
- 5) USP 734,598 (1955)
- 6) W.P.Aue et al., J.Chem.phys.,64,4226 (1976)
- 7) W.P.Aue et al., J.Chem.phys.64,2229 (1976)
- 8) 荒木 俊ほか;分析化学, 第2版, 東京化学同人, 1980年, p323
- 9) 竹内敬人;有機化学構造をきめる, 化学モノグラフシリーズ 31, 化学同人 1982年, p78
- 10) 荒田洋治ほか;実験化学講座(5), 第4版, 丸善1990年, p115
- 11) M.EI-Emary,L.O.Morgan,J.Am.Oil Chem.Soc., 55,593 (1978)