

危険ドラッグである亜硝酸エステル類の異性体の判別法

山岡 裕貴*, 加藤 詩乃*, 鈴木 洋介*, 樋野 千寿*, 山崎 光廣*

A method for identifying alkyl nitrites also known as designer drugs

Yuki YAMAOKA*, Shino KATO*, Yousuke SUZUKI*, Chitoshi HINO*, Mitsuhiro YAMAZAKI*

*Tokyo Customs Laboratory 2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

In Japan, six alkyl nitrites were regulated as designated substances in 2007 and yet smuggling incidents still continue. Furthermore, unregulated alkyl nitrite isomers are often imported for abuse. Therefore, in this study we measured a total of 19 alkyl nitrites that are regulated or unregulated by infra-red spectroscopy, gas chromatography and NMR. As a result, we found that the 19 alkyl nitrites could be identified by those data.

1. 緒 言

亜硝酸エステル類は、揮発した成分を経鼻摂取し、酩酊感を得る目的で乱用されており、以前は芳香剤やクリーナーと称して輸入・販売されていた。この乱用による健康被害が生じたことから、平成 19 年に亜硝酸イソブチルを含む 6 種類の亜硝酸エステルが、指定薬物として規制された。しかし、最盛期に比べ減少はしたものの、規制後も依然密輸入は続いている。さらに、密輸入品の中には、規制された 6 種類以外の亜硝酸エステル類も確認されている。

亜硝酸エステル類の分析には、一般的にガスクロマトグラフィー質量分析法及び赤外分光法が有効である。しかし、亜硝酸エステル類の定性分析を行う際に、必要な標準データが無い場合や、測定結果が類似しており判別が困難な場合、さらに亜硝酸エステルと共存するアルコールや異性体の影響によりデータの解釈が困難となる場合等がある。

亜硝酸エステル類の分析方法については、過去に当関や東京都健康安全センターで研究^{1), 2)}が行われているものの、従来の赤外分光法の測定方法では共存成分を含むスペクトルになってしまう点や核磁気共鳴分光法による炭素の測定にベンゼン- d_6 を用いているため、分析職員の健康安全上好ましくないといった問題点がある。また、これまで当関では、不正薬物の分析に汎用的に使用されている微極性カラムを用いて、亜硝酸エステル類のガスクロマトグラフィー質量分析を行っていたが、この手法では、亜硝酸エステルの異性体同士及び亜硝酸エステルと共存するアルコールとの分離が不十分なことがある。

そこで本研究では、指定薬物として規制されている亜硝酸エステル 2 種及び非規制の亜硝酸エステル 12 種を新たに合成し、保有するその他の亜硝酸エステル類と併せて、ガスクロマトグラフィー質量分析法、赤外分光法及び核磁気共鳴分光法の各種標準データの収集と測定データの解析を行った。

また、高極性カラムを用いて、これらの亜硝酸エステル類の測定を行い、異なるカラムによる結果を比較した。さらに、赤外分光法の測定においては、共存するアルコールが多く含まれる鑑定試料を分析す

る場合もあるため、亜硝酸エステルと共存するアルコールの混合物について、液体試料の測定に広く使われる KBr プレート法及び ATR 法に加え、ガスセルを用いた測定法を試みた。ガスセルは、一般的に、気体試料の赤外吸収スペクトルの測定に用いられるものであるが、亜硝酸エステルの揮発性が高いことに着目し、ガスセルが応用できないか検討し、各測定法の結果を比較した。ガスクロマトグラフィー質量分析法、赤外分光法及び核磁気共鳴分光法の測定結果の解析から、総合的に亜硝酸エステル類の異性体の判別を行えるか検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 標準試料

亜硝酸 *n*-ブチル (>95.0%, 東京化成)
亜硝酸イソブチル (>95.0%, 東京化成)
亜硝酸 3 級ブチル (>90.0%, 東京化成)
亜硝酸 *n*-ペンチル (当関合成)
亜硝酸イソペンチル (一級, 和光純薬)

2.1.2 試薬

2.1.2.1 合成用試薬

亜硝酸ナトリウム (特級, 和光純薬)
96%硫酸 (精密分析用, 純正化学)
炭酸水素ナトリウム (特級, 和光純薬)
塩化ナトリウム (特級, 関東化学)
無水硫酸ナトリウム (一級, 純正化学)

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

2.1.2.2 合成用アルコール

- 1-プロパノール (特級, 関東化学)
- 2-プロパノール (一級, 純正化学)
- 2-ブタノール (>99.0%, 東京化成)
- 2-メチル-1-ブタノール (特級, 和光純薬)
- 2-ペンタノール (>98.0%, 東京化成)
- 2, 2-ジメチルプロパノール (>98.0%, 東京化成)
- シクロペンタノール (>99.0%, 東京化成)
- 1-ヘキサノール (特級, 和光純薬)
- 2-ヘキサノール (>98.0%, 東京化成)
- 3-メチル-1-ペンタノール (>99.0%, 東京化成)
- 3, 3-ジメチルブタノール (>95.0%, 東京化成)
- 4-メチル-1-ペンタノール (>99.0%, 東京化成)
- シクロヘキサノール (特級, 和光純薬)
- 1-ヘプタノール (98.0%, 東京化成)

2.1.2.3 NMR 用溶媒

重クロロホルム-d (99.8%(0.05vol%TMS 含有), 和光純薬)

2.1.3 分析依頼試料

亜硝酸エステル混合物 (亜硝酸 n-ペンチル及び亜硝酸 2-メチル-1-ブチル)

2.2 測定装置

2.2.1 赤外分光法

装置 : Nicolet6700 (Nicolet 現 Thermofisher Scientific)

分析方法 : 1 回反射水平全反射吸収測定法 (以下「ATR 法」という。)

KBr プレート法

ガスセル法

ATR 法 : 試料台に試料を 1 滴滴下し, 揮発を抑えるためのプレパラートを被せ測定した。

KBr プレート法 : 試料 1 滴を 2 枚の KBr プレートで挟み測定した。

ガスセル法 : 密閉したガスセル内に試料を 1 滴滴下し測定した。

積算回数 : 32 回

クリスタル : ダイヤモンド (ATR 法)

入射角 : 45° (ATR 法)

反射回数 : 1 回 (ATR 法)

2.2.2 ガスクロマトグラフィー質量分析法

装置 : 7890(GC)/5977(MS) (Agilent)

キャピラリーカラム :

①DB5-MS 30m×0.25mmI.D., 0.25μm(Agilent)

②DB-WAX 30m×0.25mmI.D., 0.25μm(Agilent)

以下, ①, ②とも同条件

カラム温度 : 40°C (1 min)→(20°C /min)→200°C (1 min)

キャリアガス : ヘリウム (流量 1.2 mL/min)

注入口温度 : 200°C

注入量 : 0.1 μL

注入法 : スプリット法 (スプリット比 600:1)

インターフェース温度 : 200°C

イオン化法 : 電子イオン化法 (EI 法)

イオン化電圧 : 70 eV

測定質量範囲 : m/z 20-550

2.2.3 核磁気共鳴分光法

装置 : ECZ400(JEOL)

溶媒 : 重クロロホルム

積算回数 : 1024 回

2.3 実験

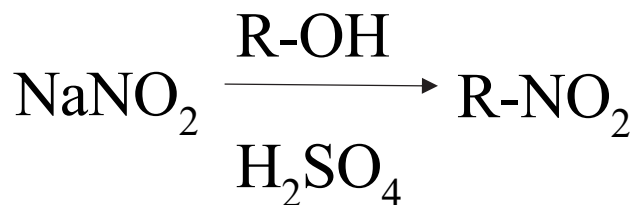
2.3.1 検討対象とした亜硝酸エステル類

本研究では, Fig.1 に示す炭素数 3 から 7 の亜硝酸エステル類 19 種類を用いた。

2.3.2 亜硝酸エステル類の合成

亜硝酸エステル類の合成経路を Scheme1 に示す。当関が保有しない指定薬物である亜硝酸エステル 2 種類及び非該当の類似化合物 12 種類の計 14 種類を W.A.Noyes の方法³⁾⁴⁾を参考にして, 次のとおり合成した。

- ①亜硝酸ナトリウム 55mmol を水 15mL に氷上で溶解する。
- ②攪拌しながら 48%硫酸と 2.1.2.2 に示す合成用アルコール 50mmol の混合溶液を滴下する。
- ③氷上で静置後, 上層を分取し飽和食塩水で 2 回洗浄する。
- ④無水硫酸ナトリウムで脱水する。



Scheme 1 Synthesis of alkyl nitrites

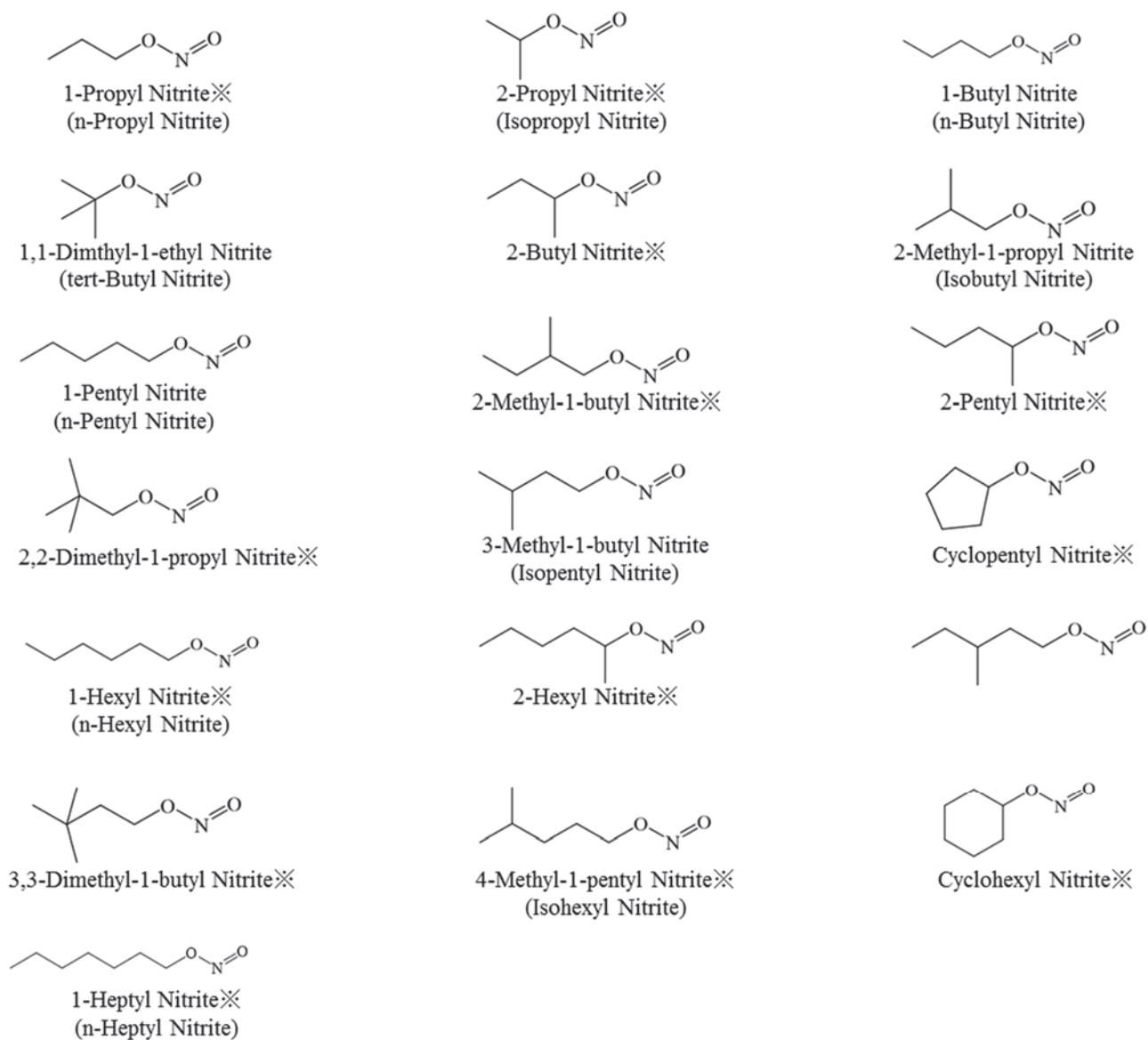


Fig1 Chemical structures of alkyl nitrites (※ means synthesized).

2.3.3 赤外分光法による測定

2.3.3.1 亜硝酸エステルとアルコール混合物の測定法による比較

亜硝酸イソブチルと 2-メチル-1-プロパノール (イソブタノール) を 1:1 の比率で混合した溶液を ATR 法, KBr プレート法及びガスセル法により測定し, 結果を比較した。

2.3.3.2 ガスセル法による標準試料及び合成物の測定

標準試料及び各種合成物をガスセル法にて赤外吸収スペクトルを測定した。

2.3.4 ガスクロマトグラフィー質量分析法による標準試料, 合成物及び原料アルコールの測定

標準試料, 各種合成物及び各種原料アルコール (1, 1-ジメチル-1-エタノール, 2, 2-ジメチル-1-プロパノール及びシクロヘキサノールを

除く) をそのまま試験液とし, それぞれ 2 種類のキャピラリーカラムで測定し, 保持時間を比較した。

室温で固体の 1, 1-ジメチル-1-エタノール, 2, 2-ジメチル-1-プロパノール及びシクロヘキサノールはメタノールに溶解したものを試験液とし, 同様の測定を行った。

2.3.5 核磁気共鳴分光法による測定

2.3.5.1 標準試料及び合成物の ^{13}C -NMR 測定

標準試料及び各種合成物の重クロロホルム溶液の ^{13}C -NMR を測定し, 化学シフト値を比較した。

2.3.5.2 分析依頼試料の ^{13}C -NMR 測定結果と標準データとの比較

分析依頼試料の重クロロホルム溶液の ^{13}C -NMR を測定し, 標準データとの比較を行い異性体の識別が可能か検討した。

3. 結果及び考察

3.1 赤外吸収スペクトル

3.1.1 測定法の比較

2.3.3.1の結果をFig.2に示す。ATR法及びKBrプレート法では亜硝酸イソブチル由来の吸収以外に、 3330cm^{-1} 及び 1043cm^{-1} 付近にイソブタノール由来の強い吸収が認められた。特に、 1500cm^{-1} から 400cm^{-1} の指紋領域ではイソブタノール由来の吸収が亜硝酸イソブチルの吸収に重なり、亜硝酸エステルの同定が難しくなっている。一方、ガスセル法では標準の亜硝酸イソブチルと比べ、イソブタノール由来の 1043cm^{-1} のピーク強度が少し強くなったものの、ATR法やKBrプレート法に比べ明らかにイソブタノールの影響が少なく、亜硝酸イソブチルの同定が容易であった。この結果から、ガスセル法は、液体のまま測定するATR法及びKBrプレート法に比べ、共存するアルコールの影響を抑えて亜硝酸エステルの吸収を確認するのに適した方法と考えられる。加えて、ガスセル法は、気体や揮発性溶液のガスセルへの封入及び排気をドラフトチャンバー内で行えるため、測定者が、機器測定中に亜硝酸エステル蒸気に暴露されることが少ない。そのため、分析職員の健康安全面においても優れた手法といえる。

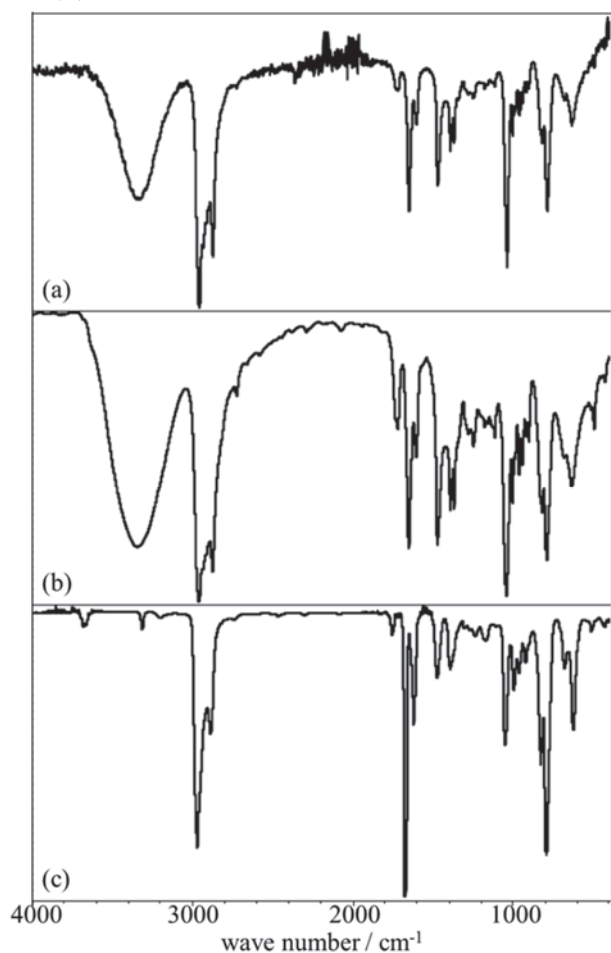
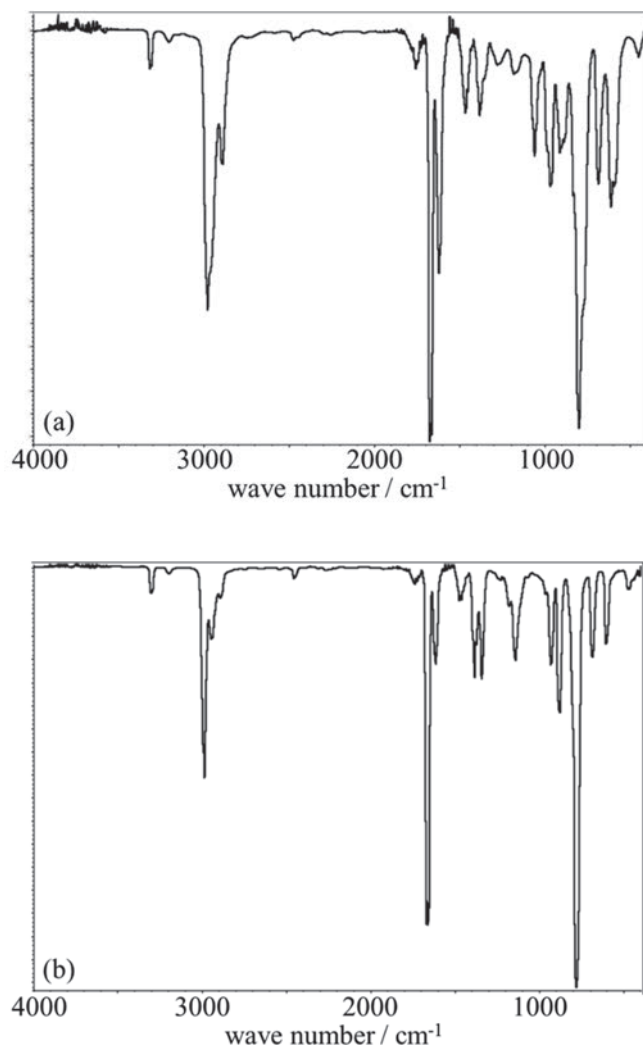
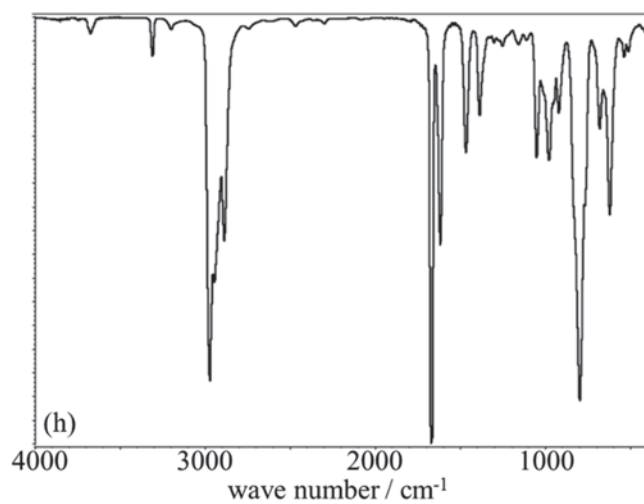
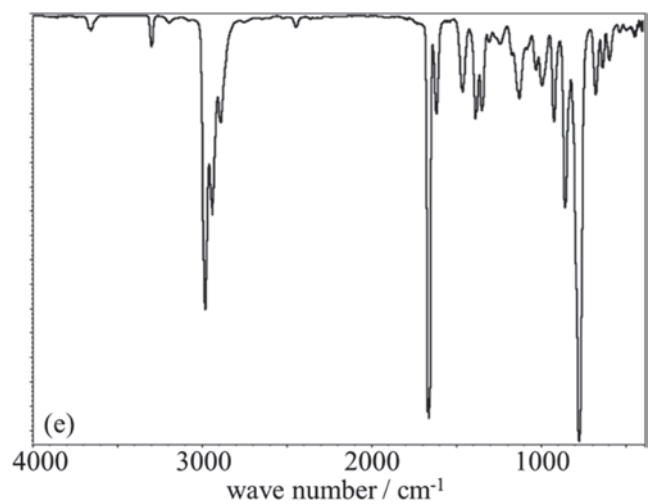
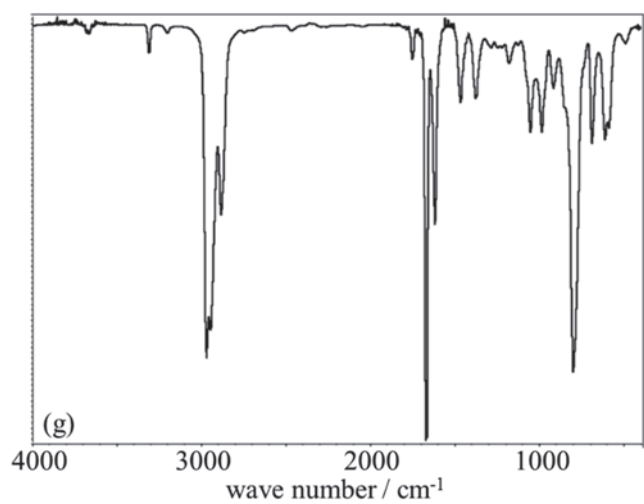
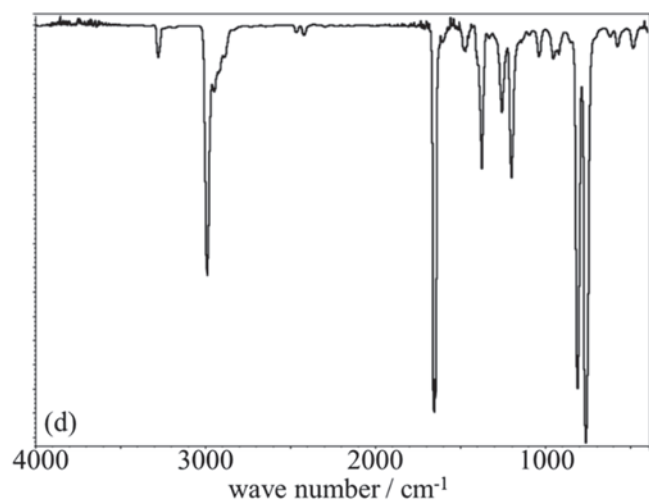
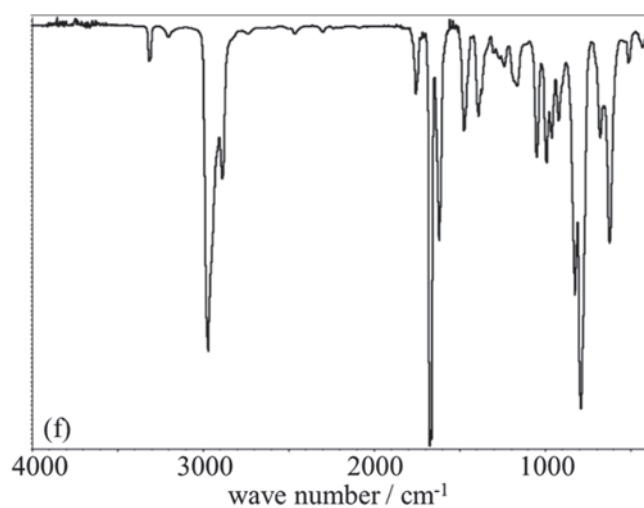
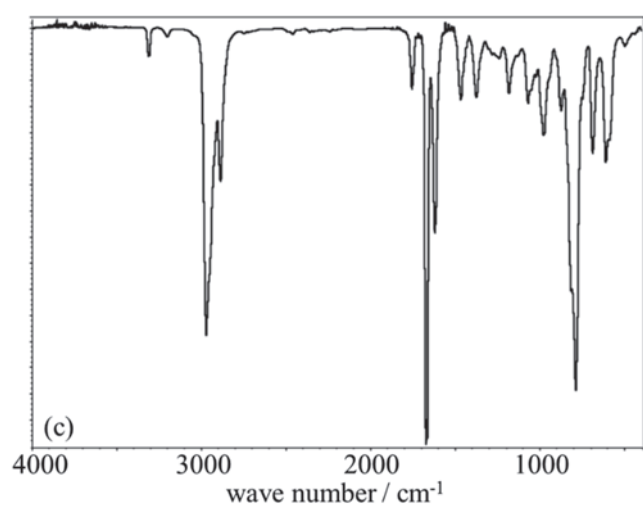


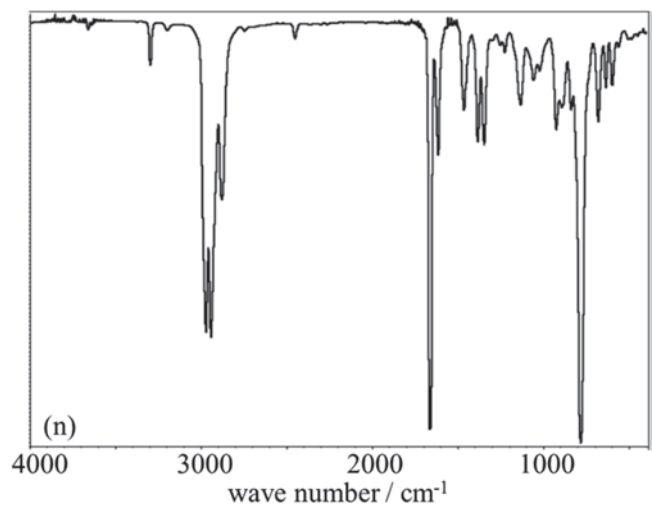
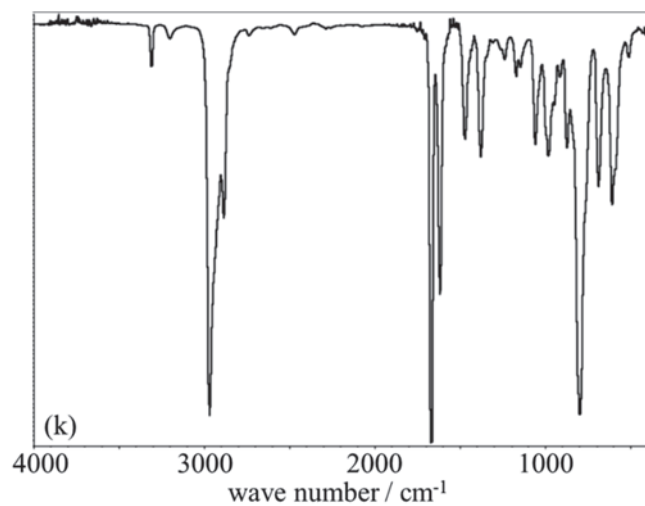
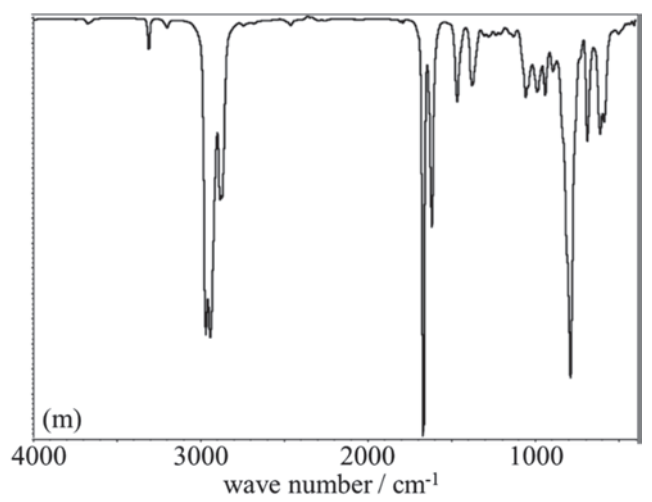
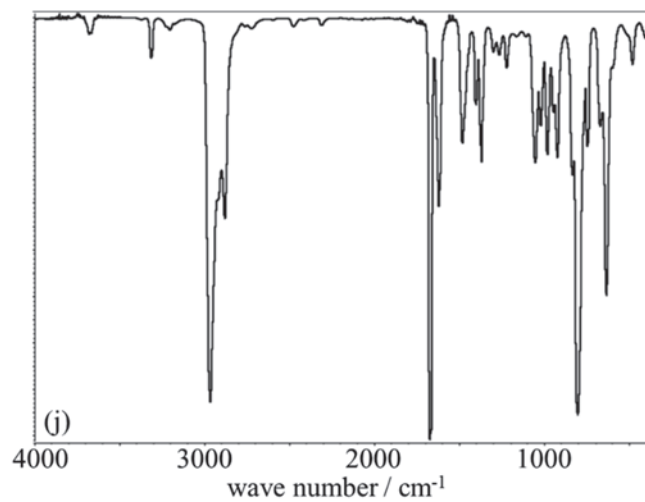
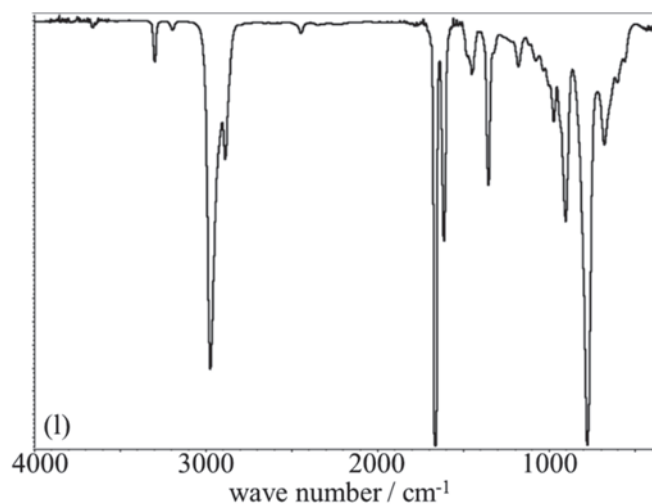
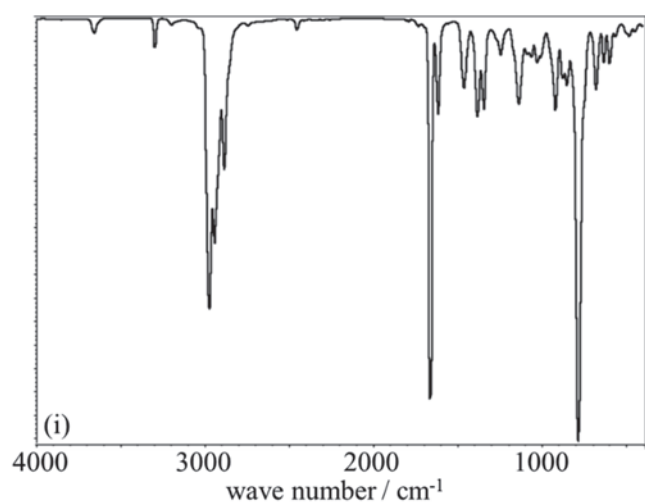
Fig. 2 IR spectra of isobutyl nitrite and isobutanol mixture.
(isobutyl nitrite : isobutanol = 1 : 1)
(a) ATR method; (b) KBr plate method; (c) Gas cell method

3.1.2 ガスセル法による分析結果

2.3.3.2の結果をFig.3に示す。亜硝酸n-ペンチルと亜硝酸イソペンチル及び亜硝酸n-ヘキシルと亜硝酸イソヘキシルの計2つの組み合わせで類似する結果が得られたが 1200cm^{-1} から 800cm^{-1} の領域に違いがあるため識別が可能であった。その他各化合物間で指紋領域に相違が見られたので、単一の亜硝酸エステルならば識別できることがわかった。







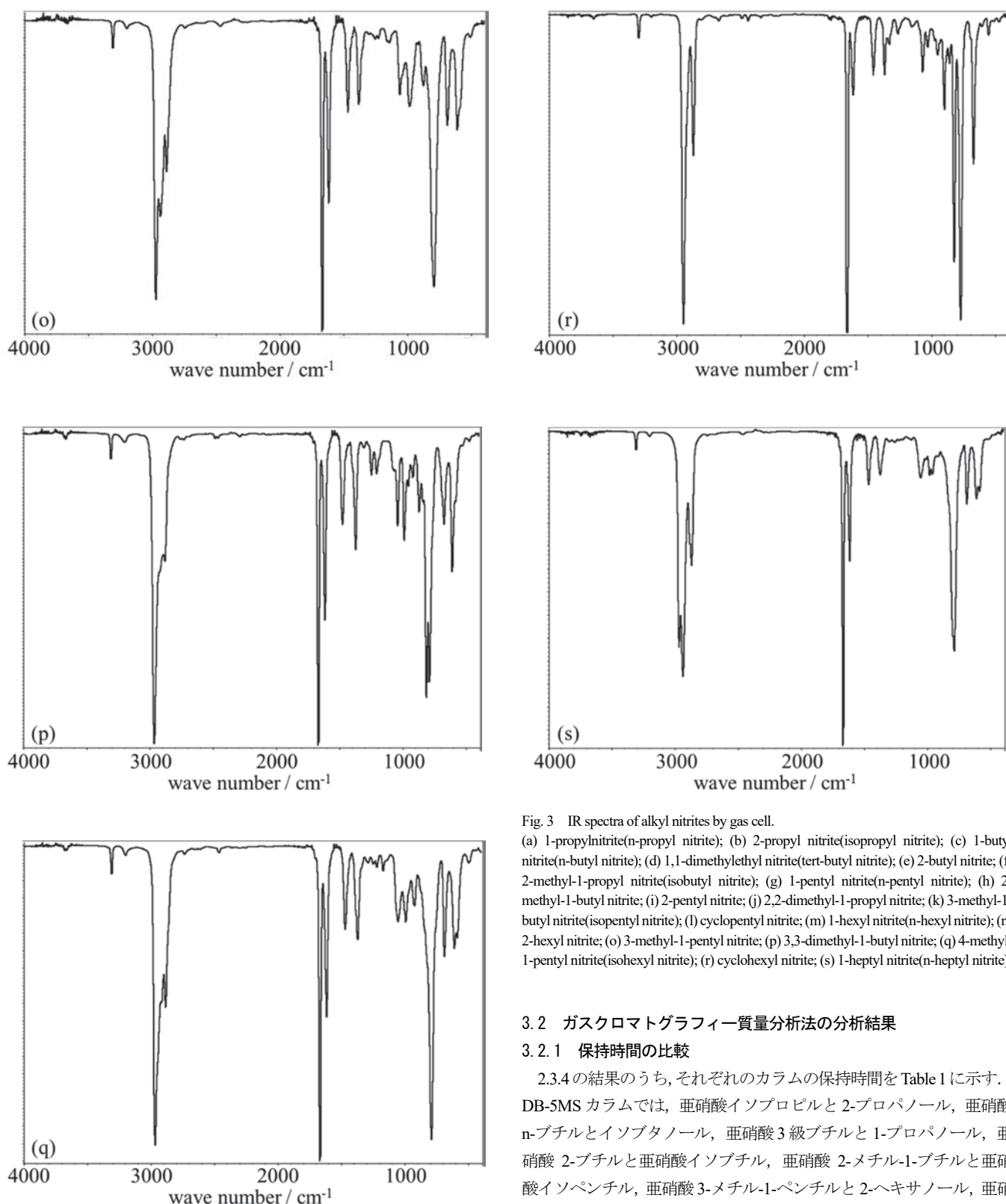


Fig. 3 IR spectra of alkyl nitrites by gas cell.

(a) 1-propylnitrite(n-propyl nitrite); (b) 2-propyl nitrite(isopropyl nitrite); (c) 1-butyl nitrite(n-butyl nitrite); (d) 1,1-dimethylethyl nitrite(tert-butyl nitrite); (e) 2-butyl nitrite; (f) 2-methyl-1-propyl nitrite(isobutyl nitrite); (g) 1-pentyl nitrite(n-pentyl nitrite); (h) 2-methyl-1-butyl nitrite; (i) 2-pentyl nitrite; (j) 2,2-dimethyl-1-propyl nitrite; (k) 3-methyl-1-butyl nitrite(isopentyl nitrite); (l) cyclopentyl nitrite; (m) 1-hexyl nitrite(n-hexyl nitrite); (n) 2-hexyl nitrite; (o) 3-methyl-1-pentyl nitrite; (p) 3,3-dimethyl-1-butyl nitrite; (q) 4-methyl-1-pentyl nitrite(isohexyl nitrite); (r) cyclohexyl nitrite; (s) 1-heptyl nitrite(n-heptyl nitrite)

3.2 ガスクロマトグラフィー質量分析法の分析結果

3.2.1 保持時間の比較

2.3.4の結果のうち、それぞれのカラムの保持時間を Table 1 に示す。DB-5MS カラムでは、亜硝酸イソプロピルと 2-プロパノール、亜硝酸 n-ブチルとイソブタノール、亜硝酸 3 級ブチルと 1-プロパノール、亜硝酸 2-ブチルと亜硝酸イソブチル、亜硝酸 2-メチル-1-ブチルと亜硝酸イソペンチル、亜硝酸 3-メチル-1-ペンチルと 2-ヘキサノール、亜硝酸 3-メチル-1-ペンチルと 3, 3-ジメチル-1-ブタノール及び亜硝酸シクロヘキシルと 1-ヘキサノールの計 8 つの組み合わせで保持時間が近接しており、保持時間による区別は出来ないことがわかった。

DB-WAX カラムでは、亜硝酸 3 級ブチルと亜硝酸イソブチル、亜硝酸 2-メチル-1-ブチルと亜硝酸イソペンチル及び 2-メチル-1-ブタノールとイソペンタノールの計 3 つの組み合わせで保持時間が近接し、保

保持時間による区別は出来ないことがわかった。

好に分離する傾向があり，亜硝酸エステルの分析に適したカラムと考えられる。

また，各試料及び原料アルコールの保持時間を比較すると，DB-WAX カラムは DB-5MS に比べ亜硝酸エステルと原料アルコールを良

Table1 Retention time of alkyl nitrites and material alcohols by DB-5MS and DB-WAX

	Retention Time (min)	
	DB-5MS	DB-WAX
1-Propyl Nitrite(n-Propyl Nitrite)	1.62	1.57
2-Propyl Nitrite(Isopropyl Nitrite)	1.53	1.50
1-Butyl Nitrite(n-Butyl Nitrite)	2.03	1.83
1,1-Dimethylethyl Nitrite(tert-Butyl Nitrite)	1.74	1.64
2-Butyl Nitrite	1.84	1.68
2-Methyl-1-propyl Nitrite(Isobutyl Nitrite)	1.84	1.65
1-Pentyl Nitrite(n-Pentyl Nitrite)	2.75	2.30
2-Methyl-1-butyl Nitrite	2.49	2.03
2-Pentyl Nitrite	2.39	1.98
2,2-Dimethyl-1-propyl Nitrite	2.05	1.70
3-Methyl-1-butyl Nitrite(Isopentyl Nitrite)	2.47	2.05
Cyclopentyl Nitrite	3.07	2.89
1-Hexyl Nitrite(n-Hexyl Nitrite)	3.65	2.97
2-Hexyl Nitrite	3.21	2.51
3-Methyl-1-pentyl Nitrite	3.39	2.70
3,3-Dimethyl-1-butyl Nitrite	2.93	2.26
4-Methyl-1-pentyl Nitrite(Isohexyl Nitrite)	3.34	2.67
Cyclohexyl Nitrite	4.04	3.70
1-Heptyl Nitrite(n-Heptyl Nitrite)	4.58	3.76
1-Propanol	1.72	3.38
2-Propanol	1.54	2.58
1-Butanol	2.26	4.22
1,1-Dimethylethanol(tert-Butanol)	1.62	2.41
2-Butanol	1.90	3.28
2-Methyl-1-propanol(Isobutanol)	2.04	3.80
1-Pentanol	3.10	5.05
2-Methyl-1-butanol	2.86	4.71
2-Pentanol	2.53	4.03
2,2-Dimethyl-1-propanol	2.31	3.92
3-Methyl-1-butanol(Isopentanol)	2.81	4.72
Cyclopentanol	3.27	5.46
1-Hexanol	4.04	5.80
2-Hexanol	3.40	4.83
3-Methyl-1-pentanol	3.83	5.62
3,3-Dimethyl-1-butanol	3.37	5.12
4-Methyl-1-pentanol(Isohexanol)	3.74	5.53
Cyclohexanol	4.21	6.19
1-Heptanol	4.96	6.52

3.2.2 質量スペクトルの比較

2.3.4 の結果のうち、質量スペクトルの代表的なフラグメントを Table 2 に示す。亜硝酸 n-ペンチルと亜硝酸イソペンチル並びに亜硝酸 n-ヘキシルと亜硝酸イソヘキシルの計 2 つの組み合わせで質量スペクトルが類似しており区別が難しいことがわかった。しかし、これらの組み合わせでは、それぞれ保持時間が異なることから、各標準品と保持時間の比較を行うことで区別可能である。

また、亜硝酸エステル類は、水分により容易に加水分解し、対応する炭素骨格を持つアルコールを生じるため、分解物や残留原料のアルコールが共存する場合が多い。そのため、共存するアルコールの種類も対応する亜硝酸エステルの種類を推測する上で重要な情報となる。その他の亜硝酸エステルについては、質量スペクトルによる区別が可能とわかった。

Table2 Mass fragmentation of alkyl nitrites and material alcohols

Mass Fragmentation (m/z)									
1-Propyl Nitrite(n-Propyl Nitrite)	27	(38)	29	(72)	30	(68)	43	(37)	60 (100)
2-Propyl Nitrite(Isopropyl Nitrite)	29	(10)	30	(50)	41	(16)	43	(100)	74 (33)
1-Butyl Nitrite(n-Butyl Nitrite)	27	(44)	30	(47)	41	(100)	43	(87)	60 (92)
1,1-Dimethylethyl Nitrite(tert-Butyl Nitrite)	30	(90)	41	(36)	43	(100)	57	(98)	88 (98)
2-Butyl Nitrite	29	(59)	30	(70)	43	(91)	57	(100)	74 (78)
2-Methyl-1-propyl Nitrite(Isobutyl Nitrite)	27	(26)	30	(25)	41	(75)	43	(100)	57 (30)
1-Pentyl Nitrite(n-Pentyl Nitrite)	29	(66)	30	(31)	41	(100)	57	(56)	60 (62)
2-Methyl-1-butyl Nitrite	29	(50)	30	(19)	41	(79)	57	(100)	71 (22)
2-Pentyl Nitrite	30	(30)	41	(44)	43	(100)	71	(51)	74 (54)
2,2-Dimethyl-1-propyl Nitrite	29	(25)	41	(60)	43	(30)	57	(100)	71 (32)
3-Methyl-1-butyl Nitrite(Isopentyl Nitrite)	29	(50)	41	(100)	43	(38)	57	(63)	60 (57)
Cyclopentyl Nitrite	29	(72)	39	(30)	41	(100)	57	(31)	69 (58)
1-Hexyl Nitrite(n-Hexyl Nitrite)	29	(21)	41	(38)	43	(100)	55	(28)	60 (29)
2-Hexyl Nitrite	41	(97)	43	(100)	57	(73)	74	(91)	85 (84)
3-Methyl-1-pentyl Nitrite	29	(24)	41	(41)	43	(100)	55	(36)	60 (27)
3,3-Dimethyl-1-butyl Nitrite	41	(66)	43	(100)	56	(51)	57	(82)	86 (54)
4-Methyl-1-pentyl Nitrite(Isohexyl Nitrite)	30	(15)	41	(38)	43	(100)	55	(22)	60 (27)
Cyclohexyl Nitrite	41	(38)	43	(40)	55	(100)	81	(36)	83 (35)
1-Heptyl Nitrite(n-Heptyl Nitrite)	41	(43)	43	(100)	55	(33)	57	(40)	60 (25)
1-Propanol	29	(17)	31	(100)	42	(22)	59	(34)	60 (20)
2-Propanol	29	(7)	39	(7)	41	(8)	43	(21)	45 (100)
1-Butanol	31	(36)	41	(53)	42	(22)	43	(41)	56 (100)
1,1-Dimethylethanol(tert-Butanol)	31	(14)	41	(15)	43	(11)	57	(10)	59 (100)
2-Butanol	31	(11)	41	(14)	43	(14)	45	(100)	59 (35)
2-Methyl-1-propanol(Isobutanol)	31	(37)	39	(31)	41	(77)	42	(60)	43 (100)
1-Pentanol	31	(33)	41	(63)	42	(81)	55	(100)	70 (81)
2-Methyl-1-butanol	29	(30)	41	(72)	56	(93)	57	(100)	70 (60)
2-Pentanol	43	(21)	44	(9)	45	(100)	55	(32)	73 (19)
2,2-Dimethyl-1-propanol	41	(42)	55	(35)	56	(39)	57	(100)	73 (24)
3-Methyl-1-butanol(Isopentanol)	41	(54)	42	(50)	43	(43)	55	(100)	70 (86)
Cyclopentanol	39	(11)	41	(11)	44	(19)	57	(100)	58 (13)
1-Hexanol	41	(37)	43	(40)	55	(54)	56	(100)	69 (43)
2-Hexanol	41	(17)	43	(15)	45	(100)	69	(35)	87 (15)
3-Methyl-1-pentanol	41	(50)	43	(37)	55	(66)	56	(100)	69 (93)
3,3-Dimethyl-1-butanol	39	(16)	41	(60)	56	(43)	57	(100)	69 (100)
4-Methyl-1-pentanol(Isohexanol)	41	(47)	42	(25)	43	(33)	56	(100)	69 (60)
Cyclohexanol	41	(18)	44	(20)	57	(100)	67	(31)	82 (63)
1-Heptanol	41	(48)	55	(59)	56	(68)	69	(54)	70 (100)

3.3 ¹³C-NMR の分析結果

3.3.1 標準試料及び合成物の測定結果

2.3.5.1 の結果を Table 3 に示す。各化合物間のスペクトルが異なるため容易に判別できることが分かった。特に、赤外吸収スペクトルや質量スペクトルが類似する化合物同士でもスペクトルの違いが顕著であるため、類似する化合物の判別に適している。なお、亜硝酸エステル類の化学シフト値が若干前後することがあるが、これは共存するアルコールのためと考えられる。

3.3.2 亜硝酸エステル混合物である輸入品と標準データとの比較

2 種類の亜硝酸エステル混合物である輸入品と亜硝酸 n-ペンチル、

亜硝酸 2-メチル-1-ブチル及び亜硝酸イソペンチルの ¹³C-NMR の測定結果を Fig. 4 に示す。標準データとの比較から、輸入品は亜硝酸 n-ペンチルと亜硝酸 2-メチル-1-ブチルの混合物であり、類似物の亜硝酸イソペンチルが混ざっていないことがわかった。

このように、亜硝酸エステル混合物は、¹³C-NMR スペクトルを測定することにより、類似する構造の異性体同士の混合物においてもそれぞれの異性体の識別が可能と考える。¹³C-NMR スペクトルは ¹H-NMR スペクトルに比べ感度が弱いが、ピーク幅が狭くピーク同士を区別しやすいため混合物の同定に適している。

Table3 ^{13}C -NMR data of alkyl nitrites

	Chemical Shifts (ppm)									
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-2-Me	C-3-Me	C-4-Me
1-Propyl Nitrite	70.0	22.4	10.3							
2-Propyl Nitrite(Isopropyl nitrite)	73.0	22.2								
1-Butyl Nitrite(n-Butyl nitrite)	68.1	31.0	19.0	13.6						
1,1-Dimethylethyl Nitrite(tert-Butyl nitrite)	82.5	29.0								
2-Butyl Nitrite	20.2	77.9	29.0	9.7						
2-Methyl-1-propyl Nitrite(Isobutyl nitrite)	74.6	28.3	19.1							
1-Pentyl Nitrite(n-Pentyl nitrite)	68.4	28.6	28.0	22.2	13.8					
2-Methyl-1-butyl Nitrite	73.1	34.7	26.0	11.1				16.4		
2-Pentyl Nitrite	20.7	76.4	38.2	18.6	13.7					
2,2-Dimethyl-1-propyl Nitrite	78.2	31.9	26.5							
3-Methyl-1-butyl Nitrite(Isopentyl Nitrite)	66.8	37.6	24.9	22.3						
Cyclopentyl Nitrite	81.4	32.7	23.8							
1-Hexyl Nitrite(n-Hexyl Nitrite)	68.5	31.3	28.9	25.5	22.5	13.9				
2-Hexyl Nitrite	20.7	76.8	35.8	27.5	22.4	13.9				
3-Methyl-1-pentyl Nitrite	66.8	35.4	31.1	29.6	11.2				19.1	
3,3-Dimethyl-1-butyl Nitrite	65.7	42.0	29.8	29.5						
4-Methyl-1-pentyl Nitrite(Isohexyl Nitrite)	68.7	34.9	26.9	27.7	22.4					
Cyclohexyl Nitrite	78.1	32.2	25.1	23.8						
1-Heptyl Nitrite(n-Heptyl Nitrite)	68.4	31.6	29.0	28.8	25.8	22.5	14.0			

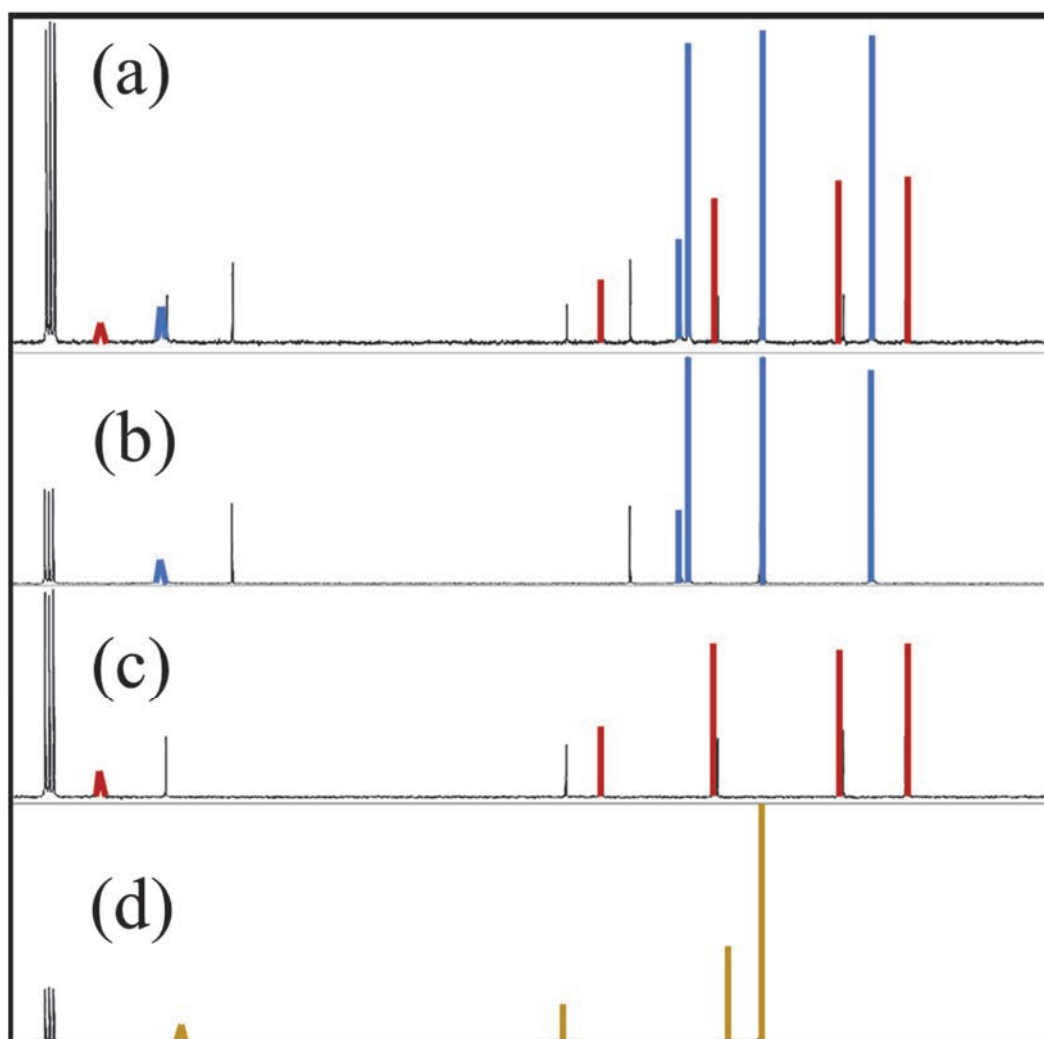


Fig.4 A comparison of ^{13}C -NMR data (imported goods and standard alkyl nitrites)
 (a) imported goods; (b) n-pentyl nitrite; (c) 2-methyl-1-butyl nitrite; (d) isopentyl nitrite

4. 要 約

本研究では、指定薬物である亜硝酸エステル 6 種及び未規制の亜硝酸エステル 13 種について、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法及び核磁気共鳴分光法の測定を行った。その結果、ガスセルを用いて測定した赤外吸収スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルは、それぞれに特徴的なスペクトルを示すが、質量スペクトルは、一部の亜硝酸エステル同士が類似し、判別が難しいことがわかった。また、赤外分光法の測定方法については、一般的

に、気体試料の測定に用いるガスセルを用いることで、共存するアルコールの影響を抑えて亜硝酸エステルの吸収を確認することができた。

以上のことから、試料が単一の亜硝酸エステルであれば、赤外吸収スペクトルとガスクロマトグラフィー質量分析法の結果のみから判別可能であるが、複数の亜硝酸エステルからなる混合物の場合は、ガスクロマトグラフィー質量分析法の結果に加えて ^{13}C -NMR スペクトルから得られる情報が、判別のために有効であった。

文 献

- 1) 榎本康敬, 宇田川晃, 熊澤勉, 倉嶋直樹, 山崎光廣 : 関税中央分析所報, **48**, 37 (2008)
- 2) 鈴木仁, 高橋美佐子, 瀬戸隆子, 長嶋真知子, 奥本千代美, 安田一郎 : Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P. H., **57**, 115-120 (2006)
- 3) W.A.Noyes : Organic Syntheses, Coll. Vol2, 108(1943)
- 4) W.A.Noyes : ibid., Vol16, 7(1936)