

ピペラジン系麻薬及びその類似化合物の鑑定分析法

宇田川 晃*, 長沼 宏美*, 倉嶋 直樹**, 山崎 光廣**, 熊澤 勉*

Analysis for Identification of Piperazine-like Compounds

Akira UDAGAWA *, Hiromi NAGANUMA *, Naoki KURASHIMA **

Mitsuhiro YAMAZAKI ** and Tsutomu KUMAZAWA *

*Narita Airport Customs Laboratory

1-1 Aza Furugome, Furugome, Narita, Chiba 282-8603 Japan

**Tokyo Customs Laboratory

2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

The piperazine-like compounds become narcotics according to their structure. Therefore, the piperazine-like compounds controlled as the narcotics by the Narcotics and Psychotropics Control Law and their analogues are requested to be identified. Qualitative analyses of two kinds of piperazine-like narcotics and their analogues were carried out by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and high-performance liquid chromatography (HPLC). As a result, it was shown that two kinds of piperazine-like narcotics and their analogues were able to be identified by effectively conducting GC-MS, IR, NMR and HPLC in several different combinations.

1. 緒 言

麻薬及び向精神薬取締法により規制されているピペラジン系麻薬である3CPP (1-(3-クロロフェニル)ピペラジン) 及びTFMPP (1-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピペラジン) は、置換基の位置が異なる構造異性体が存在し、これらは麻薬に該当しない。

3CPPの構造異性体である4CPP (1-(4-クロロフェニル)ピペラジン) の塩素をフッ素で置換した構造を有する4FPP (1-(4-フルオロフェニル)ピペラジン) は、穏やかな幻覚・陶酔作用を有しているが、法規制されておらず、乱用の目的で輸入されることがある。

したがって、ピペラジン系麻薬の鑑定分析では、構造異性体間での識別や類似化合物との識別をする必要がある。

そこで、本研究においては、これらのピペラジン系麻薬及びその類似化合物について、標準的分析データを収集するとともに、麻薬に該当するか否かの判別のための分析条件を検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

1- (2-フルオロフェニル) ピペラジン (和光純薬)

- 1- (3-フルオロフェニル) ピペラジン (和光純薬)
- 1- (4-フルオロフェニル) ピペラジン二塩酸塩 (和光純薬)
- 1- (2-クロロフェニル) ピペラジン (東京化成)
- 1- (3-クロロフェニル) ピペラジン (東京化成)
- 1- (4-クロロフェニル) ピペラジン (東京化成)
- 1- (2-トリフルオロメチルフェニル) ピペラジン (和光純薬)
- 1- (3-トリフルオロメチルフェニル) ピペラジン (東京化成)
- 1- (4-トリフルオロメチルフェニル) ピペラジン (東京化成)

2. 2 分析装置及び条件

2. 2. 1 フーリエ変換赤外分光光度計 (IR)

装置 : Nicolet 6700 (Nicolet)

測定条件 : ATR 法 (Diamond)

2. 2. 2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

装置 : 6890GC/5973MS (Agilent)

カラム : DB-5MS 30m×0.25mmI.D.×0.25µm (Agilent)

インターフェース温度 : 320℃

イオン化法 : 電子イオン化法 (EI)

注入口温度 : 300℃

オープン温度 : 100℃(2 min)→20℃/min→320℃(8min)

スプリット比 : 50:1

* 東京税関成田航空貨物出張所 (分析室) 〒282-8603 千葉県成田市古込字古込 1-1

** 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-56

2. 2. 3 核磁気共鳴装置 (NMR)

装置 : MERCURY-300 (VARIAN)

測定核種 : ^1H

溶媒 : 重水

2. 2. 4 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

装置 : 1200 (Agilent)

カラム : ZORBAX Extend-C18 150mm×4.6mmI.D.
(Agilent)

カラム温度 : 40℃

移動相 : 水/エタノール/ピロリジン=667/333/0.5

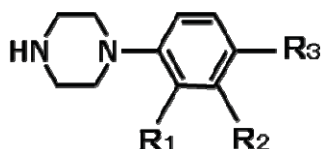
流速 : 1.0mL/min

検出器 : フォトダイオードアレイ検出器 (210nm)

2. 3 実験

2. 3. 1 ピペラジン系麻薬及び類似化合物の分析¹⁾

IR、NMR 及び HPLC 分析については、ピペラジン系麻薬及びその類似化合物 (Fig.1) を塩酸塩とした後、測定を行った。GC-MS 分析については、試料をそのまま溶媒に溶解して測定を行った。



No.	Compounds	Abbr.	R ₁	R ₂	R ₃
①	1-(2-fluorophenyl)piperazine	2FPP	F	H	H
②	1-(3-fluorophenyl)piperazine	3FPP	H	F	H
③	1-(4-fluorophenyl)piperazine	4FPP	H	H	F
④	1-(2-chlorophenyl)piperazine	2CPP	Cl	H	H
⑤	1-(3-chlorophenyl)piperazine	3CPP	H	Cl	H
⑥	1-(4-chlorophenyl)piperazine	4CPP	H	H	Cl
⑦	1-(2-trifluoromethylphenyl)piperazine	2TFMPP	CF ₃	H	H
⑧	1-(3-trifluoromethylphenyl)piperazine	TFMPP	H	CF ₃	H
⑨	1-(4-trifluoromethylphenyl)piperazine	4TFMPP	H	H	CF ₃

Fig.1 Chemical structures of piperazine-like compounds

2. 3. 2 HPLC 移動相条件の検討

水/エタノール/ピロリジン系混合溶媒の混合比率を変えて、ピペラジン系麻薬及びその類似化合物の分離条件を検討した。

3. 結果及び考察

3. 1 マススペクトルの比較

GC-MS 分析により得られたピペラジン系麻薬及び類似化合物の EI マススペクトルを Fig.2 に示す。異なる種類のピペラジン系化合物間のスペクトルは異なっており、識別が可能であるが、構造異性体間のマススペクトルには相違が見られないため、これらの識別が困難であった。

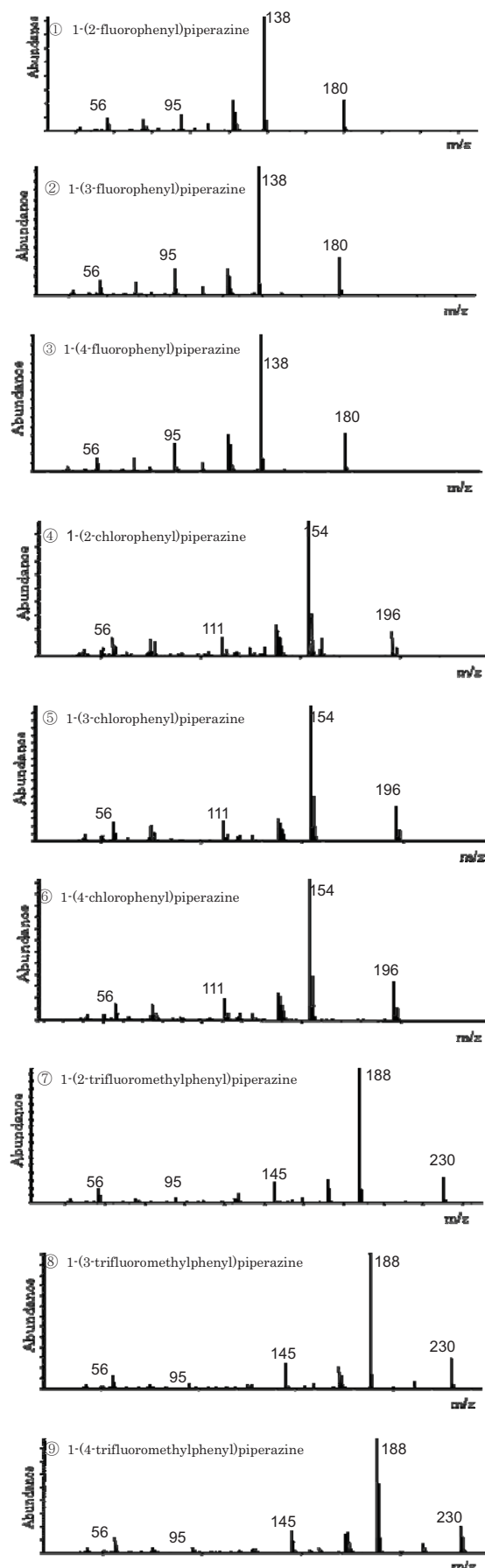


Fig.2 EI-MS spectra of piperazine-like compounds

3. 2 IR スペクトルの比較

ピペラジン系化合物の IR スペクトルを Fig.3～11 に示す。いずれの化合物間でも指紋領域に相違が見られた。

3. 3 NMR スペクトルの比較

ピペラジン系化合物の ^1H -NMR スペクトルを Fig.12～20 に示す。いずれの化合物間でもシグナルパターンに明らかな相違が見られた。

3. 4 HPLC による比較

移動相の混合比率を変化させたところ、水/エタノール/ピロリジン=667/333/0.5 の分離条件で、Fig.21 に示すように 9 種類の化合物全てを分離することができた。

3. 5 鑑定分析法

今回測定したピペラジン系化合物の場合、IR 及び NMR 分析で、全ての試料のスペクトルが異なっていた。したがって、化学的に単一の試料ならば、GC-MS 分析に加え IR 又は NMR 分析を行えば全ての試料が同定可能である。しかし、混合物の場合、IR 又は NMR 分析による構造異性体の識別は困難であることから、HPLC 分析を用いるのが適切である。以上のように、GC-MS、IR、NMR

及び HPLC 分析を複合的に活用することにより、ピペラジン系麻薬及びその類似化合物を識別できることが確認された。

4. 要 約

麻薬及び向精神薬取締法で規制されている 2 種類のピペラジン系麻薬、これらの構造異性体及びこれらに類似する化学構造を有するピペラジン系化合物について、GC-MS、IR、NMR 及び HPLC の標準データを取得し、これらの分析データを比較することにより、ピペラジン系麻薬及びその類似化合物の識別が可能か否かを検討した。

その結果、GC-MS ではこれらの化合物の構造異性体間のマスペクトルに相違が見られないため、各々の識別が困難であったが、IR スペクトル及び NMR スペクトルは、それぞれの化合物に特徴的なスペクトルを示すため、単一成分であればこれらの識別が可能であった。また、HPLC によりそれぞれの化合物が分離できたことから、複数の成分を含む混合物であっても、構造異性体の識別が可能となった。

これら GC-MS、IR、NMR 及び HPLC 分析を複合的に活用することにより、ピペラジン系麻薬及びその類似化合物を識別できることが確認された。

文 献

- 1) Hiroyuki Inoue, Yuko T.Iwata, Tatsuyuki Kanamori, Hajime Miyaguchi, Kenji Tsujikawa, Kenji Kuwayama, Hiroe Tsutsumi, Munehiro Katagi, Hitoshi Tsuchihashi, Tohru Kishi: 鑑識科学, 9(2), 165 (2004)

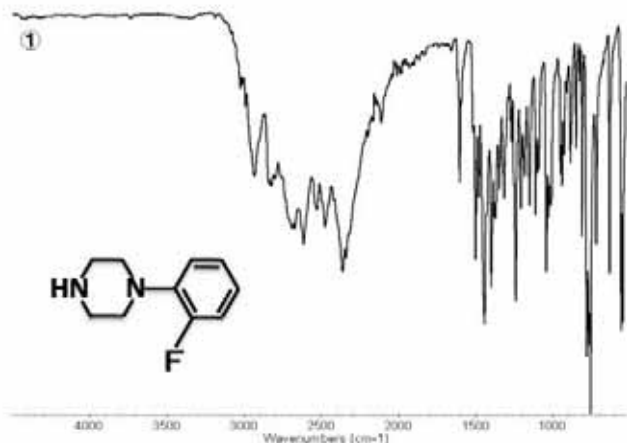


Fig.3 IR spectrum of piperazine-like compounds

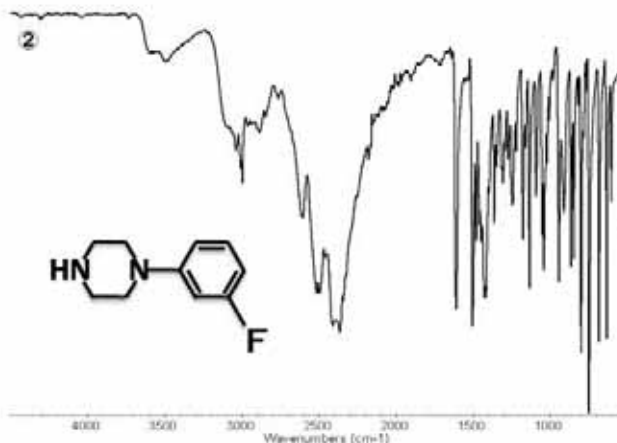


Fig.4 IR spectrum of piperazine-like compounds

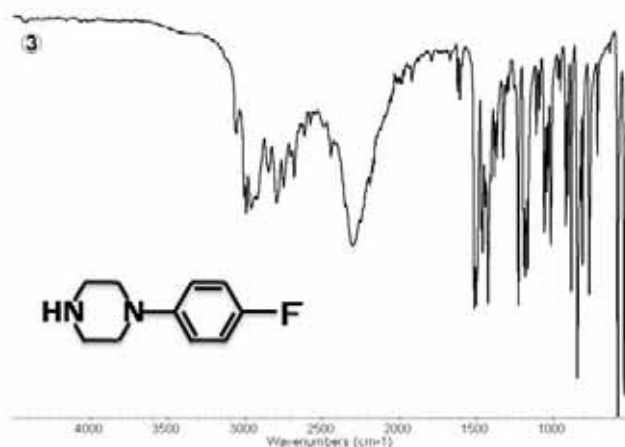


Fig.5 IR spectrum of piperazine-like compounds

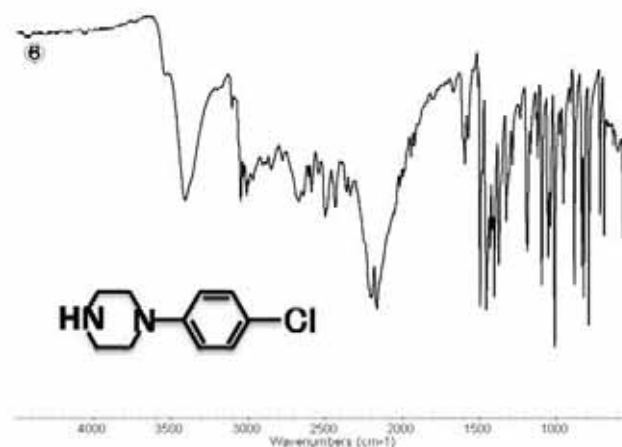


Fig.8 IR spectrum of piperazine-like compounds

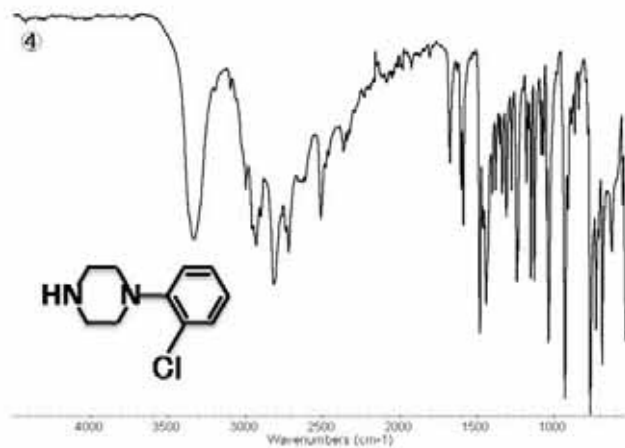


Fig.6 IR spectrum of piperazine-like compounds

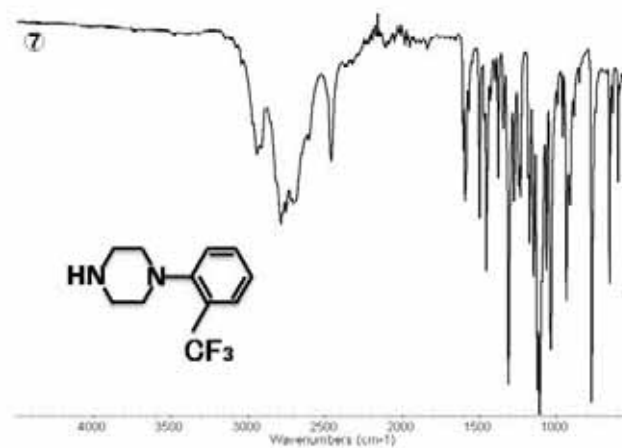


Fig.9 IR spectrum of piperazine-like compounds

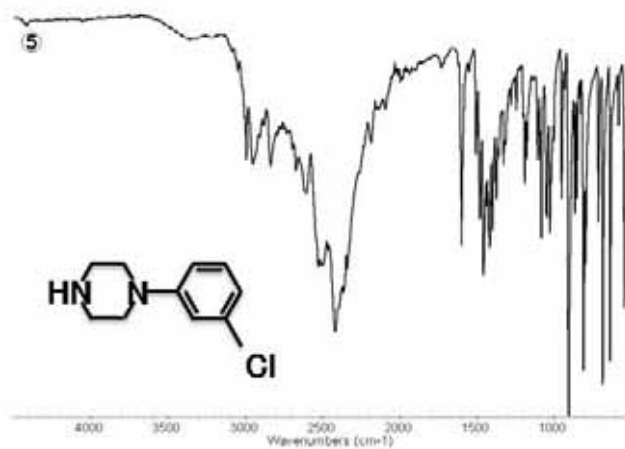


Fig.7 IR spectrum of piperazine-like compounds

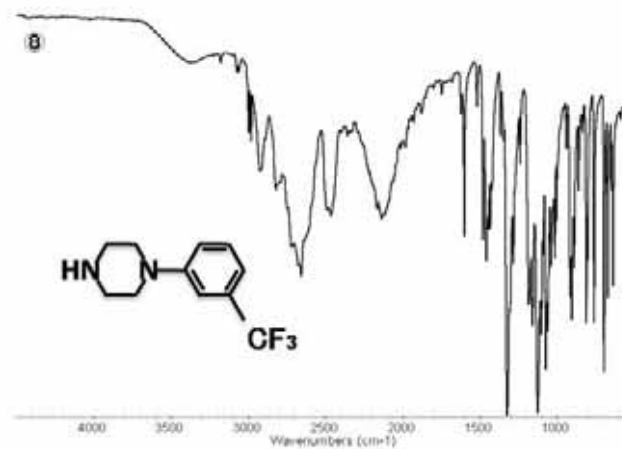


Fig.10 IR spectrum of piperazine-like compounds

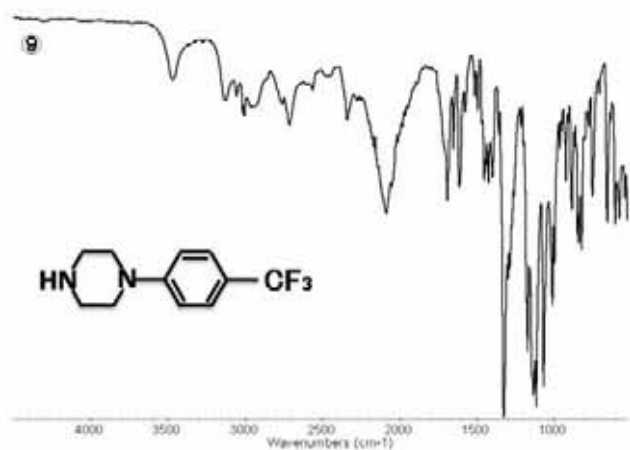


Fig.11 IR spectrum of piperazine-like compounds

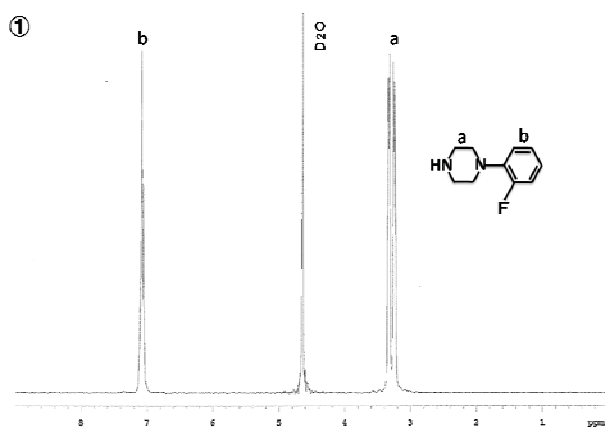


Fig.12 ¹H-NMR spectrum of piperazine-like compounds

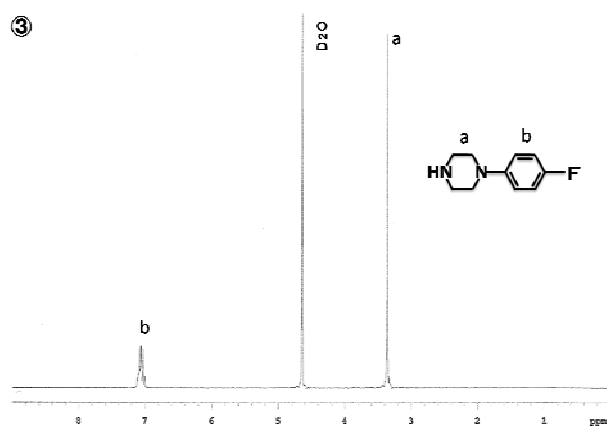


Fig.14 ¹H-NMR spectrum of piperazine-like compounds

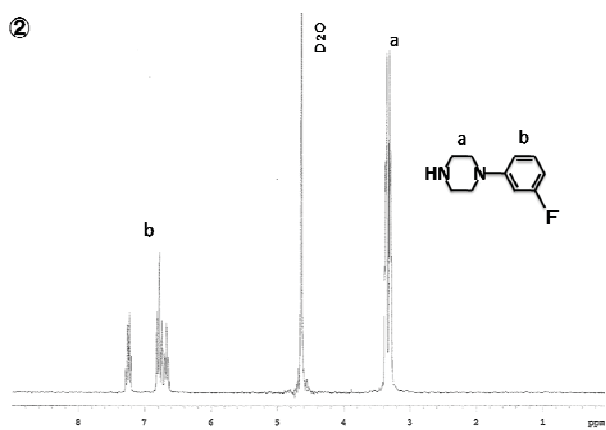


Fig.13 ¹H-NMR spectrum of piperazine-like compounds

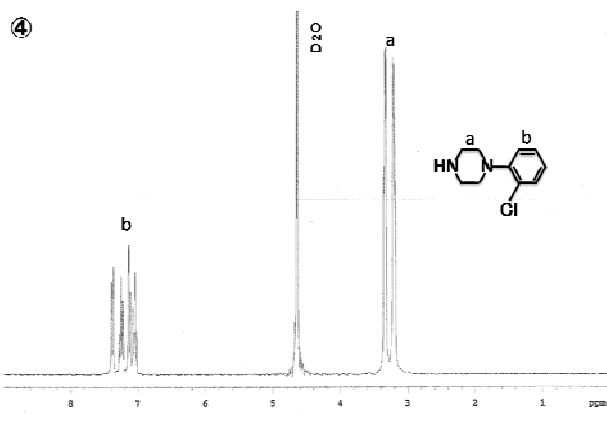


Fig.15 ¹H-NMR spectrum of piperazine-like compounds

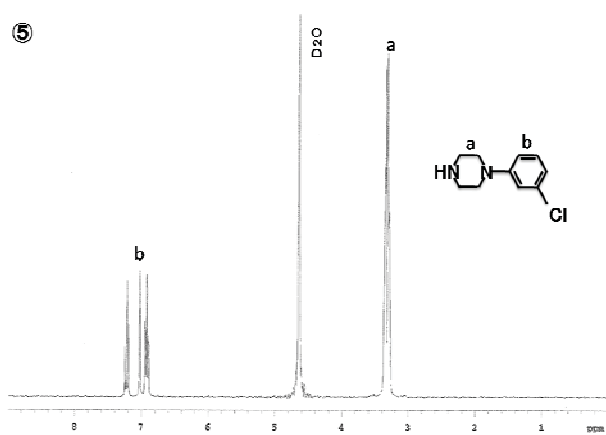
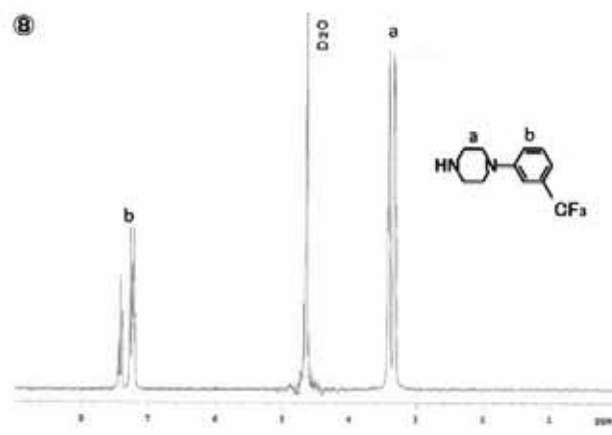
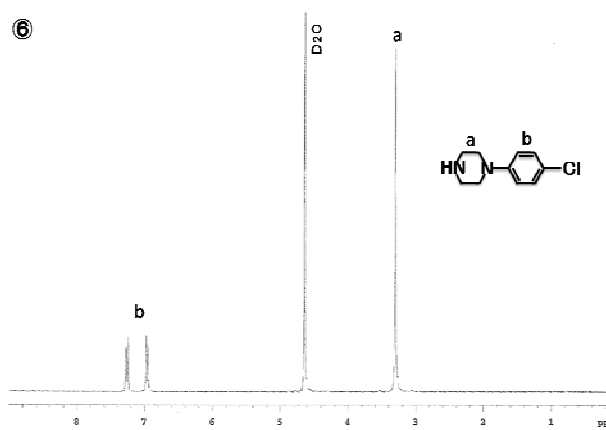
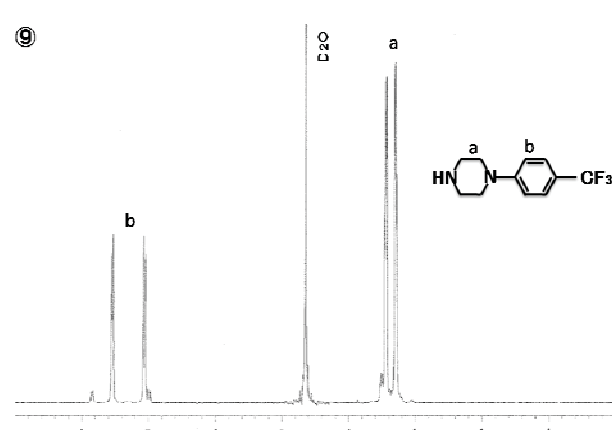
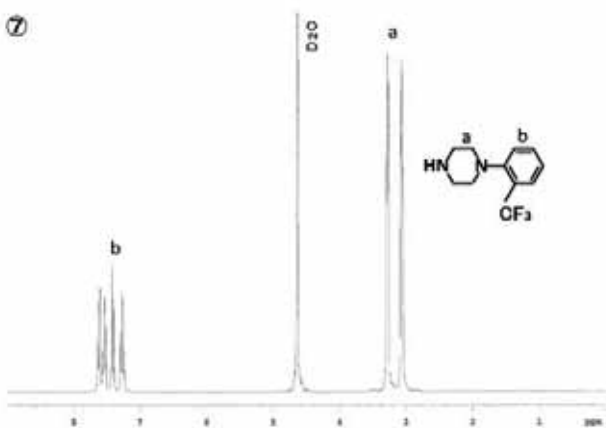
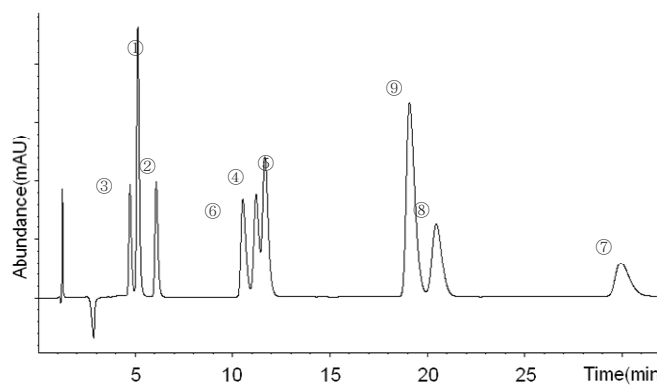
Fig.16 ^1H -NMR spectrum of piperazine-like compoundsFig.19 ^1H -NMR spectrum of piperazine-like compoundsFig.17 ^1H -NMR spectrum of piperazine-like compoundsFig.20 ^1H -NMR spectrum of piperazine-like compoundsFig.18 ^1H -NMR spectrum of piperazine-like compounds

Fig.21 HPLC chromatogram of piperazine-like compounds