

УДК 543.544.51+343.977

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОФИЛИ БЕТА-КЕТОАМФЕТАМИНОВ. II. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ, ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ИК- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

*И.М. Фицев, О.В. Власова, И.Х. Ризванов, Н.А. Фицева,
Г.К. Будников, В.В. Гладырев, О.А. Степущенко*

Аннотация

С использованием методов тонкослойной и газовой хроматографии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии показана возможность идентификации ряда β -карбонилфенетиламинов – потенциальных психоактивных веществ «бета-кето дизайна» в объектах криминалистической экспертизы.

Ключевые слова: бета-кетоамфетамины, наркотики, тонкослойная хроматография, газовая хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия.

Введение

Ранее нами было показано [1], что для решения актуальной проблемы, связанной надежной с идентификацией β -карбонилфенетиламинов, получивших название бета-кетоамфетаминов [2–5], удобно использовать хромато-масс-спектрометрию с различными способами ионизации. Вместе с тем, как показывает экспертная практика, в малобюджетных лабораториях судебной экспертизы зачастую отсутствует хромато-масс-спектрометрия, а наиболее используемыми являются тонкослойная (ТСХ) и газовая хроматография (ГХ), а также инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия. В связи с этим цель настоящей работы состояла в разработке способов идентификации ряда β -карбонилфенетиламинов с использованием методов ТСХ, ГХ, ИК- и УФ-спектроскопии. Объектами исследования в настоящей работе были следующие соединения: 4-метилметкатинон (I), 3-фторметкатинон (II), метилон (бк-МДМА, III), бутилон (бк-МБДБ, IV), 3,4-метилendioксипировалерон (МДПВ, V).

1. Экспериментальная часть

Аппаратура. Использовали газовый хроматограф «Кристалл-2000 М» (ЗАО «СКБ Хроматэк», Россия) оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Применяли кварцевую капиллярную колонку длиной 50 м и диаметром 0.2 мм с нанесенной метилсиликоновой фазой типа DB-1 (J&W Scientific, США) (толщина пленки фазы 0.33 мкм). Условия газохроматографического разделения: температура инжектора 250 °С, температура пламенно-ионизационного детектора 280 °С, температура колонки изменяется по программе от 100 °С до 170 °С со скоростью 10 °С/мин и от 170 °С до 270 °С со скоростью 15 °С/мин,

газ-носитель – азот (ос.ч.). Инжекцию осуществляли микрошприцем Perkin Elmer 1 μ l (Perkin Elmer, США), объем инжектируемой пробы 1 мкл, пробу вводили в режиме с делением потока 1 : 40. Все определения выполняли в трех повторностях. Регистрацию хроматографических пиков на хроматограммах и обработку хроматографической информации проводили с использованием прикладной программы сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик. Вер.1.5» (ЗАО «СКБ Хроматэк», Россия).

Для исследований методом ТСХ использовали пластины Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ (ЗАО «Сорбполимер», Россия). Хроматографирование проводили в стандартных стеклянных камерах, а хроматографические зоны детектировали при длине волны УФ-осветителя 254 нм (фирма Camag, Швейцария).

ИК-спектры соединений **I–V** регистрировали в таблетках из бромиды калия на ИК-Фурье спектрометре System 2000 FT-IR («Perkin-Elmer», США) в режиме пропускания. Условия записи ИК-спектров: усиление – 1, разрешение – 4 см^{-1} , число сканирований – 32, спектральный интервал – 4000–400 см^{-1} .

УФ-спектры метанольных растворов соединений **I**, **II**, **IV** и **V** регистрировали на спектрофотометре Lambda EZ 210 («Perkin-Elmer», США) в диапазоне 200–400 нм, в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при скорости сканирования 100 нм/мин.

Реагенты. Использовали ТФА, метанол, хлороформ марки «для хроматографии», стандартную смесь *n*-алканов по ASTM D2887 (Sigma-Aldrich Inc., США), 25%-ный раствор аммиака «ч.д.а», бидистиллированную воду. β -карбонилфенетиламины **I–V** были исследованы в рамках производства криминалистических экспертиз.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование методами ТСХ и качественных химических реакций. Метанольные растворы соединений **I–V** в химической форме оснований наносили на линию старта пластины и хроматографировали восходящим методом. При исследовании соединений **I–V** методом ТСХ в различных системах растворителей было установлено, что их наилучшее хроматографическое разделение достигается в неполярной системе растворителей гексан – хлороформ – триэтиламин (в объемном соотношении 23 : 2 : 2). Применение полярных систем растворителей, в том числе рекомендованных для исследования амфетамина и его производных, не позволяет надежно идентифицировать соединения **I–V** по величине коэффициентов их хроматографической подвижности. Визуализацию хроматографических зон детектируемых соединений **I–V** проводили по гашению люминесценции при облучении УФ-светом (254 нм) с последующим проявлением хроматографических зон реактивами, приведенными в табл. 1, или раствором нингидрина в ацетоне.

При обработке хроматограмм 0.5%-ным раствором нингидрина в ацетоне (качественная реакция на аминный азот) зоны всех исследуемых соединений окрашивались в розово-фиолетовый цвет.

Табл. 1

Значения коэффициентов хроматографической подвижности (R_f) соединений I–V на пластинах Sorbfil (ПТСХ-П-А-УФ) и окраска хроматографических зон различными реактивами после элюирования в системе гексан – хлороформ – триэтиламин (23 : 2 : 2)

Определяемое соединение	Коэффициент хроматографической подвижности (R_f)	Цвет хроматографической зоны после обработки реактивом			
		Марки	Манделина	Фреде	Либермана
4-метилметкатинон	0.30	–	желто-коричневый	–	коричневый
3-фторметкатинон	0.35	бледно-коричневый	желто-коричневый	–	–
бк-МБДБ	0.32	желтый	–	желто-коричневый	зеленовато-коричневый
бк-МДМА	0.18	желтый	–	желто-коричневый	зеленовато-коричневый
МДПВ	0.88	желтый	желто-зеленый	желто-коричневый	зеленовато-коричневый

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, метод ТСХ с использованием различных реактивов для визуализации хроматографических зон детектируемых соединений в сочетании с результатами, полученными на стадии предварительного исследования с помощью качественных химических реакций, например с применением реактивов:

– Мекке (интенсивный желтый цвет в присутствии метилendioксизамещенных гомологов катинона, переходящий в оранжевый, а затем в коричневый и отсутствие окраски для катинонов, не содержащих метилendioкси-группировку [6]);

– Саймона (окраска не образуется в присутствии 4-метилметкатинона и 3-фторметкатинона, а в присутствии бк-МДМА и бк-МБДБ появляется бледно-голубая окраска, МДПВ – бледно-оливковая [7]);

– Чень-Као (бледно-голубая окраска в присутствии 4-метилметкатинона и МДПВ, переход окраски из голубой в серую, затем в бледно-зеленую, далее в светло-коричневую в присутствии 3-фторметкатинона [8,9]) позволяет очертить круг объектов для дальнейшего экспертного исследования с применением инструментальных методов анализа.

Исследование методом ГХ. Для идентификации β -карбонилфенетиламинов I–V методом ГХ в отсутствие масс-селективного детектора были рассчитаны их индексы удерживания [10], а также индексы удерживания трифторацетилных (ТФА) производных соответствующих β -карбонилфенетиламинов, приведенные в табл. 2.

Для количественного ГХ определения соединений I и V находили абсолютные массовые коэффициенты ПИД. Установлено, что зависимости площади хроматографических пиков от концентрации соединений I и V характеризуются следующими уравнениями:

Табл. 2

Индексы удерживания соединений I–V и их ТФА-производных

Определяемое соединение	Индекс удерживания основания	Индекс удерживания ТФА-производного
3-фторизометкатинон	1193	1299
3-фторметкатинон	1208	1410
4-метилметкатинон	1458	1770
бк-МДМА	1701	1791
бк-МБДБ	1782	1893
МДПВ	2163	–

Табл. 3

Результаты оценки правильности ГХ-определения 4-метилметкатинона и МДПВ способом «введено-найдено» ($n = 3$, $P = 0.95$)

Определяемое соединение	Введено, мг	Найдено в ГХ-ПИД, $(\bar{x} \pm \delta\bar{x})$, мг	$S^2 \cdot 10^{-2}$	S	$S_{\bar{x}}$	S_r
4-метилметкатинон	2.50	2.49 ± 0.02	0.023	0.015	0.009	0.006
	1.20	1.22 ± 0.02	0.014	0.012	0.007	0.010
	0.60	0.62 ± 0.02	0.017	0.013	0.008	0.021
МДПВ	1.00	1.03 ± 0.02	0.027	0.017	0.010	0.020
	0.50	0.50 ± 0.01	0.008	0.009	0.005	0.020
	0.20	0.21 ± 0.02	0.012	0.011	0.006	0.052

1) $S_{\text{пика, мВ}} = (-8.7 \pm 6.40) + (119.4 \pm 5.0) \cdot CI$, где CI – концентрация 4-метилметкатинона (мг/мл) в пересчете на вещество в форме основания (при $n = 10$, $r = 0.997$, предел обнаружения 4-метилметкатинона, вычисленный по 3S-критерию, составляет 0.05 мг/мл);

2) $S_{\text{пика, мВ}} = (-67.4 \pm 9.7) + (607.3 \pm 2.9) \cdot CV$, где CV – концентрация МДПВ (мг/мл) в пересчете на вещество в форме основания (при $n = 10$, $r = 0.996$, предел обнаружения МДПВ, вычисленный по 3S-критерию, составляет 0.02 мг/мл).

Полученные градуировочные зависимости могут быть использованы при необходимости для количественного определения концентраций соединений I и V. При этом относительные стандартные отклонения, рассчитанные по методике [11], находятся в пределах относительной ошибки метода ГХ (10–12%) и не превышают 5.2% (отн.) при определении различных концентраций соединений I и V способом «введено-найдено» (табл. 3).

Исследования методами ИК- и УФ-спектроскопии. Изучена возможность идентификации β -карбонилфенетиламинов по их ИК- и УФ-спектрам. Для соединений I, II (рис. 1, а, б), III и V (рис. 2, а, б) были зарегистрированы ИК-спектры. В ИК-спектрах соединений I–III, V в диапазоне 2700–2940 см^{-1} присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний алифатических C–H-связей. N–C-валентные колебания проявляются в ИК-спектрах соединений I–III в виде одной полосы поглощения, а в ИК-спектре соединения V – в виде двух полос. Полосы поглощения, характерные для C=C-ароматических

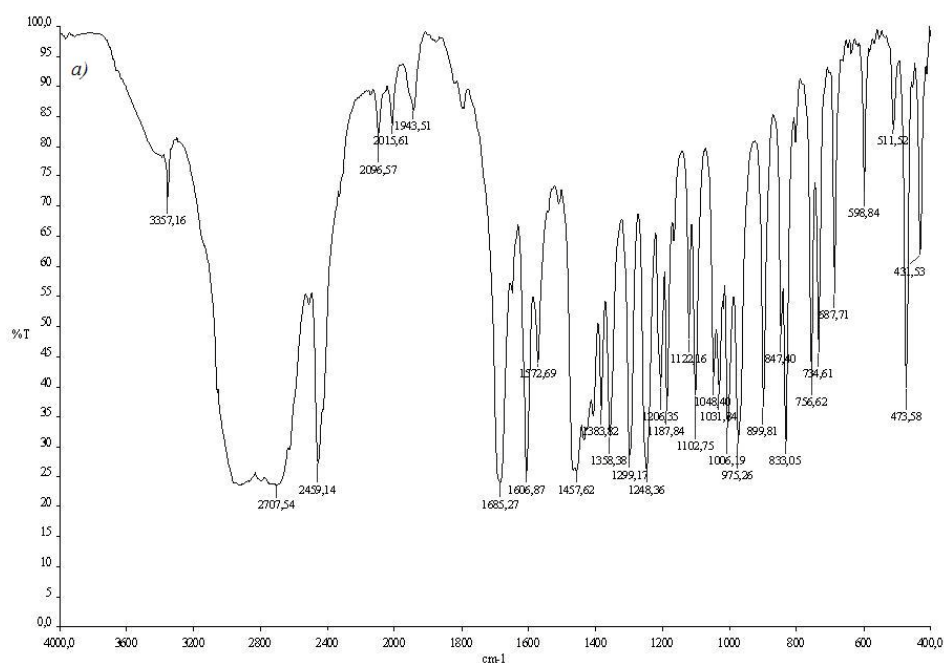


Рис. 1. а) ИК-спектр 4-метилметкатинона

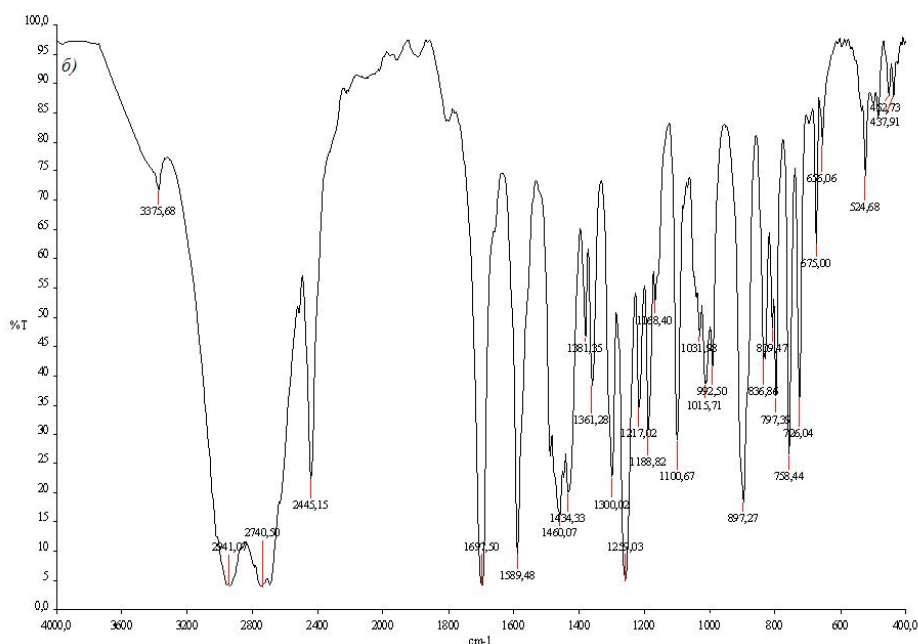


Рис. 1. б) ИК-спектр 3-фформеткатинона

валентных колебаний, наблюдаются во всех исследуемых соединениях при 1604–1608 cm^{-1} . Сопряжение карбонильной группы с метилendioксифенильной группой приводит к поглощению при 1680–1690 cm^{-1} , что также находится в пределах

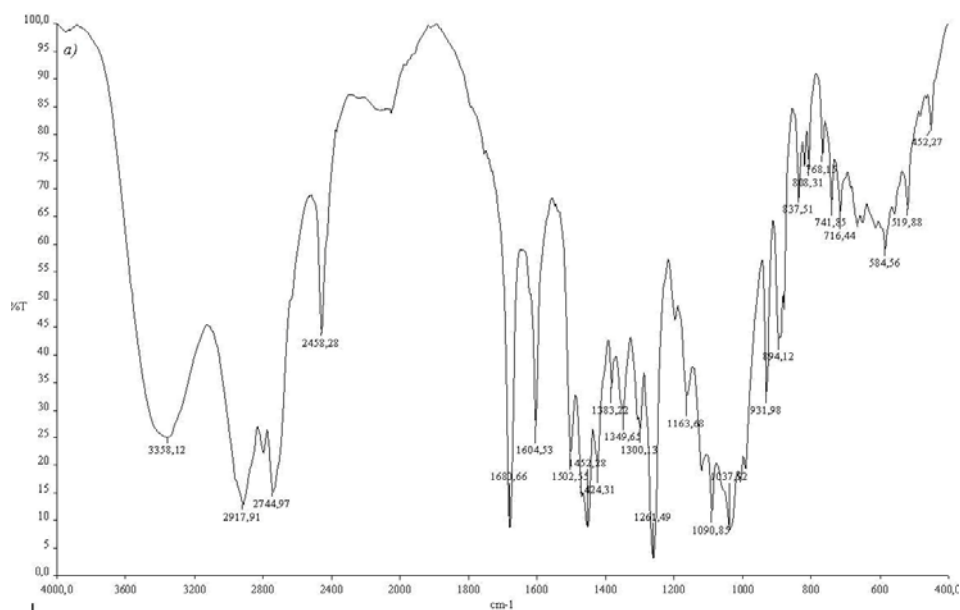


Рис. 2. а) ИК-спектр бк-МДМА

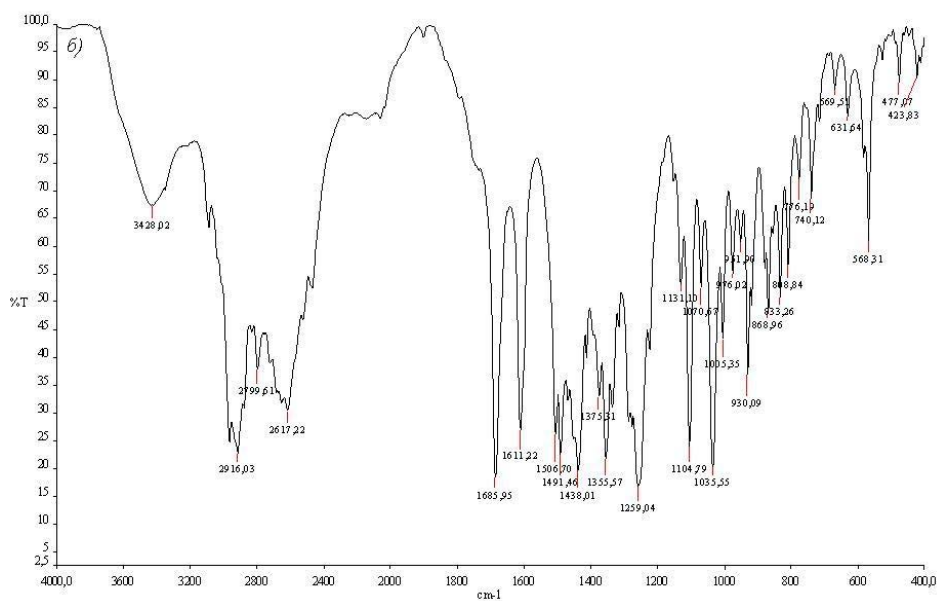


Рис. 2. б) ИК-спектр МДПВ

их теоретического диапазона ($1685\text{--}1666\text{ см}^{-1}$). С–О-валентные колебания (эфирная полоса) находятся в соединениях **I–III** между 1248 и 1262 см^{-1} . В ИК-спектрах всех соединений отчетливо проявляются валентные колебания С=О-групп (полосы поглощения при $1666\text{--}1680\text{ см}^{-1}$).

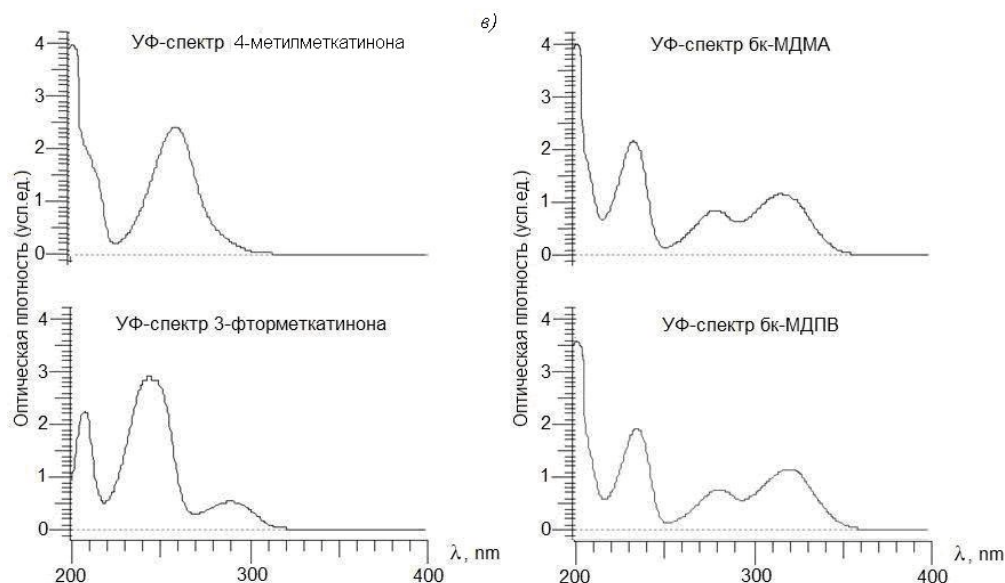


Рис. 2. в) УФ-спектры 4-метилметкатинона, 3-фторметкатинона, бк-МДМА, МДПВ

Полученные в настоящей работе УФ-спектры метанольных растворов соединений I, II, IV и V (рис. 2, в) по своим характеристикам соответствуют УФ-спектрам названных соединений, известным из литературы [9, 12].

Таким образом, представленные в настоящей работе результаты исследований ряда β -карбонилфенетиламинов с применением доступных (качественные химические реакции, ТСХ, ГХ, УФ-спектроскопия), надежных и высокочувствительных инструментальных методов (ИК-спектроскопия) анализа, достоверно устанавливают строение и содержание исследуемых соединений, что позволяет рекомендовать предложенные способы для идентификации β -карбонилфенетиламинов и их последующего количественного определения в объектах криминалистической экспертизы.

Предложенные способы идентификации и количественного определения β -карбонилфенетиламинов в настоящее время используются при проведении криминалистических экспертиз материалов, веществ и изделий в экспертно-криминалистических подразделениях МВД и Федеральной службы наркоконтроля по Республике Татарстан.

Summary

I.M. Fitsev, O.V. Vlasova, I.Kh. Rizvanov, N.A. Fitseva, H.C. Budnikov, V.V. Gladyshev, O.A. Stepuschenko. Analytical Profiles of the Beta-keto Amphetamines. II. Identification by Using Thin Layer and Gas Chromatography, IR- and UV-Spectroscopy.

Thin layer and gas chromatography methods and also IR- and UV-spectroscopy were implemented to structural identification of some β -carbonylphenethylamines as the potential psychoactive "beta-keto designer drugs" in objects forensic examination.

Key words: beta-keto amphetamines, drugs, thin layer chromatography, gas chromatography, IR- and UV-spectroscopy.

Литература

1. Фицев И.М., Власова О.В., Ризванов И.Х., Фицева Н.А., Будников Г.К., Гладырев В.В., Степущенко О.А. Аналитические профили бета-кетоамфетаминов. I. Хроматомасс-спектрометрическая идентификация // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2010. – Т. 152, кн. 4. – С. 215–227.
2. Yohannan J.C., Bozenko J.S. Jr. The Characterization of 3,4-Methylenedioxypropylvalerone (MDPV) // Microgram J. – 2010. – V. 7, No 1. – P. 12–15.
3. Dickson A.J., Vorce S.P., Levine B., Past M.R. Multiple-drug toxicity caused by the co-administration of 4-methylmethcathinone (mephedrone) and heroin // J. Anal. Toxicol. 2010. – V. 34, No 1. – P. 162–168.
4. Wood D.M., Davies S., Puchnarewicz M., Button J., Archer R., Ovaska H., Ramsey J., Lee T., Holt D.W., Dargan P.I. Recreational use of mephedrone (4-methylmethcathinone, 4-MMC) with associated sympathomimetic toxicity // J. Med. Toxicol. – 2010. – V. 6, No 3. – P. 327–330.
5. Dal Cason T.A. The characterization of some 3,4-methylenedioxcathinone (MDCATH) homologs // Forensic Sci. Int. – 1997. – V. 87, No 1. – P. 9–53.
6. Рекомендательные методы анализа амфетамина и метамфетамина. Руководство для национальных лабораторий экспертизы наркотиков. Программа ООН по Международному контролю над наркотиками. – Нью-Йорк, 2000. – 41 с.
7. Nagy G., Szollösi I., Szendrei K. Colour tests for precursor chemicals of amphetamine-type substances. The use of colour tests for distinguishing between ephedrine-derivatives // Scientific and technical notes SCITEC/20. December 2005. – Department of Pharmacognosy Szeged University, Hungary, 2005. – 17 p. – URL: <http://www.unodc.org/pdf/scientific/SCITEC20-fin.pdf>, свободный.
8. Uchiyama N., Kawamura M., Kamakura H., Kikura-Hanajiri R., Goda Y. Analytical Data of Designated Substances (Shitei-Yakubutsu) Controlled by the Pharmaceutical Affairs Law in Japan, Part II: Color Test and TLC // Yakugaku Zasshi (Pharm. Soc. Jap.). – 2008. – V. 128, No 6. – P. 981–987.
9. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвера. – М.: Мир, 1993. – 228 с.
10. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 240 с.
11. Westphal F., Junge T., Rosner P., Girreser U., Fritsch R. Massenspektrometrische, infrarötspektroskopische und NMR-spektroskopische Daten von Mephedron, Butylon und Methylon sowie einigen ihrer Derivate // Toxichem Krimtech. – 2010. – Bd. 77, H. 2. – S. 95–116.

Поступила в редакцию
12.07.10

Фицев Игорь Михайлович – кандидат химических наук, заместитель начальника отдела специальных экспертиз Экспертно-криминалистического центра МВД по Республике Татарстан, г. Казань.

E-mail: fitzev@mail.ru

Власова Ольга Витальевна – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: utro-na-more.88@mail.ru

Ризванов Ильдар Хамидович - кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Учреждения РАН «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова» КНЦ, г. Казань.

E-mail: *rizvanov@iopc.ru*

Фицева Наталья Александровна – кандидат химических наук, ведущий эксперт экспертно-криминалистического отдела УФСКН Российской Федерации по Республике Татарстан, г. Казань.

E-mail: *nfitseva@mail.ru*

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*

Гладырев Вадим Вячеславович – старший эксперт 24-го отдела Экспертно-криминалистического центра МВД России, г. Москва.

E-mail: *vad431@gmail.com*

Степушенко Олег Александрович – заместитель министра внутренних дел по Республике Татарстан, МВД по Республике Татарстан, г. Казань.