

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНА

**С.В. Нехорошев<sup>1</sup>, Е.С. Моисеева<sup>2</sup>, С.П. Шарко<sup>3</sup>, О.И. Моисеева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Югорский государственный университет  
Российская Федерация, 628012, Тюменская область, ХМАО-Югра,  
г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>3</sup>Федеральная служба РФ по контролю наркотиков  
Российская Федерация, 628011, Тюменская область, ХМАО-Югра,  
г. Ханты-Мансийск, ул. Обьездная, 23  
s\_nekhoroshev@ugrasu.ru

Поступила в редакцию 20 декабря 2013 г.,  
после доработки – 7 марта 2014 г.

Представлены результаты хроматографического исследования психоактивных препаратов, появившихся в последние годы на нелегальном рынке. Методом газо-жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием идентифицировано 18 производных фенилэтиламина и определены их хроматографические индексы удерживания. Известные закономерности фрагментации молекул насыщенных алифатических аминов при ионизации электронным ударом подтверждены в ходе изучения масс-спектров известных производных фенилэтиламина и использованы при расшифровке масс-спектров 3,4-метилendioкси-N-меткатинона, 4-метилметкатинона и 4-метилэткатинона. Методом тонкослойной хроматографии на силикагеле для этих соединений определены показатели хроматографического удерживания в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25 % раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1).

**Ключевые слова:** психоактивные вещества, производные фенилэтиламина, идентификация, хроматография, масс-спектрометрия.

**Нехорошев Сергей Викторович** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией в Югорском государственном университете.

Область научных интересов – хроматографические методы анализа, анализ опасных веществ, анализ объектов криминалистики.

Автор более 50 научных публикаций.

**Моисеева Евгения Сергеевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Область научных интересов – хроматомасс-спектрометрия, анализ биологически активных веществ.

Автор более 30 научных публикаций.

**Шарко Светлана Павловна** – ведущий эксперт в Федеральной службе РФ по контролю за оборотом наркотиков.

Область научных интересов – физико-химические методы анализа, анализ психоактивных веществ.

Автор 3 научных публикаций.

**Моисеева Оксана Ириковна** – аспирант в Югорском государственном университете.

Область научных интересов – масс-спектрометрия, идентификация органических соединений.

Автор 3 научных публикаций.

### Введение

На протяжении последних десятилетий проблема нелегального распространения психоактивных препаратов не теряет своей актуальности. По мере накопления у контролирующих организаций информации о наличии опасных свойств новых ве-

ществ, на их оборот накладываются законодательные ограничения и запреты. Запрещенные к обороту вещества исследуются в судебных физико-химических лабораториях по разработанным ранее методикам, которые основываются на хроматографических и спектральных методах анализа [1-4].

Начиная с 2008 г. в нелегальном обороте появились психоактивные вещества, в отношении которых у специалистов химико-токсикологических лабораторий отсутствовала информация о химической структуре, химических и токсических свойствах, а также о физико-химических методах их идентификации. В дальнейшем иностранными исследователями при помощи хроматомасс-спектрометрии и ЯМР-спектрометрии среди неизвестных психоактивных веществ были идентифицированы многочисленные синтетические каннабиноиды [5, 6]. В то же время в ходе исследования некоторых не идентифицированных психоактивных веществ было замечено наличие положительной качественной реакции с нингидрином, указывающей на наличие их в структуре аминного азота. В связи с этим было высказано предположение о принадлежности этих веществ к производным фенилэтиламина, среди которых наиболее изученными наркотиками являлись: амфетамин, катинон [7], метамфетамин, эфедрон [8], амфепрамон, фенфлюрамин, сибутрамин [9], мескалин, метилендиоксиамфетамин (МДА), метилендиоксиметамфетамин (МДМА) и др. [10]. Существование у фенилэтиламина большого количества производных связано с наличием в его молекуле 9 вакантных положений для размещения различных функциональных групп.

Рассмотренные методики анализа ранее известных производных фенилэтиламина указывают, что наиболее распространенным и надежным методом идентификации таких соединений в настоящее время является газовая хроматография с масс-селективным детектированием, в ходе которой для ионизации анализируемых молекул применяется электронный удар (70 эВ). При наличии стандартных образцов для качественного анализа производных фенилэтиламина можно применить тонкослойную хроматографию на силикагеле, а также газовую хроматографию на неполярных фазах с неселективным детектированием.

Целью исследования являлась идентификация физико-химическими методами анализа производных фенилэтиламина, которые не могли быть идентифицированы по ранее разработанным методикам, а также получение хроматографических характеристик ряда производных фенилэтиламина для пополнения существующей методической базы.

## Экспериментальная часть

Психоактивные вещества, поступавшие на исследование преимущественно в порошкообразной или таблетированной формах, исследовали методом хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматографа «Agilent Technologies 6850» с масс-селективным детектором «Agilent Technologies 5975C» в виде метанольных экстрактов (100 : 1). Регистрацию данных и их обработку проводили при помощи программного обеспечения «MSD ChemStation». В

связи с тем, что существующие методики [1-10] газохроматографического анализа различных видов психоактивных веществ рекомендуют собственные температурные режимы работы инжектора, термостата хроматографической колонки и детектора, это не позволяет проводить исследование проб на одновременное обнаружение природных и синтетических каннабиноидов, опиоидов и производных фенилэтиламина. Для устранения этого недостатка были подобраны следующие рабочие условия газохроматографического анализа, пригодные для скрининга неизвестных веществ на наличие широкого круга психоактивных соединений:

- хроматографическая колонка капиллярная «HP-5MS» длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм;
- температура инжектора 250 °С;
- температура интерфейса детектора 310 °С;
- температурная программа хроматографической колонки – выдержка 3 мин. при 50 °С, подъем температуры со скоростью 10 °С/мин. до 300 °С и выдержка при этой температуре 14 мин.;
- газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 1.0 мл/мин.;
- ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ);
- регистрацию ионов в диапазоне от 40 до 550 *m/z* по полному ионному току;
- ввод пробы с делением потока 1 : 40, объем пробы 1 мкл.

Для вычисления хроматографических индексов удерживания анализируемых веществ по известному методу [11], параллельно с ними хроматографированию подвергали хлороформный раствор смеси алканов нормального строения с числом атомов углерода от 9 до 35.

Для подтверждения идентификации производных фенилэтиламина по масс-спектрам анализируемые вещества исследовали методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на приборе VARIAN VXR-400.

Для обеспечения альтернативных хроматографических методов идентификации неизученных производных фенилэтиламина, вещества исследовали методом тонкослойной хроматографии по аналогии с изученными производными [12] на хроматографических пластинах «Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ», в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25 % раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1) с выявлением хроматографических зон по гашению флуоресценции при 254 нм и проявлением 1.5 %-ным раствором нингидрина в ацетоне с последующим нагреванием хроматографической пластины до температуры 70 °С.

## Результаты и обсуждение

В результате проведенного хромато-масс-спектрометрического анализа психоактивных веществ из нелегального оборота при помощи компьютерной проверки полученных масс-спектров по

электронной библиотеке «NIST 2.0» было идентифицировано только одно соединение 4-хлор-2,5-диметоксифенилэтиламин (2С-С), которое является производным фенилэтиламина.

По мере появления в научно-методической литературе информации о свойствах и методах физико-химического исследования ранее не изученных производных фенилэтиламина, регулярно осуществлялось сопоставление полученных масс-спектров с масс-спектрами из таких источников [13, 14]. Таким образом, при помощи литературных масс-спектров было идентифицировано 14 производных фенилэтиламина:

- 3,4-метилendioксипировалерон (MDPV);
- 3-фторметкатинон (3-FMC);
- 2-метиламино-1-(3,4-метилendioксифенил)бутан-1-он (Бутилон) [13];
- $\alpha$ -пирролидинвалерофенон (PVP);
- 4-метил- $\alpha$ -пирролидинопропиофенон (MPPP);
- 3,4-метилendioкси- $\alpha$ -пирролидинобутирофенон (MDPBP);
- 1-фенил-2-(метиламино)-пентан-1-он (Пентедрон);
- 1-(4-метоксифенил)-2-(метиламино)пропан-1-он (Метедрон);
- 1-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-2-(метиламино)-пентан-1-он (Пентилон);
- п-метоксиметамфетамин (PMMA);
- п-фторамфетамин (рФА);
- 4-этил-2,5-диметоксифенилэтиламин (2С-Е);
- 4-йод-2,5-диметоксифенилэтиламин (2С-І);
- 4-бром-2,5-диметоксифенилэтиламин (2С-В) [14].

Полученные масс-спектры трех обнаруженных психоактивных веществ, не имевшие своих аналогов в электронной библиотеке масс-спектров «NIST 2.0», а также в научно-методической литературе, подвергали расшифровке. Для этого были предварительно изучены масс-спектры 45 известных производных фенилэтиламина, на примере которых нашли свое подтверждение известные закономерности фрагментации молекул насыщенных алифатических аминов при ионизации электронным ударом [15]. Закономерности фрагментации молекул, в структуре которых имеется 2-фенилэтиламин, заключаются в следующем (рисунок):

- пик молекулярного иона малоинтенсивный;

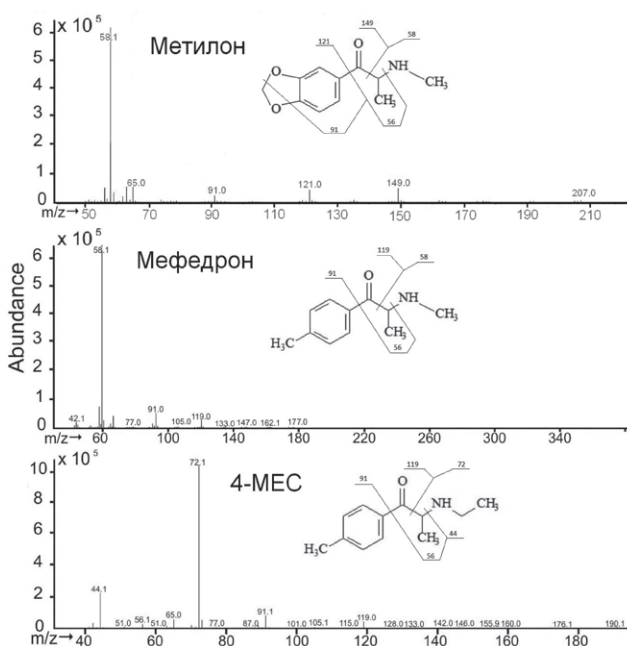


Рис. Масс-спектры производных фенилэтиламина

- пик основного иона соответствует амину, образованному потерей алкидного остатка при разрыве связи С–С, следующей за атомом азота («N-распад»);
- два малоинтенсивных пика соответствуют ароматическим фрагментарным ионам, образующимся при фрагментации молекул по связям С–С, расположенным между атомом азота и бензольным кольцом.

В результате расшифровки масс-спектров три обнаруженных соединения были идентифицированы как: 3,4-метилendioкси-N-меткатинон (метилон), 4-метилметкатинон (мефедрон) и 4-метилэтакатинон (4-МЕС). Правильность расшифровки масс-спектров подтверждалась результатами последующего ЯМР-анализа исследуемых производных фенилэтиламина.

Для проведения последующей идентификации производных фенилэтиламина без использования стандартных образцов в ходе газохроматографического анализа с неселективным детектированием были рассчитаны их хроматографические индексы удерживания на хроматографической колонке марки «HP-5MS» с метилсиликоновой неподвижной фазой, содержащей 5 % фенильных групп (табл. 1).

Таблица 1

Хроматографические индексы удерживания производных фенилэтиламина на капиллярных колонках с метилсиликоновой неподвижной фазой, содержащей 5 % фенильных групп

Сокращенное название	Индекс	Сокращенное название	Индекс	Сокращенное название	Индекс
2С-С	1760	MDPBP	2108	2С-Е	1686
MDPV	2177	Пентедрон	1502	2С-І	1945
3–FMC	1327	Метедрон	1653	2С-В	1841
Бутилон	1801	Пентилон	1883	Метилон	1721
PVP	1790	PMMA	1448	Мефедрон	1462
MPPP	1772	рФА	1145	4-МЕС	1528

Таблица 2

Результаты тонкослойной хроматографии некоторых производных фенилэтиламина на силикагеле в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25 % раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1)

Вещество	<i>R<sub>f</sub></i>	Цвет хроматографической зоны
4-МЕС	0.70	фиолетово-коричневый
Мефедрон	0.59	фиолетово-коричневый
Амфетамин	0.56	оранжевый
Метилон	0.53	фиолетово-коричневый
Метамфетамин	0.25	фиолетовый

Исследование трех идентифицированных производных фенилэтиламина методом тонкослойной хроматографии на силикагеле в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25 % раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1) показало его пригодность для идентификации этих соединений при наличии стандартных образцов и позволило рассчитать показатели хроматографической подвижности (*R<sub>f</sub>*) для метилона, мефедрона и 4-метилэтактинона (табл. 2). Для сравнения полученных результатов с аналогичными характеристиками наиболее изученных наркотических производных фенилэтиламина в табл. 2 приводятся показатели хроматографической подвижности для амфетамина и метамфетамина.

## Заключение

В результате исследования психоактивных веществ из нелегального оборота было идентифицировано 18 производных фенилэтиламина, для которых определены хроматографические индексы удерживания. Известные закономерности фрагментации молекул насыщенных алифатических аминов при ионизации электронным ударом подтверждены в ходе изучения масс-спектров известных производных фенилэтиламина и использованы при расшифровке масс-спектров 3,4-метилендиоксин-меткатинона, 4-метилметкатинона и 4-метилэтактинона. Для этих производных фенилэтиламина методом тонкослойной хроматографии на силикагеле определены показатели хроматографической подвижности в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол-25 % раствор аммиака (20 : 20 : 3 : 1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Экспертное исследование веществ органической природы на принадлежность к наиболее распространенным наркотическим и сильнодействующим средствам: методические рекомендации / В.Н. Агинский [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России, 1995. 52 с.
2. Криминалистическое исследование героина: методические рекомендации / В.И. Сорокин [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России, 2004. 35 с.
3. Экспертное исследование гашиша: пособие / Е.П. Семкин [и др.]. М.: ВНИИ МВД СССР, 1976. 57 с.
4. Определение вида наркотических средств, получаемых из конопли и мака: методические рекомендации / В.И. Сорокин [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России; РФЦСЭ МЮ России, 1995. 24 с.
5. Spice: A never ending story? / R. Lindigkeit [et al.] // Foren. Sci. Intern. 2009. № 191. P. 58-63.
6. 'Spice' and other herbal blends: harmless incense or cannabinoid designer drugs? / V. Auwärter // J. Mass Spectrom. 2009. № 44. P. 832-837.
7. Экспертное исследование наркотических средств, получаемых из фенилпропаноламина: методические рекомендации / В.И. Сорокин [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России. 2002. 24 с.
8. Экспертное исследование наркотических средств, получаемых из эфедрина: методические рекомендации / В.Г. Савенко [и др.]. М.: ВНИИ МВД СССР. 1989. 24 с.
9. Экспертное исследование таблеток для похудения, содержащих контролируемые вещества: методические рекомендации / Сорокин В.И. [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России. 2006. 57 с.
10. Экспертное исследование производных амфетамина: методические рекомендации / И.Г. Алексеев [и др.]. М.: ЭКЦ МВД России. 1997. 47 с.
11. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии: пер. с болг. М.: Мир. 1987. 160 с.
12. Симонов Е.А., Найденова Л.Ф., Ворнаков С.А. Наркотические средства и психотропные вещества, контролируемые на территории Российской Федерации: Справочник: под ред. В.В. Рогозина. М.: Компания «InterLab». 2003. 411 с.
13. Шевырин В.А., Мелкозеров В.П. Экспертное исследование некоторых наиболее распространенных «структурных аналогов» наркотических средств и психотропных веществ: информационное письмо для экспертных подразделений. Екатеринбург: УФСКН РФ по Свердловской обл.; ГУВД по Свердловской обл. 2010. 34 с.
14. Шевырин В.А., Мелкозеров В.П. Дизайнерские наркотики. Криминалистическое исследование «структурных аналогов» пировалерона, производных наркотического средства N-метилэфедрона: информационное письмо для экспертных подразделений. Екатеринбург: УФСКН РФ по Свердловской обл.; ГУВД по Свердловской обл. 2011. 22 с.
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 345 с.

## CHROMATOGRAPHIC IDENTIFICATION OF SOME PHENETHYLAMINE DERIVATES

S.V. Nekhoroshev<sup>1</sup>, E.S. Moiseeva<sup>2</sup>, S.P. Sharko<sup>3</sup>, O.I. Moiseeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yugra State University, Khanty-Mansiisk

ul. Chekhova, 16, Khanty-Mansiisk, 628012, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University

prosp. Lenina, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation

<sup>3</sup>Federal Drug Control Service of the Russian Federation

ul. Obyezdnaya, 23, Khanty-Mansiisk, Tiumen region, 628011, Russian Federation

s\_nekhoroshev@ugrasu.ru

The results of chromatographic study of psychoactive drugs emerged in recent years on the illicit market are rendered in the article. 18 phenethylamine derivatives were identified by means of gas-liquid chromatography with mass selective detection and their chromatographic retention indexes were defined. The known regularities of fragmentation of molecules of saturated aliphatic amines in electron impact ionization were confirmed during the study of the mass spectra of the known phenethylamine derivatives and used to decrypt the mass spectra of 3,4-methylenedioxy-N-methcathinone, 4-methylmethcathinones and 4-methylethcathinones. The indicators of chromatographic retention in the solvent system of chloroform-acetone-ethanol-25% ammonia solution (20:20:3:1) were identified by thin layer chromatography on silica gel for these compounds.

**Key words:** psychoactive substance, phenethylamine derivatives, identification, chromatography, mass spectrometry, fragmentation.

### REFERENCES

1. Aginskii V.N., Savilov V.I., Sorokin V.I., Sorokina G.I. *Ekspertnoe issledovanie veshchestv organicheskoi prirody na pri-nadlezhnost' k naibolee rasprostranennym narkoticheskim i sil'nodeistvuiushchim sredstvam: Metodicheskie rekomendatsii* [Expert study on the nature of the organic substances belonging to the most common and potent narcotic drugs: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii., 1995. 52 p. (in Russian).
2. Sorokin V.I., Makarov M.A., Drozdov M.A., Chibisova M.V., Melkozerov V.P., Chefranov I.E., Simonov E.A., Liubetskii G.V. *Kriminalisticheskoe issledovanie geroina: Metodicheskie rekomendatsii* [Forensic investigation heroin: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii., 2004. 35 p. (in Russian).
3. Semkin E.P., Butrimenko G.G., Burov O.N., Kuz'min N.M. *Ekspertnoe issledovanie gashisha: Posobie* [Expert research cannabis: Tutorial]. Moscow, VNII MVD USSR., 1976. 57 p. (in Russian).
4. Sorokin V.I., Savenko V.G., Semkin E.P., Voronkova Iu.M., Zelenetskii V.S., Puchkova T.M. *Opreделение vida narkoticheskikh sredstv, poluchaemykh iz konopli i maka: Metodicheskie rekomendatsii* [Definition of a kind of narcotic drugs derived from hemp and poppy: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii, RFTsSE Mlu Rossii., 1995, 24 p. (in Russian).
5. Lindigkeit R., Boehme A., Eiserloh I., Luebbecke M., Wiggermann M., Ernst L., Beuerle T. Spice: A never ending story?, *Foren. Sci. Intern*, 2009, no. 191, pp. 58–63.
6. Auwärter V., Dresen S., Weinmann W., Müller M., Pütz M., Ferreirós N. 'Spice' and other herbal blends: harmless incense or cannabinoid designer drugs?, *J. Mass Spectrom.*, 2009, no. 44, pp. 832–837.
7. Sorokin V.I., Liubetskii G.V., Makarov M.A., Drozdov M.A., Orlova O. S., Semenova L.A., Melkozerov V.P., Potapov V.A., Simonov E.A. *Ekspertnoe issledovanie narkoticheskikh sredstv, poluchaemykh iz fenilpropanolamina: Metodicheskie rekomendatsii* [Expert study of narcotic drugs derived from phenylpropanolamine: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii, 2002. 24 p. (in Russian).
8. Savenko V.G., Semkin E.P., Sorokin V.I., Kazankova S.P. *Ekspertnoe issledovanie narkoticheskikh sredstv, poluchaemykh iz efedriny: Metodicheskie rekomendatsii* [Expert study of narcotic drugs derived from ephedrine: Methodical recommendations]. Moscow, VNII MVD SSSR, 1989. 24 p. (in Russian).
9. Sorokin V.I., Drozdov M.A., Liubetskii G.V., Makarov M.A., Gladyshev V.V., Morgunkova Iu.M., Melkozerov V.P., Smirnov A.N. *Ekspertnoe issledovanie tabletok dlia pokhudaniia, soderzhashchikh kontroliruemye veshchestva: Metodicheskie rekomendatsii* [Expert research diet pills containing controlled substances: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii, 2006, 57 p. (in Russian).
10. Alekseev I.G., Beliaev A.V., Drozdov M.A., Kimstach T.B., Semkin E.P., Simonov E.A., Sorokin V.I. *Ekspertnoe issledovanie proizvodnykh amfetamina: Metodicheskie rekomendatsii* [Expert study amphetamine derivatives: Methodical recommendations]. Moscow, EKTs MVD Rossii, 1997, 47 p. (in Russian).
11. Petsev N., Kotsev N. *Reference gas chromatography*. Moscow, Mir, 1987, pp. 160.
12. Simonov E.A., Naidenova L.F., Vornakov S.A. *Narkoticheskie sredstva i psikhotropnye veshchestva, kontroliruemye na territorii Rossiiskoi Federatsii* [Narcotic drugs and psychotropic substances controlled by the Russian Federation]. Moscow, Kompaniia «InterLab», 2003. 411 p. (in Russian).
13. Shevyrin V.A., Melkozerov V.P. *Ekspertnoe issledovanie nekotorykh naibolee rasprostranennykh «strukturnykh analogov» narkoticheskikh sredstv i psikhotropnykh veshchestv: Informatsionnoe pis'mo dlia ekspertnykh podrazdelenii* [Expert study some of the most common "structural analogues" of narcotic drugs and psychotropic substances: Information letter for subdivisions experts]. Ekaterinburg, UFSKN RF po Sverdlovskoi obl., GUVU po Sverdlovskoi obl., 2010, pp. 34. (in Russian).
14. Shevyrin V.A., Melkozerov V.P. *Dizainerskie narkotiki. Kriminalisticheskoe issledovanie «strukturnykh analogov»*

*pirovalerona, proizvodnykh narkoticheskogo sredstva N-metilefedrona: Informatsionnoe pis'mo dlia ekspertnykh podrazdelenii* [Designer drugs. Forensic investigation "structural analogues" pirovalerona derived drug N-metilefedrona: Information letter for subdivisions experts]. Ekaterinburg,

UFSKN RF po Sverdlovskoi obl., GUVVD po Sverdlovskoi obl., 2011, p.22. (in Russian).

15. Prech E. *Opredelenie stroeniia organicheskikh soedinenii* [Structure Determination of Organic Compounds]. Moscow, Mir, BINOM. Laboratoriia znanii, 2012. 345 p.