

Г. В. Лінючев, заступник начальника лабораторії Державного науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України,

О. О. Посільський, начальник відділу Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при ГУ МВС України в м. Києві,

Ф. М. Кахановський, завідуючий відділом Головного бюро судово-медичної експертизи,

М. В. Шалига, старший експерт Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при ГУ МВС України в м. Києві

ХІМІКО-ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТИЛОНУ, ЕТИЛОНУ, БУТИЛОНУ – СТРУКТУРНИХ ПОХІДНИХ МДМА, МДЕА, МБДБ

Розглянуто методи дослідження легальних психоактивних речовин з використанням якісних кольорових тестів, тонкошарової хроматографії, УФ-, ІЧ-спектрофотометрії, газової хроматографії з мас-селективним детектуванням.

Рассмотрены методы исследования легальных психоактивных веществ с использованием качественных цветных тестов, тонкослойной хроматографии, УФ-, ИК-спектрофотометрии, газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Останнім часом на території України все більше входять в обіг «Party pills» (також «herbal highs», або «клубні енергетики») – збірні назви для психоактивних препаратів, поширених у Європі та Америці. Під назвою «Party pills» об'єднуються десятки різних брендів, за якими під виглядом сумішей для паління, ароматизації, інгібіторів росту рослин, солей для ванн та просто мультивітамінів і трав маскуються синтетичні речовини зовсім іншого призначення, не зазначеного на упаковці. Або ж, акцентовані написи про відсутність цих речовин саме й відзначають їх присутність у такий заперечний спосіб. Деякі марки препаратів відкрито вказують компонентний склад міксів або назву головної діючої речовини, оскільки вони є легальними майже у всіх країнах світу за невеликими винятками¹. Але таке маскування не є даремним, оскільки зазначені препарати є структурно подібними, лише дещо хімічно видозміненими й модифікованими продуктами найвідоміших психотропних засобів. Вони були синтезовані та з'явилися на ринку зовсім недавно, тому ще не набули глобального поширення, зокрема на

¹ Див.: Poortman A. J. New synthetic drugs in the European Union / A. J. Poortman, Van-Der Meer // Sci. Justice. — 2001. — № 41. — P. 200–202.

території нашої країни, а їх фармакокінетичні й токсикологічні властивості, вплив на організм людини та метаболізм належним чином ще не вивчено. Навіть докладних публікацій, доповідей і звітів щодо наукових досліджень цих речовин у світовій інформаційній мережі недостатньо, аби аналітично дослідити та ідентифікувати подібні сполуки. Тому спрямованість цієї публікації є надання інформації про набуваючі поширення легальні психоактивні речовини, достатньо нові й не вивчені за своєю токсичною дією на організм людини, запропоновані методики їх дослідження фізико-хімічними методами з метою ідентифікації.

Конструкторські препарати (*designer drug*) – термін, який описує психоактивні речовини, створені, щоб обійти існуючі закони про заборону наркотичних засобів і психотропних речовин, зазвичай модифікацією молекулярної структури існуючих наркотиків та психотропів або ж синтезом препаратів із повністю відмінними хімічними структурами, котрі мають подібні до нелегальних засобів суб'єктивні ефекти¹.

Тривалий час нарівні з наркотичними засобами та психотропними речовинами найбільш популярними й дешевими легальними засобами як компоненти для «Party pills» залишалися піперазини. Але заборона цих речовин у багатьох країнах (з 2 жовтня 2009 р. один із піперазинів – 4-хлорфенілпіперазин став нелегальним і в Україні) викликала серед виробників, розповсюджувачів і споживачів подібної продукції нову хвилю пошуків аналогів психоактивних речовин, які б мали подібний ефект за дією на організм та були при цьому легальними. Так виникають «Researched chemicals», «дослідницькі препарати», кількість яких непинно зростає саме завдяки професійній діяльності хіміків, зокрема американського дослідника О. Шулґіна, у роботах якого викладено розгорнутий синтез подібних речовин. Наукові й медичні дослідження цих препаратів ще, як правило, не проводилися, залишаються невідомими їх фармакокінетичні та токсичні властивості. Тому виробники й приховують склад цих засобів, аби якомога довше запобігти забороні цих нових препаратів з боку правоохоронних органів. Особливо популярними на сьогодні стають такі аналоги, які поєднують у собі властивості МДМА та катинону – метилон, етилон, бутилон, за подібність хімічної структури до катинону їх ще називають кетонами².

Об'єктами експертного дослідження, в основному, виступають таблетовані та порошкоподібні форми в різноманітних упаковках. Серед найбільш поширених на території України – пігулки з логотипом британського прапору та зображенням голуба, а також порошкоподібні речовини в упаковках з написом *Cristalius*, *Snow storm*, *Jokers*, *Smilers*, *Fast trax* та ін.

¹ Див.: *Shafer J. Designer drugs / J. Shafer // Science. — 1985, March. — P. 60–67.*

² Див.: *De Boer D. A new trend in drugs-of-abuse; the 2C-series of phenethylamine designer drugs / D. de Boer, I. Bosman // Pharm. World Sci. — 2004. — # 26. — P. 110–113.*

Метилон – бета-кето похідна МДМА, також відомий як бк-МДМА або МДМКат. Метилон за хімічними назвами більш відомий як 3,4-метилендіоксиметкатинон (2-метиламіно-1-(3,4-метилендіоксифеніл)пропан-1-он) і належить до меткатинону як МДМА до метамфетаміну чи МДА до амфетаміну. Метилон був відкритий О. Шульгіним, який писав: «Метилон має майже той потенціал, що й МДМА, але він не викликає тих самих ефектів. Він діє подібно антидепресантам, приємно й позитивно, але йому бракує унікальних чарів МДМА». При дозах у 150–200 мг перорально цей препарат може викликати ейфорію, приплив сил, сильне відчуття емпатії та емоціональної близькості. Згідно з небагатьма проведеними дослідженнями метилон – психоактивна речовина, що має молекулярну структуру та певні хімічні й фармакологічні властивості таких хімічних груп, як амфетаміни й катинони, та діє як ентактоген, психоделік і стимулянт. Незважаючи на деякі відмінності у фармакокінетичних властивостях, метилон має активність, хоч і менш інтенсивну, подібну до такої в МДМА.

Етилон, що має хімічні назви 3,4-метилендіоксиетилкатинон (2-етиламіно-1-(3,4-метилендіоксифеніл)пропан-1-он) – катинон-похідна МДЕА. Відомо, що він менш сильний, ніж метилон, і з'явився зовсім недавно.

Кето-похідною МБДБ є *бутилон* (2-метиламіно-1-(3,4-метилендіоксифеніл)бутан-1-он) – теж «ейфоричний емпатоген», що за ефектами нагадує метилон, але діє м'якше. Бк-МБДБ за структурною будовою він належить до МБДБ так само, як метилон до МДМА. Діапазон доз невідомий повністю, але за існуючими даними, дещо нижчий, ніж для МБДБ, близько 100–200 мг. Ще немає дослідницьких публікацій щодо дії цієї речовини, і нічого не відомо про її фармакологічні чи токсикологічні властивості, хоч рідкі публікації та звіти свідчать про її подібність до метилону¹.

При проведенні експертно-криміналістичних досліджень вилучених об'єктів, що містять «дослідницькі препарати», виникають різноманітні труднощі. Це перш за все пов'язано з відсутністю достовірної інформації про властивості даних сполук і особливості їх хімічного аналізу. Повністю відсутня будь-яка дослідницька інформація в спеціальній вітчизняній та зарубіжній літературі, включаючи мережу Інтернет. Відсутні й стандартні зразки цих речовин, за якими їх можна було б ідентифікувати. Через це надзвичайно актуальним завданням є всебічне дослідження цих речовин в експертних зразках. Така інформація буде необхідною для фахівців у галузі криміналістики й аналітичної токсикології, допоможе правильно провести кваліфіковані експертні дослідження, своєчасно встановити загрози для здоров'я людини та передбачити на законодавчому рівні відповідні запобіжні заходи.

Нижче наведено основні фізико-хімічні дані метилону, етилону й бутилону. Всі ці речовини з огляду на подібну структурну будову мають і

¹ *Bossong M. G. Methylone and mCPP, two new designer drugs of abuse / M. G. Bossong, J. P. Van Dijk, R. J. M. Niesink // Addit. Biol. — 2005. — # 10. — P. 321–323.*

подібні фізико-хімічні властивості. Метилон, етилон і бутилон у вигляді солей – це білі або білі з дещо жовтуватим чи сіруватим відтінком порошки зі слабкими, специфічними запахами. Метилон, етилон і бутилон у вигляді основи – жовтувато-зеленуваті маслянисті рідини. Легко розчиняються у воді, розчинні в спиртах, інших середньо- та високополярних органічних розчинниках. Структурні формули метилону, етилону, бутилону наведено на рис. 1–3.

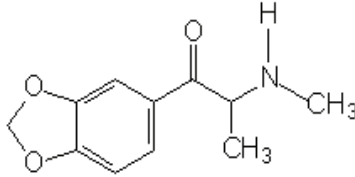


Рис. 1. Структурна формула метилону
($C_{11}H_{13}NO_3$, молярна маса 207,2 г/моль)

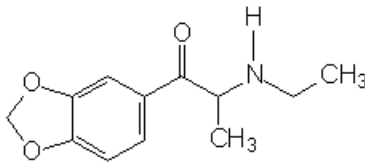


Рис. 2. Молекулярна структура етилону
($C_{12}H_{15}NO_3$, молярна маса 221 г/моль)

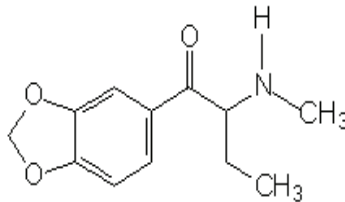


Рис. 3. Молекулярна структура бутилону
($C_{12}H_{15}NO_3$, молярна маса 221,3 г/моль)

При дослідженні метилону й бутилону речовини ідентифікували за допомогою кольорових якісних реакцій, методами хроматографії в тонкому шарі сорбента (ТШХ), УФ- та ІЧ-спектрофотометрії, хромато-мас-спектрометрії.

Дослідження методом якісних кольорових реакцій. Якісні кольорові реакції використовують для виявлення метилону, етилону й бутилону за

появою специфічного для цих речовин забарвлення при дії реагентів – реактива Маркі та реактива Саймона.

Наважки речовин масою декілька міліграм поміщали в заглиблення фарфорової планшетки для крапельних реакцій. Після цього проводили реакції:

— з реактивом Маркі (розчин формальдегіду в концентрованій сірчаній кислоті) – спостерігали інтенсивно-жовте забарвлення для метилону, бутилону;

— з реактивом Саймона (змішати одну краплю розчину А з двома краплями розчину Б, де розчин А – суміш 10 % ацетальдегіду за об'ємом з 1 % водним розчином нітроприсиду натрію; розчин Б – 2 % водний розчин карбонату натрію) – спостерігали рожеве з появою синього забарвлення для метилону, бутилону.

Хоча за результатами проведеного крапельного аналізу й неможливо однозначно ідентифікувати речовини, але дані кольорових реакцій дають змогу швидко визначитися, у якому напрямку далі проводити аналітичне дослідження. За реакцією з реактивом Маркі також легко відрізнити метилон, етилон і бутилон, які дають інтенсивно-жовте забарвлення та є легальними препаратами, від подібних до них структурно, заборонених в обігу безпосередніх аналогів – 3,4-метилендіоксиметамфетаміну (МДМА) (і у нашій країні) – дає синьо-чорне забарвлення та 3,4-метилендіоксиетиламфетаміну (МДЕА) з N-метил-1-(3,4-метилендіоксифеніл)-2-бутанаміном (МБДБ) (заборонені в інших країнах), які реагують з появою темно-пурпурового забарвлення.

Дослідження методом тонкошарової хроматографії. Частинки пігулок чи порошку масою декілька міліграм розчиняли в спирті й 4–5 мкл отриманих екстрактів наносили на хроматографічну пластинку з сорбентом. Тонкошарову хроматографію проводили із використанням хроматографічних пластинок «Сорбфил ПТСХ-АФ-УФ», які попередньо оброблялися 0,1 М розчином гідроксиду калію в метанолі та висушувалися.

Дослідження проводили в таких системах розчинників:

— система А: хлороформ – ацетон – метанол – розчин аміаку 25 % (15:12:3:0,1);

— система Б: метанол – розчин аміаку 25 % (10:0,15).

Як контрольні зразки використовували спиртові розчини амфетаміну, метамфетаміну, МДМА, МДЕА, МБДБ. Пробіг фронту розчинника – 80 мм. Після закінчення процесу хроматографування пластинки висушували та розглядали в УФ-променях (лампа ОЛД-41), відзначаючи зони поглинання флюоресценції, а потім проявляли реактивом Маркі. При цьому метилон, етилон, бутилон забарвлювалися в інтенсивно жовтий колір, відмінний від оранжевого кольору зразків амфетаміну, метамфетаміну, синьо-чорного кольору МДМА й темно-пурпурового забарвлення МДЕА, МБДБ.

Отримані результати з даними R_f відображені в таблиці.

**Значення R_f метилону, етилону, бутилону
та контрольних зразків у різних системах розчинників**

Об'єкт дослідження	Система А	Система Б
Амфетамін	0,65	0,42
Метамфетамін	0,27	0,35
МДМА	0,16	0,29
МДЕА	0,40	0,46
МБДБ	0,33	0,43
Етилон	0,51	0,61
Метилон	0,52	0,62
Бутилон	0,50	0,60

Дослідження методом УФ-спектроскопії. Від досліджуваних зразків відбирали наважки масами по декілька міліграм і розчиняли в 50 мл дистильованої води. Отримані розчини досліджували методом молекулярного спектрального аналізу за спектрами пропускання в ультрафіолетовій (УФ) ділянці. УФ-спектри реєстрували на спектрометрі Lambda-25 фірми Perkin Elmer в кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Умови реєстрації такі: ширина кювети – 1 см; спектральна відстань – 1,00 нм; швидкість дослідження – 4,00 нм/с; ширина смуги пропускання – 1,0 нм; діапазон довжини хвиль – 200,0–400,0 нм.

На УФ-спектрах експертних зразків метилону й бутилону (рис. 4, 5), знятих в нейтральному (pH = 7) середовищі, існують максимуми поглинання на ділянках 235, 282 і 321 нм (для метилону). Після підлужування зразків і переведенням їх до основного стану максимуми поглинання зміщуються в бік короткохвильової ділянки спектра й відповідно становлять 233, 281 та 315 нм (для метилону).

Метод УФ спектроскопії набуває при ідентифікаційних дослідженнях метилону, етилону й бутилону важливого значення, оскільки надає цінну додаткову інформацію та дозволяє за УФ-спектрами відрізнити ці речовини від їх безпосередніх похідних – МДМА, МДЕА, МБДБ за появою додаткової полоси поглинання на ділянці 321 нм (315 нм для основи). Метод має низку безперечних переваг – це простота й швидкість визначення, можливість проведення визначень у водних розчинах. Крім того, метод не потребує специфічних реактивів і розчинників, відсутня стадія складного попереднього пробопідготування об'єктів, визначенню сумішей не заважають такі наповнювачі, як крохмал, цукри, стеарати, сода, мікроцелюлоза. Обладнання для УФ-спектроскопії є практично в усіх експертно-криміналістичних підрозділах.

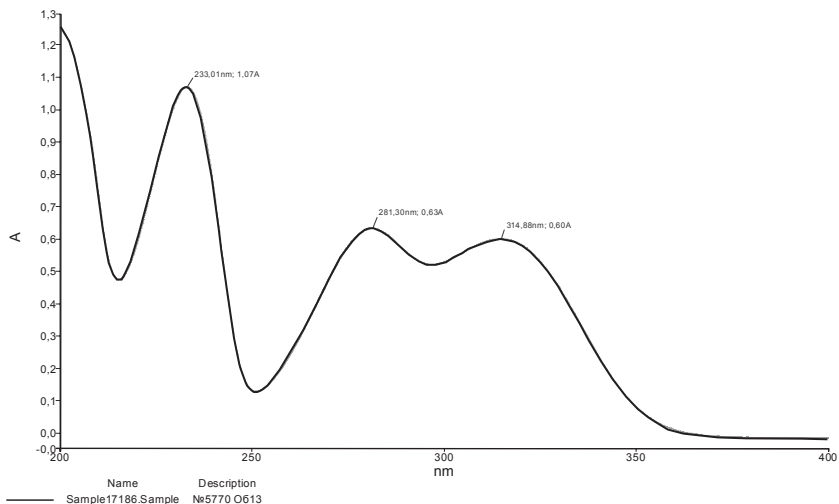


Рис. 4. УФ-спектр поглинання метилону як основи

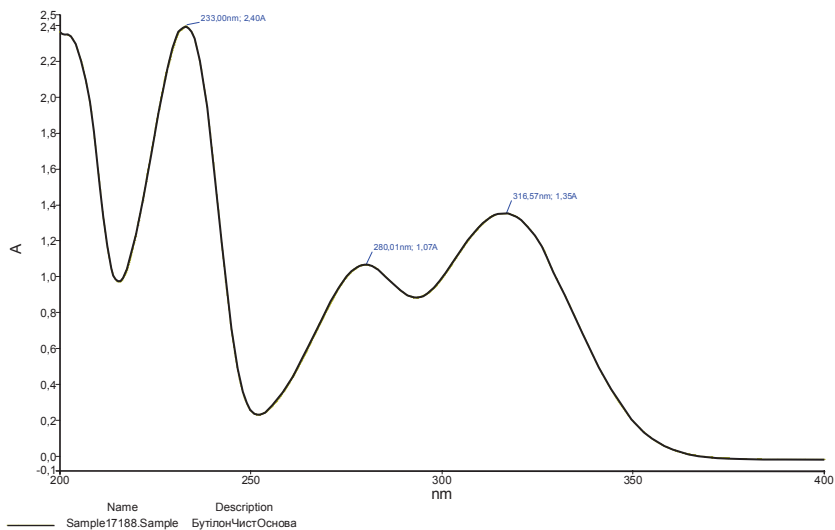


Рис. 5. УФ-спектр поглинання бутілону як основи

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії. Як показує аналіз експертної практики, пігулки й порошки, що вилучаються з незаконного обігу,

поряд із основними діючими речовинами містять як наповнювачі інші компоненти. Тому ІЧ спектри таких сумішей хоч і не дають правильного уявлення про вміст наркотичних засобів та психоактивних речовин, але можуть мати важливе значення для отримання інформації про наповнювачі з метою ідентифікації й порівняння для визначення походження таких сумішей, які, в основному, достатньо чітко виявляються в ІЧ-спектрах вихідних зразків.

Методика виділення метилону, етилону чи бутилону з таких сумішей з метою їх подальшої ідентифікації методом ІЧ-спектроскопії полягає в наступному. При дослідженні порошоків та пігулок приблизно 20–30 мг речовини після подрібнення та гомогенізації розчиняють в 1 мл дистильованої води. Потім до утвореного розчину додають декілька крапель 0,1 н. розчину гідроксиду калію чи натрію й 1 мл хлороформу. Після старанного перемішування та відстоювання суміші обережно відбирають нижній хлороформний шар і переносять в агатову ступку. Після випаровування розчиннику в сушильній шафі при температурі 50 °С отриману жовтувато-зелену маслянисту рідину наносять на тонку поліетиленову плівку й досліджують у режимі або пропускання, або відбиття світла від тонкої плівки на кристалі із певного оптичного матеріалу (KBr, KRS та ін.) на будь-якому дисперсійному чи ІЧ-Фур'є спектрометрі із роздільною здатністю 4 см⁻¹.

Слід зазначити, що за наявності в досліджуваних зразках двох чи більше алкалоїдів всі вони екстрагуватимуться в хлороформний шар і їх ідентифікація методом ІЧ-спектроскопії буде ускладнена. Тому в таких випадках необхідно використовувати більш складні способи пробопідготування – твердофазну екстракцію чи препаративну ТШХ для виділення індивідуальних компонентів і їх подальшого визначення методом ІЧ-спектроскопії.

З метою дослідження молекулярного складу речовин нами застосовувався метод молекулярного спектрального аналізу в ІЧ-ділянки спектра на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Jasco FT/IR-4000 з мікроскопом IRT-1000. Умови дослідження такі: діапазон реєстрації спектра – 4000–400 см⁻¹; роздільна здатність – 4 см⁻¹; кількість сканів – автоматично; швидкість сканування – 1 мм/с; режим сканування – у прохідному світлі; детектор – TGS.

Встановлено, що інфрачервоні спектри метилону та бутилону мають інтенсивні полоси поглинання із хвильовими числами 2962, 2937, 2903, 2795, 1673, 1604, 1488, 1438, 1355, 1250, 1106, 1037, 933, 577 см⁻¹ (рис. 6, 7). За даними хвильовими числами ІЧ-спектри метилону й бутилону збігаються як такі, що мають дуже подібну структурну молекулярну будову. Відмінності полягають у більш інтенсивних полосах поглинання для бутилону на ділянках 2962, 2937, 2903 см⁻¹, які відповідають коливанням метильних груп і в наявності в метилону смуг поглинання середньої інтенсивності із хвильовими числами 1170, 775 см⁻¹.

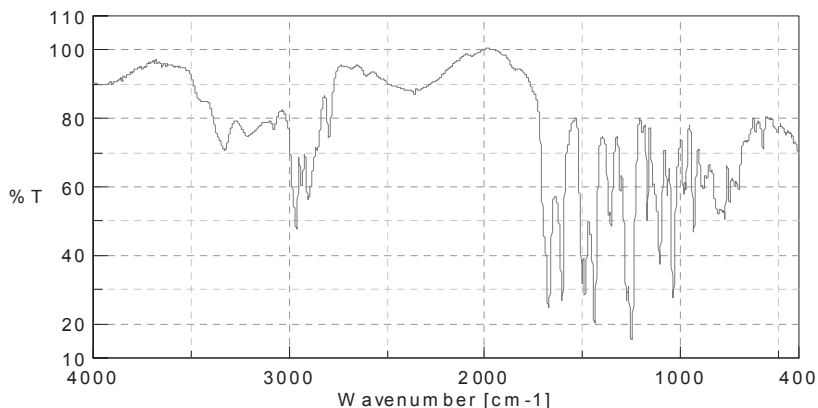


Рис. 6. ІЧ-спектр основи метилону

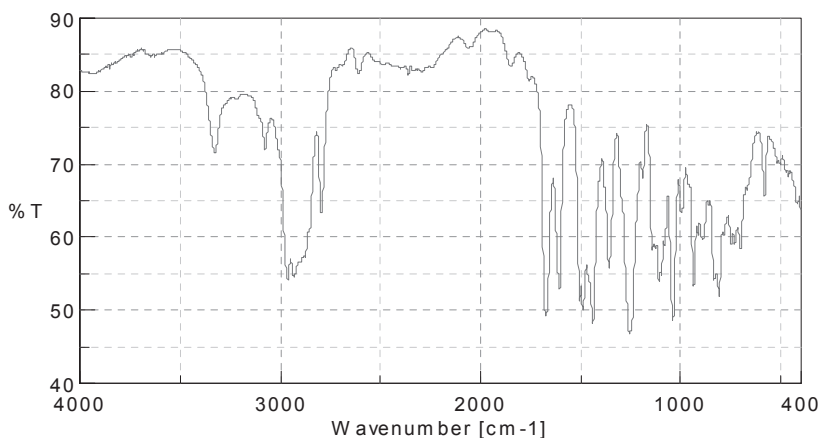


Рис. 7. ІЧ-спектр основи бутилону

Дослідження методом хромато-мас-спектрометрії. Для визначення компонентного складу досліджуваних зразків застосовували метод газової хроматографії з мас-селективним детектуванням (ГХ-МС). Наважки речовин масами в декілька міліграм розчиняли у 2 мл метанолу кожен та екстрагували на ультразвуковій бані при температурі 40 °С протягом 5 хв. Від отриманих метанольних розчинів відбирали проби об'ємом по 2 мкл, які вводили в інжектор хроматографу. Відібрані проби аналізувалися на хромато-мас-спектрометрі FINIGAN FOCUS з мас-селективним детектором фірми Thermo Electronics. Умови хроматографування такі: капілярна кварцова колонка HP-1MS з діа-

метром 0,25 мм і довжиною 30 м, товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Split з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250 °С, температура інтерфейсу MSD – 280 °С, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура – 50 °С з утриманням 0,5 хв, далі зі швидкістю 25 °С/хв до 125 °С; далі зі швидкістю 10 °С/хв до 255 °С; далі зі швидкістю 25 °С/хв до 300 °С з утриманням протягом 10 хв. Іонізація електронним ударом з енергією електронів 70 еВ. Режим роботи MSD: повне сканування іонів від 29 до 450 атомних мас (режим SCAN). При обробленні результатів отримані мас-спектри порівнювали з бібліотечними (бібліотека мас-спектрів Nist-05). Але спектри цих речовин у бібліотеці відсутні. Тому порівняння проводили із мас-спектрами з літературних джерел, наявних у мережі Інтернет. Ідентифіковані таким чином мас-спектри досліджуваних речовин включили до бібліотеки Nist-05.

Характеристичні іони для визначення метилону з величинами m/z : 58, 30, 149, 121, 91, 63, 176, етилоу – m/z : 72, 44, 42, 149, 121, 93, 178, бутилоу – m/z : 72, 70, 57, 42, 149, 121, 192 (іони наведено у порядку зменшення інтенсивності). У результаті аналізу отриманих хроматограм ідентифікували метилон з часом утримання $RT = 8,63$ та бутилон з часом утримання $RT = 8,85$ (рис. 8, 9).

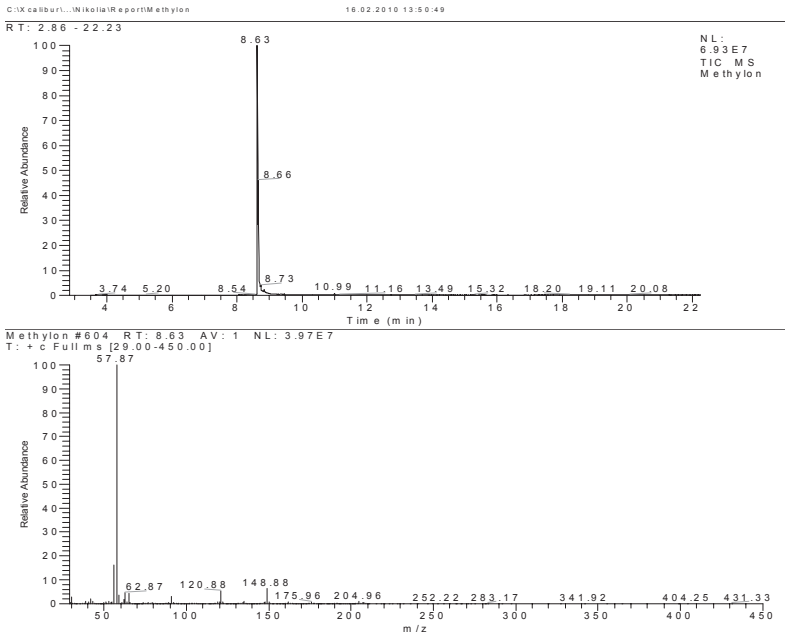


Рис. 8. Хроматограма та мас-спектр метилону

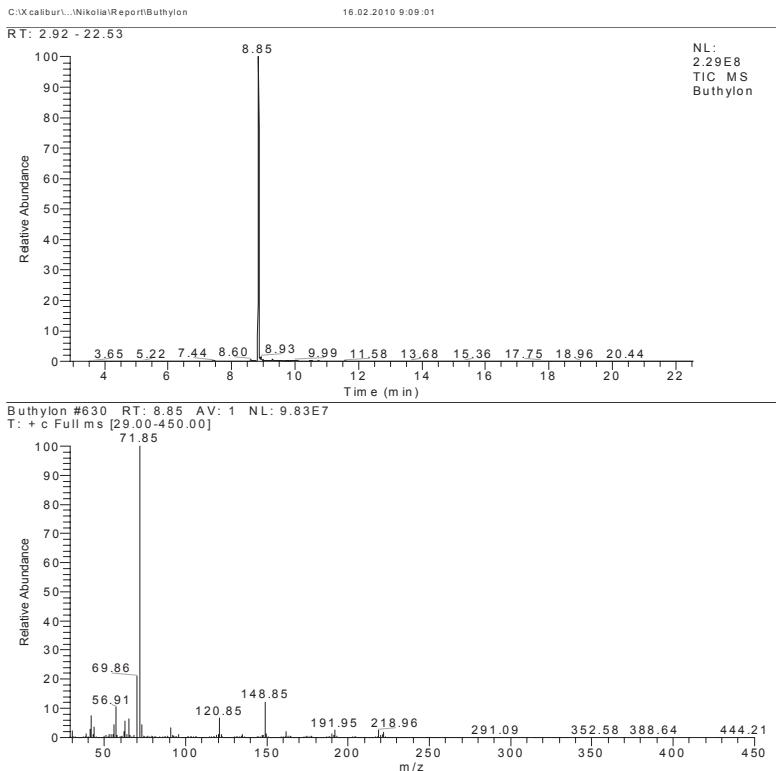


Рис. 9. Хромограма та мас-спектр бутилону

Таким чином, метилон (2-метиламіно-1-(3,4-метилendioксифеніл)пропан-1-он), етилон (2-етиламіно-1-(3,4-метилendioксифеніл)пропан-1-он), бутилон (2-метиламіно-1-(3,4-метилendioксифеніл)бутан-1-он), будучи структурними модифікаціями 3,4-метилendioксиметамфетаміну (МДМА), 3,4-метилendioксиетиламфетаміну (МДЕА) і N-метил-1-(3,4-метилendioксифеніл)-2-бутанаміну (МБДБ), мають подібні фізико-хімічні, а отже й фармакокінетичні властивості, подібні до таких заборонених психоактивних речовин. Поширення цих препаратів потребує їх якісної ідентифікації. Запропоновані методи дослідження дозволяють у повному обсязі, за будь-якого лабораторного обладнання експертно-криміналістичних підрозділів відрізнити дані компоненти як між собою, так і від їх нелегальних подібних речовин.

Описані якісні кольорові реакції, параметри УФ- та ІЧ-спектроскопії, газохромографічні з мас-селективним детектуванням спектральні характеристики метилону, етилону та бутилону можуть бути застосовані для їх якісної ідентифікації.