

Т. В. Булгаков (к.фарм.н., в.н.с.)¹, Е. А. Линькова (ст. эксперт)¹,
Е. В. Шевченко (эксперт)¹, М. С. Юшкевич (эксперт)¹, С. Е. Деева (эксперт)¹,
Н. В. Кудашкина (д.фарм.н, проф.)², С. Р. Хасанова (д.фарм.н., проф.)²

КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2,4-ДИМЕТИЛ- α -БРОМПРОПИОФЕНОНА

¹ Экспертно-криминалистический центр Министерства внутренних дел Российской Федерации,
отдел научных исследований по специальным видам экспертиз и экспертно-криминалистическому
противодействию наркопреступности управления научных исследований.

125130, г. Москва, ул. Зои и Александра Космодемьянских, 5, e-mail: tricster@inbox.ru

² Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,
кафедра фармакогнозии с курсом ботаники и основ фитотерапии
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; тел. (347) 2724173, e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

T. V. Bulgakov¹, E. A. Linkova¹, E. V. Shevchenko¹,
M. S. Yushkevich¹, S. E. Deeva¹, N. V. Kudashkina², S. R. Khasanova²

KRIMINALISTIC RESEARCH OF 2,4-DIMETIL- α -BROMPROPIOPHENONE

¹ Forensic center of Ministry of the Interior in Russian Federation.

5, Zoi i Aleksandra Kosmodem'yanskikh Str., 125130, Moscow; e-mail: tricster@inbox.ru

² Bashkir State Medical University of the Ministry of health of the Russian Federation
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; ph. (347) 2724173, e-mail: svet-khasanova@yandex.ru

Предложен комплексный подход к качественному анализу 2,4-диметил- α -бромпропиофенона в объектах экспертного исследования, обнаруженных оперативными подразделениями МВД при ликвидации нарколабораторий. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием подобраны условия хроматографирования, получена хроматограмма и масс-спектр вещества. Подтверждена структурная формула 2,4-диметил- α -бромпропиофенона на импульсном ЯМР-спектрометре. Методом рентгенофлуоресцентного анализа в представленном веществе установлен заместитель – бром (Br).

Ключевые слова: 2,4-диметилметкатинон; 2,4-диметилпропиофенон; газовая хроматография; перечень; прекурсор; психоактивные вещества; рентгенофлуоресцентный анализ; фенилалкиламин; ЯМР-спектрометрия.

В последнее время на территории Российской Федерации участились случаи использования 2,4-диметил- α -бромпропиофенона (рис. 1) в качестве потенциального прекурсора для получения ряда психоактивных веществ фенилалкиламинового ряда, в частности 2,4-ДММС (2,4-диметилметкатинона).

A method for the qualitative analysis of 2,4-dimethyl- α -bromopropiophenone in the objects of expert research, discovered by operational units during the liquidation of drug laboratories, is proposed. The chromatography conditions were selected by gas chromatography with mass spectrometric detection, the chromatogram and mass spectrum of the substance were obtained. The structural formula of 2,4-dimethyl- α -bromopropiophenone was confirmed on a pulsed NMR spectrometer. By the method of X-ray fluorescence analysis, a substituent, bromine (Br), was established in the presented substance.

Key words: 2,4-dimethylmethcathinone; 2,4-dimethyl-propiophenone; gas chromatography; NMR spectroscopy; phenylalkylamine; precursor; psychoactive substances; scroll; X-ray fluorescence analysis.

Интерес к 2,4-диметил- α -бромпропиофенону со стороны криминальных элементов, организаторов незаконных подпольных нарколабораторий обусловлен рядом факторов:

– данное соединение в настоящее время не включено в Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации¹ и на момент подготовки данной статьи не является

Дата поступления 24.10.21

подконтрольным на территории Российской Федерации;

– 2,4-диметил- α -бромпропиофенон может быть получен путем бромирования из 2,4-диметилпропиофенона, который, в свою очередь, также не включен в Перечень и открыто реализуется на территории Российской Федерации.

Поэтому оперативные подразделения все чаще при ликвидации нарколабораторий изымают на месте преступной деятельности 2,4-диметил- α -бромпропиофенон. Первоочередной задачей стало создание методических основ, позволяющих качественно определять данное соединение в объектах экспертного исследования, для последующего решения вопроса об отнесении данного соединения к соответствующей позиции Перечня (после его включения).

Целью исследований явилось проведение качественного определения 2,4-диметил- α -бромпропиофенона с использованием различных инструментальных методов: газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием, ЯМР-спектроскопией, рентгенофлуоресцентным анализом, ИК-Фурье спектроскопией.

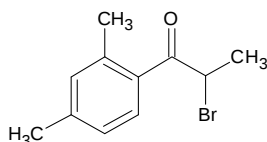


Рис. 1. Структурная формула 2,4-диметил- α -бромпропиофенона

Материалы и методы

Метод хромато-масс-спектрометрии применяли для качественного определения 2,4-диметил- α -бромпропиофенона в представленном веществе. Пробу объекта массой 0.01 г помещали в хроматографическую вialsу и заливали 100 мл метанола (ХЧ). Полученный экстракт использовали для дальнейшего исследования.

Исследование проводили на газовом хроматографе «Trace 1310» с масс-селективным детектором ISQ «Thermo Electron Corp.» (США) с ионизацией электронным ударом (70 эВ) при следующих условиях:

- колонка – кварцевая капиллярная DB-5MS (30 м $\times$ 0.25 мм, толщина пленки фазы 0.25 мкм);
- температура инжектора 280 °С;
- температура интерфейса детектора 280 °С;
- детектор в режиме ионизации электронным ударом (70 эВ);
- начальная и конечная температуры термостата колонки 70 и 280 °С, соответственно;
- время выдержки при начальной температуре 5 мин;

- температура термостата колонки изменялась со скоростью 15 °С/мин;
- время выдержки при конечной температуре 10 мин;
- газ-носитель – гелий (марка 6,0 (99.9%));
- скорость потока газа-носителя 1 мл/мин;
- объем вводимой пробы 1 мкл;
- задержка детектирования на растворитель – 3 мин;
- пробу вводили в хроматограф в режиме с делением потока (Split 1:40).

Регистрацию масс-спектров компонентов хроматограмм проводили в режиме по полному ионному току в диапазоне m/z 40–550 а.е.м. Полученные масс-спектры сравнивали с масс-спектрами из электронных библиотек (NIST 14, EKB DRUGS).

С целью подтверждения структурной формулы вещество исследовалось на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker Ascend 500. В качестве растворителя использовался дейтерированный хлороформ ($CDCl_3$).

С целью определения природы заместителя (-X) представленного вещества было проведено исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре модели ED 2000 («Oxford Instruments», Великобритания).

Условия анализа: рентгеновская трубка с серебряным анодом, напряжение на трубке 12 кВ, 35 кВ и 50 кВ, фильтры первичного рентгеновского излучения – тонкий алюминиевый, тонкий серебряный и толстый медный. Время набора спектров – по 90 с. Диапазон определяемых элементов – от натрия (Na) до урана (U).

Результаты и обсуждение

Для качественной оценки 2,4-диметил- α -бромпропиофенона нет возможности проведения ТСХ, так как для данного типа исследований нет стандартного образца. Поэтому необходимо использовать нестандартные способы – это в основном инструментальные методы анализа. Так, при проведении газовой хроматографии с масс-спектрометрией получена хроматограмма и масс-спектр, которые представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

В результате проведенного исследования на хроматограмме исследуемого вещества выявлен пик, масс-спектр которого соответствует 2,4-диметил- α -бромпропиофенону.

При исследовании методом ядерного магнитного резонанса получены следующие ЯМР-спектры (рис. 4 и 5).

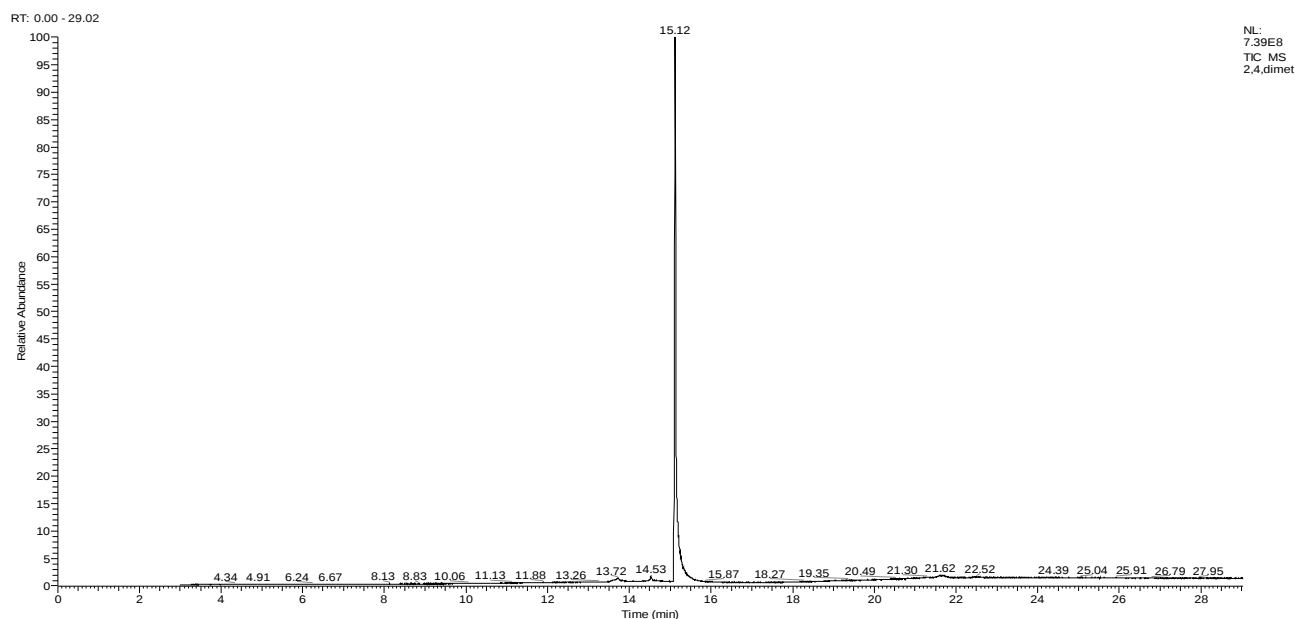


Рис. 2. Хроматограмма 2,4-диметил- α -бромпропиофенона

2,4,dimet #3565 RT: 15.12 AV: 1 SB: 64 15.13-15.24, 15.00-15.10 NL: 2.66E8
T: (0.0) + c EI Full ms (40.00-550.00)

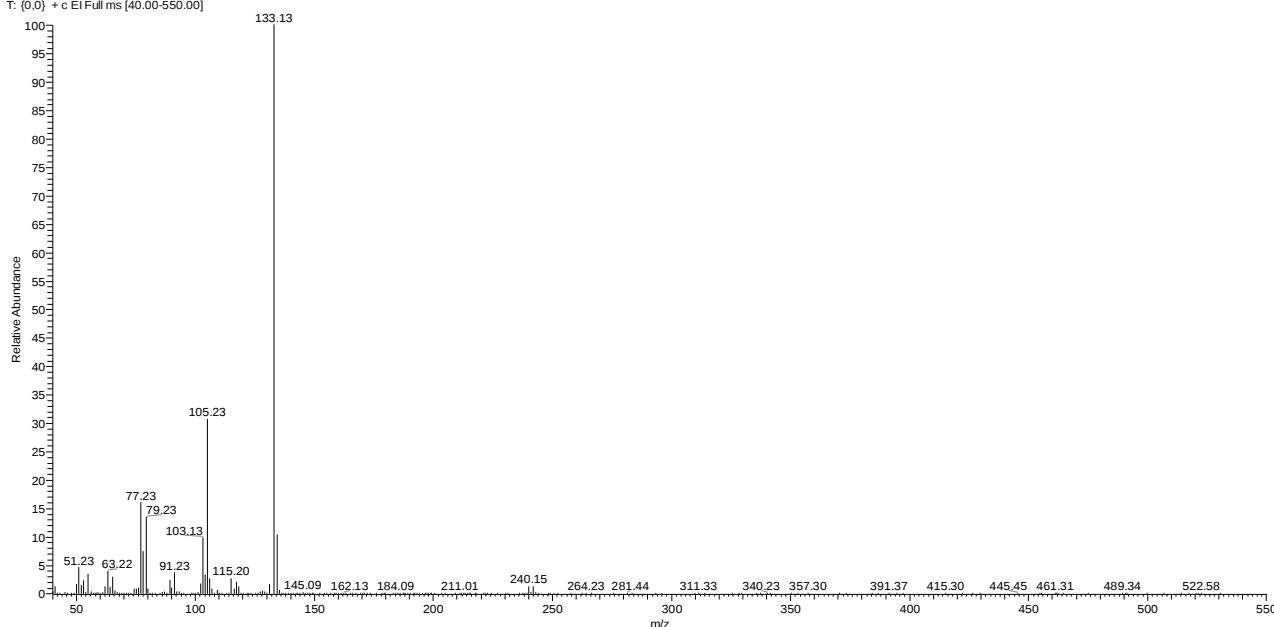


Рис. 3. Масс-спектр 2,4-диметил- α -бромпропиофенона

Исходя из 1D ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров было установлено, что в молекуле вещества присутствуют:

- метильная группа ($-\text{CH}_3$) (химический сдвиг ^1H 1.91 м.д.), связанная с метиновой группой ($-\text{CH}=\text{O}$) (химический сдвиг ^1H 5.31 м.д.), которая, в свою очередь, связана с карбонильной группой ($=\text{C}=\text{O}$) (химический сдвиг ^{13}C 193.30 м.д.) и неизвестным заместителем ($-\text{X}$); две метильные группы ($-\text{CH}_3$) (химический сдвиг ^1H 2.35 м.д.), являющиеся заместителями в бензольном кольце (в *орто*- и *пара*-положениях);

- три метиновые группы ($-\text{CH}=\text{O}$), которые входят в состав трехзамещенного бензольного

кольца (химические сдвиги ^1H 7.26 м.д., 7.78 м.д. и 7.82 м.д.). Две из указанных метиновых групп связаны между собой (^1H 7.78 м.д. и 7.82 м.д.).

На рис. 6 представлена структура исследуемого вещества. Установить природу заместителя ($-\text{X}$) методом ЯМР-спектроскопии не представляется возможным.

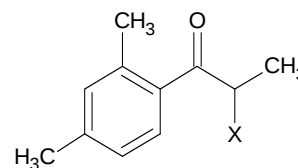


Рис. 6. Структура вещества

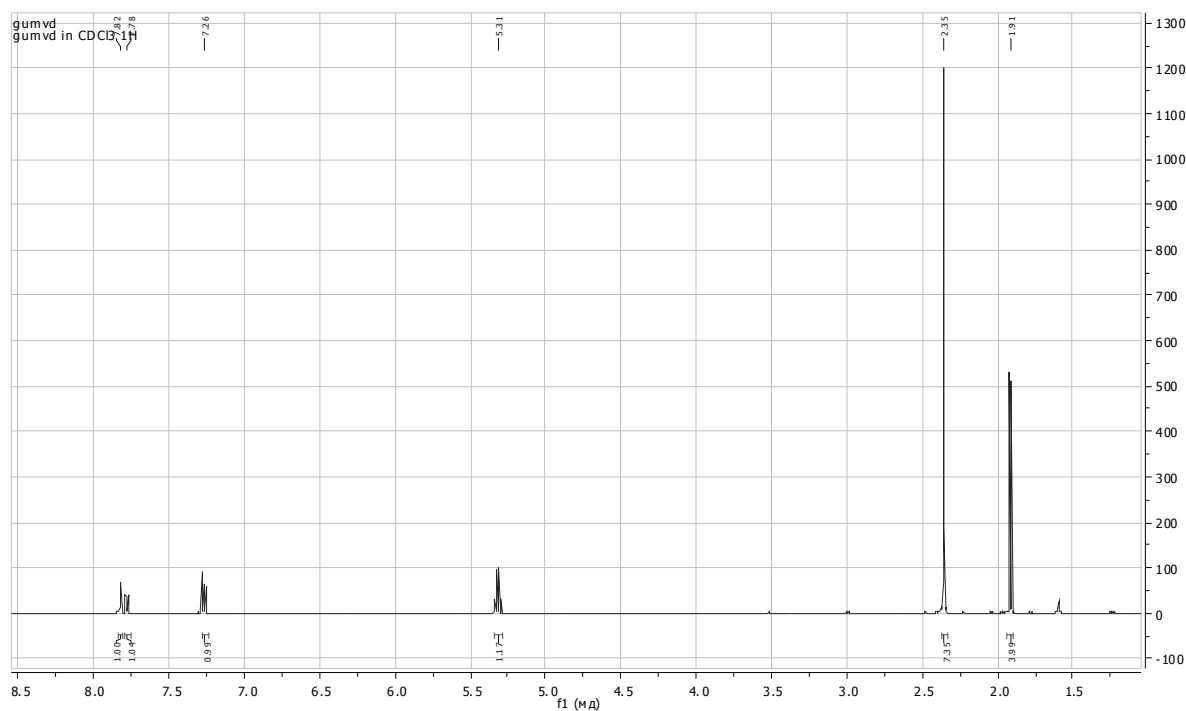


Рис. 4. 1D ^1H ЯМР-спектр вещества

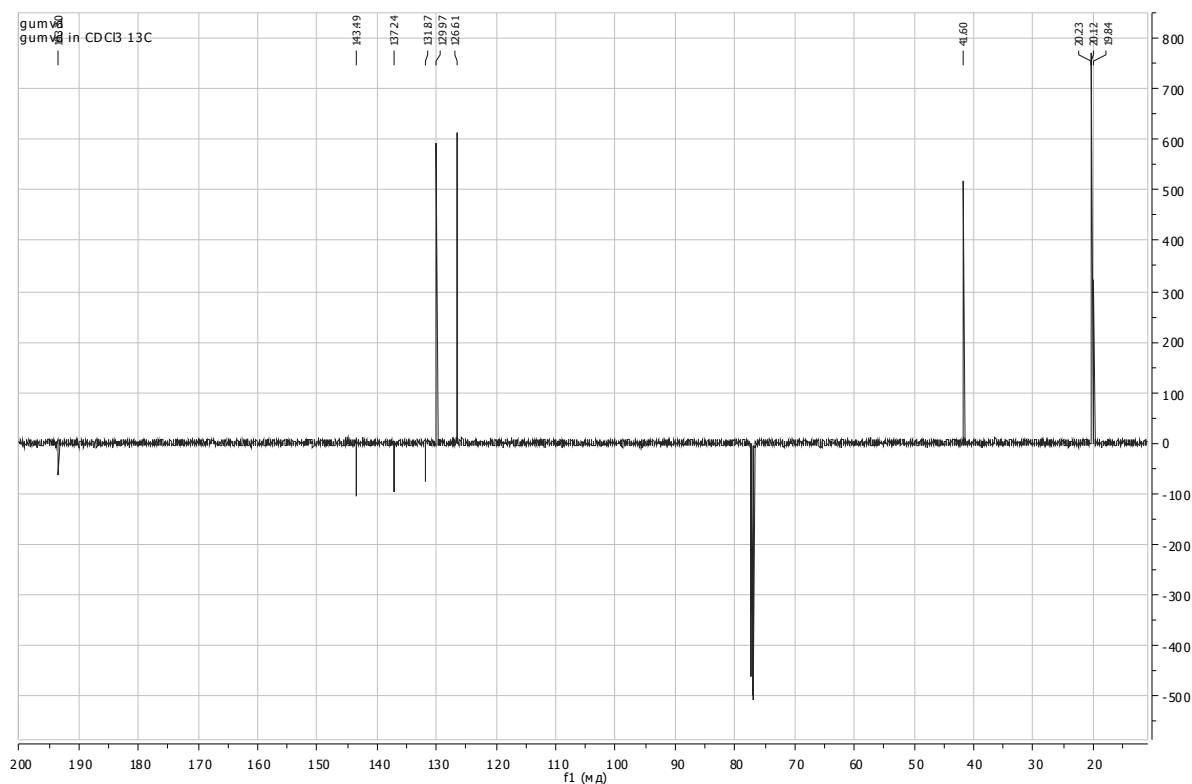


Рис. 5. 1D ^{13}C ЯМР-спектр вещества

Поэтому для этой цели проведено исследование методом рентгенофлуоресценции. Спектрограмма вещества представлена на рис. 7.

Исследование проведено неразрушающим методом. В процессе исследования вещество не видоизменялось и не расходовалось. В результате

расшифровки полученных спектрограмм и анализа интенсивности выявленных пиков проведенным исследованием установлено, что вещество содержит в качестве заместителя (-X) – бром (Br).

Проведенные исследования показали, что для качественного определения 2,4-диметил- α -

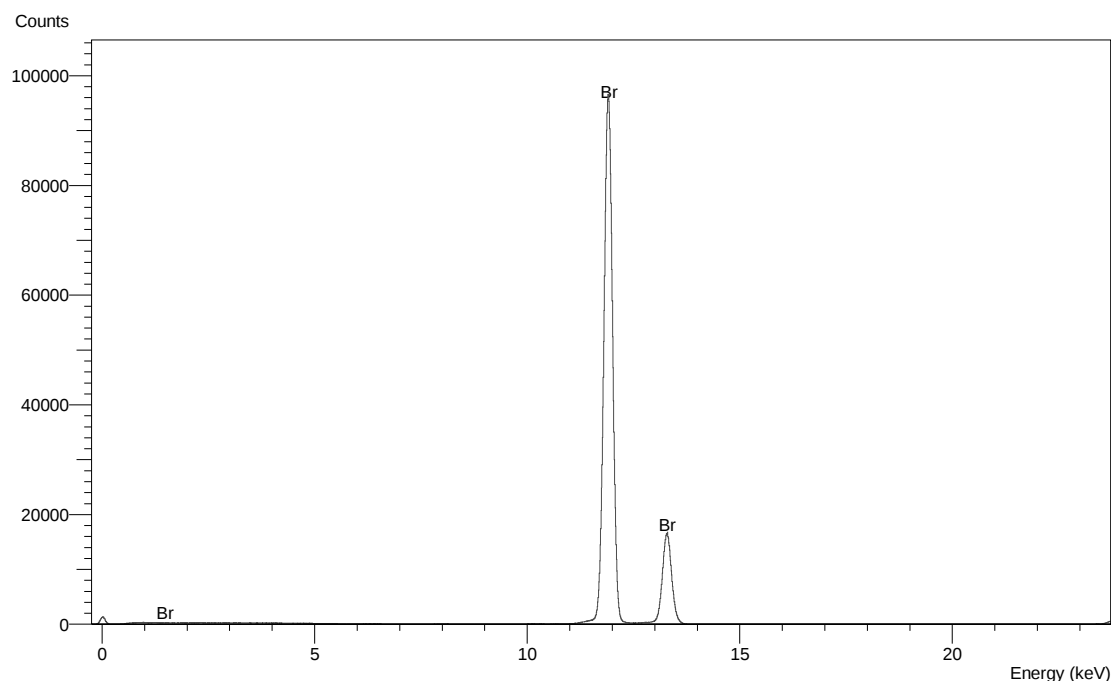


Рис. 7. Спектр рентгеновской флуоресценции вещества

бромпропиофенона целесообразно использовать комплексный подход, включающий в себя следующие методы исследования:

- метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, для получения хроматограммы и масс спектр вещества;
- метод ЯМР-спектроскопии позволяет установить точную структуру вещества;
- метод рентгенофлуоресцентного анализа, для установления содержания в исследуемом веществе заместителя - бром (Br).

Совокупность полученных результатов позволяет идентифицировать 2,4-диметил- α -бромпропиофенон, который может рассматриваться в качестве потенциального прекурсора для получения ряда веществ фенилалкиламинового ряда, в частности 2,4-ДММС (2,4-диметилметкатинона), что может являться основанием для включения этого вещества в Перечень.

Данные исследования могут использоваться для разработки методических рекомендаций по качественному определению 2,4-диметил- α -бромпропиофенону в объектах экспертного исследования.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 30 июня 1998 г. №681 «Об утверждении Перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации». <https://base.garant.ru/12112176/>

References

1. *Postanovleniye Pravitel'stva Rossiyskoy Federatsii ot 30 iyunya 1998 g. №681 «Ob utverzhdenii Perechnya narkoticheskikh sredstv, psikhotropnykh veshchestv i ikh prekursorov, podlezhashchikh kontrolyu v Rossiyskoy Federatsii* [Decree of the Government of the Russian Federation of June 30, 1998 No. 681 «On Approval of the List of Narcotic Drugs, Psychotropic Substances and Their Precursors Subject to Control in the Russian Federation»]. <https://base.garant.ru/12112176/>