



## Аналітичні підходи до диференціації позиційних ізомерів метилметкатинону у криміналістичній практиці

**Павло Лисак**

судовий експерт відділу дослідження матеріалів, речовин та виробів,  
Харківський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр  
Міністерства внутрішніх справ України, м. Харків, Україна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0213-2253>, e-mail: [lysakpaul@gmail.com](mailto:lysakpaul@gmail.com)

*Розглянуто проблему розрізнення позиційних ізомерів 2-, 3- та 4-ММС у криміналістичному аналізі. Показано обмеження ГХ-МС та переваги ІЧ-спектроскопії, РХ-МС/МС і ГХ-ВУФ, що забезпечують високу селективність і точну ідентифікацію навіть у складних матрицях.*

**Ключові слова:** синтетичні актинони; метилметкатинон; позиційні ізомери; газова хромато-мас-спектрометрія; ІЧ-спектроскопія.

## Analytical Approaches to the Differentiation of Methylmethcathinone Positional Isomers in Forensic Practice

**Pavlo Lysak**

*This paper addresses the challenge of differentiating the positional isomers 2-, 3-, and 4-MMC in forensic analysis. It highlights the limitations of GC-MS and demonstrates the advantages of IR spectroscopy, LC-MS/MS, and GC-VUV, which provide high selectivity and accurate identification, even in complex matrices.*

**Keywords:** synthetic cathinones; methylmethcathinone; positional isomers; gas chromatography-mass spectrometry; IR spectroscopy.

Мефедрон, або 4-метилметкатинон (4-ММС), уперше синтезований ще в 1928 році, набув широкої «популярності» у 2007—2010 роки як «легальна альтернатива» екстазі та кокаїну [1]. Проте після його включення до списків контрольованих речовин у багатьох країнах на ринку майже миттєво з'явилися його позиційні ізомери: 3-метилметкатинон (3-ММС, метафедрон) та 2-метилметкатинон (2-ММС). Позиційні ізомери, маючи однакову хімічну формулу та молекулярну масу, можуть мати кардинально різний правовий статус. Центральною

проблемою є нездатність стандартних методів криміналістичного аналізу надійно розрізнити позиційні ізомери синтетичних катинонів. Газова хромато-мас-спектрометрія (далі — ГХ-МС), яка традиційно вважається «золотим стандартом» для ідентифікації контрольованих речовин, виявляється неефективною для розв'язання цього завдання.

Основною перешкодою для диференціації ізомерів ММС за допомогою мас-спектрометрії є практично повна ідентичність їхніх мас-спектрів, отриманих у стандартних умовах



електронної іонізації (далі —  $EI$ ) за енергії 70 еВ. Це явище пояснюється тим, що процес фрагментації молекули катіону визначається переважно наявністю  $\beta$ -кето-фенетиламінового скелета, а не положенням метильної групи на віддаленому ароматичному кільці [2]. Фрагментація всіх трьох ізомерів відбувається однаковими шляхами.

Позиційні ізомери є сполуками з дуже близькими фізико-хімічними властивостями, такими як температура кипіння та полярність. Це призводить до того, що на стандартних слабополярних газохроматографічних колонках (наприклад, DB-1 або DB-5) вони елюються з дуже близькими часами утримування. Хоча в літературі зазвичай повідомляється про послідовний порядок елювання ( $2\text{-ММС} < 3\text{-ММС} < 4\text{-ММС}$ ), різниця в часах утримування часто становить менше 2 % і може бути недостатньою для досягнення базового розділення піків [2]. Додатковим чинником ускладнення під час аналізу синтетичних катіонів методом ГХ-МС є їхня термічна лабільність. Процес аналізу потребує випаровування зразка за високих температур в інжекторі (зазвичай  $250\text{—}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), що може спричинити часткову деградацію цих сполук. Дослідження свідчать, що синтетичні катіони можуть піддаватися окислювальній декомпозиції безпосередньо в системі ГХ-МС [3].

ІЧ-спектроскопія досліджує коливальні моди молекул. Кожен хімічний зв'язок (наприклад,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ) поглинає інфрачервоне випромінювання на певних частотах, що відпо-

відають енергії його коливань. Хоча функціональні групи, спільні для всіх трьох ізомерів, такі як кетон ( $\text{C}=\text{O}$ ) та вторинний амін ( $\text{N}-\text{H}$ ), матимуть смуги поглинання у схожих областях спектра, ключ до їх розрізнення — у коливаннях заміщеного ароматичного кільця [4]. Положення метильної групи (*орто*, *мета* або *пара*) визначає симетрію молекули. Ця симетрія, своєю чергою, накладає суворі «правила відбору», що визначають, які коливальні моди є ІЧ-активними і на яких частотах вони поглинають випромінювання. Це призводить до унікального спектрального «відбитка пальців» для кожного ізомеру. Область «відбитків пальців» між  $400\text{—}1600\text{ см}^{-1}$  містить ці та інші унікальні скелетні коливання, що дають змогу легко диференціювати ізомери під час порівняння повних спектрів з еталонною бібліотекою.

4-ММС (*пара*-заміщений) як типовий 1,4-дизаміщений бензол, 4-ММС характеризується наявністю однієї сильної смуги поглинання, що відповідає позаплощинним деформаційним коливанням  $\text{C}-\text{H}$ , зазвичай в діапазоні  $800\text{—}850\text{ см}^{-1}$ . Відносна простота його спектрального профілю в цій області є ключовим ідентифікатором.

3-ММС (*мета*-заміщений) як 1,3-дизаміщений бензол демонструє більш складний спектральний профіль. Очікується наявність трьох характерних смуг деформаційних коливань  $\text{C}-\text{H}$ : одна сильна смуга майже  $690\text{—}710\text{ см}^{-1}$ , друга сильна смуга майже  $750\text{—}810\text{ см}^{-1}$ , і третя, часто слабша, смуга майже  $860\text{—}900\text{ см}^{-1}$ ,



ця характерна картина є високоспецифічною для мета-заміщення.

2-ММС (*орто*-заміщений) як 1,2-дизаміщений бензол характеризується однією сильною смугою поглинання позаплощинних коливань C-H подібно до пара-ізомеру, але зміщеною в іншу частотну область, зазвичай в діапазоні 735—770  $\text{cm}^{-1}$ .

ГХ-ІЧ (також відома як GC-IRD або *sd*-GC-FTIR) повністю долає головне обмеження прямого ІЧ-аналізу – інтерференцію від сумішей, розріджувачів або домішок. Криміналістичні зразки рідко бувають чистими. Прямий ІЧ-аналіз такого зразка дав би композитний, неінтерпретований спектр. Поєднавши ГХ з ІЧ, цю проблему розв'язано. Газовий хроматограф фізично розділяє компоненти суміші (наприклад, 4-ММС від MDMA та інших домішок), а ІЧ-детектор потім отримує чистий, індивідуальний спектр кожного окремого компонента. У літературі описані випадки, коли ГХ-ІЧ забезпечила однозначне розрізнення ізомерів ММС у вилучених порошках та таблетках, навіть у суміші з іншими наркотиками, такими як MDMA, досягаючи високого індексу відповідності бібліотечним спектрам (>97) [5].

Рідинна хроматографія (РХ) усуває проблему термічної деградації катіонів, яка властива ГХ. Для ефективного розділення позиційних ізомерів замість стандартних колонок C18 використовують фази з альтернативними механізмами утримування, зокрема біфенільні. Вони забезпечують селективність завдяки  $\pi$ - $\pi$  взаємодіям, сила яких відрізняється для орто-,

мета- та пара-ізомерів, що й призводить до їх розділення [6]. У поєднанні з таким надійним хроматографічним розділенням, тандемна мас-спектрометрія (МС/МС), попри ідентичність спектрів фрагментації, забезпечує високу чутливість та селективність. Це робить метод РХ-МС/МС потужним інструментом для однозначної ідентифікації ізомерів ММС навіть у складних біологічних зразках.

ГХ-ВУФ (GC-VUV) є відносно новою, але надзвичайно перспективною технікою для аналізу ізомерів. Її унікальність полягає у використанні вакуумного ультрафіолетового (ВУФ) детектора, який вимірює поглинання світла в діапазоні довжин хвиль 125—240 нм. У цьому діапазоні практично всі хімічні сполуки, що містять ковалентні зв'язки, мають характерні та унікальні спектри поглинання, пов'язані з електронними переходами  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  та  $n \rightarrow \sigma^*$  [7]. ВУФ-спектр, на відміну від мас-спектра EI, є надзвичайно чутливим до загальної електронної структури молекули, на яку положення метильної групи має суттєвий вплив. Тож ВУФ-спектри для 2-, 3- та 4-ММС є унікальними та легко розрізняються.

Отже, стандартна ГХ-МС не забезпечує надійного розрізнення позиційних ізомерів ММС через ідентичність мас-спектрів та близькі часи утримування. Ефективне розв'язання цієї проблеми можливе шляхом застосування методів, які досліджують додаткові фізико-хімічні властивості молекул. ІЧ-спектроскопія, особливо у форматі ГХ-ІЧ, дає змогу ідентифікувати ізомери за унікальними спектральними «відбитками пальців».



PX-МС/МС забезпечує високу селективність і чутливість без ризику термічної деградації, а ГХ-ВУФ відкриває нові можливості завдяки чутливості до електронної структури молекул.

Комплексне застосування цих підходів значно підвищує точність криміналістичної ідентифікації та мінімізує ризик помилкової класифікації контрольованих речовин.

### Перелік джерел посилання

1. The challenge of new psychoactive substances / United Nations Office on Drugs and Crime. Vienna, 2013. 122 p.
2. Power J. D., McGlynn P., Clarke K. et al. The analysis of substituted cathinones. Part 1: chemical analysis of 2-, 3- and 4-methylmethcathinone. *Forensic science international*. 2011. Vol. 212. № 1—3. Pp. 6—12. DOI: 10.1016/j.forsciint.2011.04.020 (дата звернення: 15.09.2025).
3. Kerrigan S., Savage M., Cavazos C., Bella P. Thermal Degradation of Synthetic Cathinones: Implications for Forensic Toxicology. *Journal of Analytical Toxicology*. 2016. Vol. 40. № 1. Pp. 1—11. DOI: 10.1093/jat/bkv099 (дата звернення: 15.09.2025).
4. Verhoeven M., Bonetti J., Kranenburg R., van Asten A. Chemical identification and differentiation of positional isomers of novel psychoactive substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 166. Art. no. 117157. DOI: 10.1016/j.trac.2023.117157 (дата звернення: 15.09.2025).
5. Monti M. C., Koch K., Schlotterbeck G. Analysis of cathinone samples encountered on the black market using GC-IR. Technical Note TN54615\_E. *Thermo Fisher Scientific*. 2023. 6 p.
6. Maas A., Sydow K., Madea B., Hess C. Separation of ortho, meta and para isomers of methylmethcathinone (MMC) and methylethcathinone (MEC) using LC-ESI-MS/MS: Application to forensic serum samples. *Journal of chromatography B. Analytical technologies in the biomedical and life sciences*. 2017. Vol. 1051. Pp. 118—125. DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.01.046 (дата звернення: 15.09.2025).
7. Kranenburg R. F., García-Cicourel A. R., Kukurin C. et al. Distinguishing drug isomers in the forensic laboratory: GC-VUV in addition to GC-MS for orthogonal selectivity and the use of library match scores as a new source of information. *Forensic science international*. 2019. Vol. 302. Art. no. 109900. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109900 (дата звернення: 15.09.2025).