ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ | ORIGINAL ARTICLE
УДК 23.459.5:543.51
https://doi.org/10.35825/2587-5728-2024-8-2-109-121
https://elibrary.ru/uiyvwu

Check for updates
CC BY 4.0

Идентификация продуктов деградации 2-хлоробензальмалонодинитрила (CS) в объектах, доставленных из зоны проведения специальной военной операции

А.С. Ярлыченко, В.А. Игнатьев, М.А. Понсов, А.М. Григорьев

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр имени академика Н.Д. Зелинского» Министерства обороны Российской Федерации, 111024, Российская Федерация, г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 19
e-mail: 27nc_1@mil.ru

Формирование аэрозоля 2-хлоробензальмалонодинитрила (CS) во время горения пиротехнической смеси в газовых гранатах сопровождается образованием многочисленных продуктов термолитической деградации. Многие из этих продуктов (включая и сам CS) являются весьма реакционноспособными веществами, вследствие чего состав аэрозоля значительно отличается от набора продуктов, которые можно обнаружить впоследствии в объектах окружающей среды.
Цель работы – обнаружение и идентификация производных CS в образцах грунта и в материале газовых гранат, доставленных из зоны проведения специальной военной операции, для оценки их относительного содержания и выбора перспективных маркеров факта применения CS.
Методы исследования. Обнаружение и структурную идентификацию продуктов деградации CS выполняли методами газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии низкого и высокого разрешения.
Результаты исследования. Обнаружены более 30 соединений, являющихся продуктами окисления, восстановления, термолитической деструкции и димеризации CS и его производных. Методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, ранее не использовавшегося для подобных работ, предположительно идентифицировали пять соединений, сведения о которых в отношении газовых гранат отсутствуют в доступных нам источниках.
Вывод. В случае анализа объектов методом газовой хромато-масс-спектрометрии наиболее удобным маркером применения CS является 2-хлорбензилмалонилдинитрил, в то время как содержание самого CS может быть незначительным. Для варианта анализа методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии предпочтителен поиск продуктов циклизации CS хинолиновой природы (положительный режим ионизации), а для отрицательного режима – продуктов димеризации и восстановления CS.

Ключевые слова: *CS; газовая хромато-масс-спектрометрия; деградация; жидкостная хромато-масс-спектрометрия; маркеры воздействия; специальная военная операция; термолиз; точные массы*

Для цитирования: *Ярлыченко А.С., Игнатьев В.А., Понсов М.А., Григорьев А.М. Идентификация продуктов деградации CS в объектах, доставленных из зоны проведения специальной военной операции. Вестник войск РХБ защиты. 2024;8(2):109–121. EDN:uiyvwu. https://doi.org/10.35825/2587-5728-2024-8-2-109-121*

Прозрачность финансовой деятельности: *авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.*

Конфликт интересов: *А.М. Григорьев является членом редколлегии журнала (с 2024 г.). Это не повлияло на процесс рецензирования и окончательное решение.*

Финансирование: *федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр имени академика Н.Д. Зелинского» Министерства обороны Российской Федерации (27 НЦ МО РФ).*

Поступила 13.06.2024 г. После доработки 23.06.2024 г. Принята к публикации 27.06.2024 г.

© А.С. Ярлыченко, В.А. Игнатьев, М.А. Понсов, А.М. Григорьев, 2024

Identification of CS Degradation Products in Objects Delivered from the Zone of a Special Military Operation

Aleksey S. Iarlychenko, Vladimir A. Ignatev, Michail A. Ponsov, Andrej M. Grigoryev

27 Scientific Centre Named after Academician N.D. Zelinsky
of the Ministry of Defence of the Russian Federation
Entuziastov Passage, 19, Moscow 111024, Russian Federation
e-mail: 27nc1@mil.ru

The formation of a CS aerosol during the combustion of a pyrotechnic mixture in gas grenades is accompanied by the formation of numerous thermolytic degradation products. Many of these products (including CS itself) are highly reactive substances, as a result of which the composition of the aerosol differs significantly from the set of products that can be subsequently detected in environmental objects.

The aim of the work is to detect and identify CS derivatives in soil samples and in the material of gas grenades delivered from the zone of a special military operation to assess their relative content and select promising markers of the fact of CS use.

Research methods. Detection and structural identification of CS degradation products were performed using gas and liquid chromatography-mass spectrometry (low- and high-resolution).

The results of the study. More than 30 compounds have been found that are products of oxidation, reduction, thermochemical degradation and dimerization of CS and its derivatives. The method of liquid chromatography-mass spectrometry, which was not previously used for such work, presumably identified five compounds, information about which in relation to gas grenades is not available in the sources available to us.

Conclusion. In the case of object analysis by gas chromatography-mass spectrometry, the most convenient marker of CS exposure is 2-chlorobenzylmalonyl nitrile, while the content of CS itself may be insignificant. For the variant of analysis by liquid chromatography-mass spectrometry, it is preferable to search for products of cyclization of CS of quinoline origin (positive ionization mode), and for the negative mode - products of dimerization and reduction of CS.

Keywords: CS, accurate masses; degradation, exposure markers, gas chromatography-mass spectrometry; liquid chromatography-mass spectrometry; special military operation; thermolysis

For citation: Iarlychenko A.S., Ignatev V.A., Ponsov M.A., Grigoryev A.M. Identification of CS Degradation Products in Objects Delivered from the Zone of a Special Military Operation. Journal of NBC Protection Corps. 2024;8(2):109–121. EDN:uiyvwu.
https://doi.org/10.35825/2587-5728-2024-8-2-109-121

Financial disclosure: The authors have no financial interests in the submitted materials or methods.

Conflict of interest statement: Andrej M. Grigoryev is a member of the Editorial Board of the journal since 2024. This had no impact on the peer review process and the final decision.

Funding: 27 Scientific Centre Named after Academician N.D. Zelinsky of the Ministry of Defence of the Russian Federation (27 SC MD RF).

Received June 13, 2024. Revised June 23, 2024. Accepted June 27, 2024

В ходе проведения специальной военной операции зафиксировано более 400 случаев применения украинскими вооруженными формированиями токсичных химикатов против Вооруженных Сил Российской Федерации, что является прямым нарушением Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении (КЗХО), ратифицированной Украиной 15 ноября 1998 г. Данные факты неоднократно приводились начальником войск радиационной, химической и биологической защиты Вооруженных Сил Российской Федерации в ходе проводимых брифингов[1].

[1] https://rutube.ru/video/520499cbb98ad773fa52ea71ba3bf9cf/?ysclid=lyeswqw9ji64213099 (дата обращения: 05.06.2024).

В качестве используемых украинской стороной токсичных химикатов нередко выступают и вещества раздражающего действия. Одно из таких веществ – CS (2-хлоробензальмалонодинитрил), *рисунок 1*, фактически применяемое как в полицейских, так и военных операциях. CS не входит в Списки Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении (КЗХО), однако это вещество соответствует критериям, применяемым к агентам для борьбы с массовыми беспорядками и поэтому – по требованиям ОЗХО – не должно использоваться в военных целях[2] [1].

В симптомы поражения CS входят раздражение глаз и слизистых оболочек дыхательных путей, вызывающих неконтролируемое закрывание глаз, затруднение дыхания, кашель, жжение и головокружение[3] [2]. Масса молекулы CS сравнительно невысока (около 188 Да), но температуры плавления и кипения значительны (93–95 и 310–315 °C соответственно), и поэтому он обычно применяется в виде аэрозоля, генерируемого посредством пиротехнических смесей. Возможный состав таких смесей включает сахар и хлорат калия[4] [3]. Газовые гранаты, содержащие CS, выпускаются рядом производителей, и, в частности, Global Ordnance (США, Флорида)[5].

Указанные физико-химические свойства CS, включая очевидную термическую стабильность и среднюю полярность (расчетная CLogP = 2,1) делают его удобным объектом для обнаружения методом газовой хроматографии (ГХ). Первая известная нам публикация, посвященная определению CS методом ГХ с электронно-захватным детектором сделана в 1971 г. сотрудниками Эджвудского арсенала, причем вместе с CS определяли возможные продукты его термолиза – 2-хлорбензальдегид (5) и 2-хлорбензилмалодинитрил (15) [4]. Решение возможных количественных вопросов при определении CS методом ГХ, сопряженной с масс-спектрометром (ГХ-МС), в том числе с использованием адсорбционных трубок, рассмотрено в гораздо более поздних работах [5, 6].

Молекула CS содержит двойную связь и две нитрильные группы, что ограничивает ее химическую стабильность. Эта особенность становится особенно заметной при высоких температурах и в присутствии других реакционноспособных соединений, в том числе материала гранат и кислорода воздуха, а также возможных биогенных воздействий [7]. Как отмечено выше, химическая и термолитическая деградация CS может протекать как в окислительном, так и в восстановительном направлениях. Существует ряд работ, посвя-

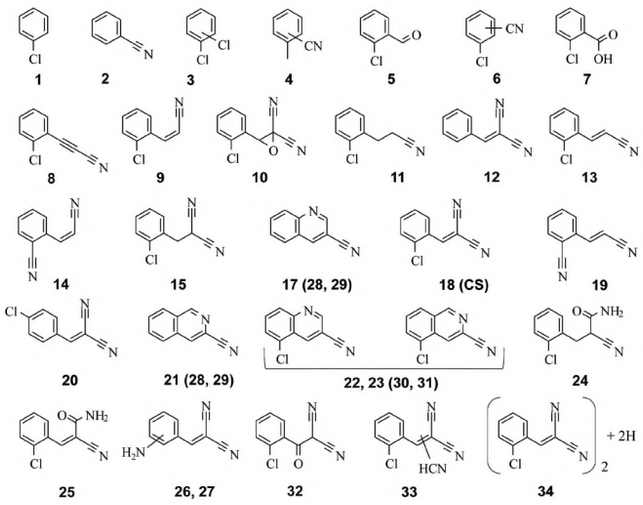

Рисунок 1 – *Структурные формулы веществ, обнаруженных в данной работе. Пояснения в тексте*

[2] Response to the Director-General's request to the Scientific Advisory Board to provide consideration on which riot control agents are subject to declaration under the Chemical Weapons Convention, OPCW Scientific Advisory Board, Twenty-Fifth Session, 27–31 March 2017, SAB-25/WP.1 of 27 March 2017. URL: https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/SAB/en/sab25wp01_e_.pdf (дата обращения: 05.06.2024).

[3] Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament; The Ministry of Foreing Affairs of Finland, University of Helsinki: Helsinki, Finland, 2023.

[4] Там же.

[5] https://www.global-ordnance.com (дата обращения: 05.06.2024).

щенных исследованию деградации CS при разных температурах и в возможном присутствии воздуха [8–10]. Методом ГХ-МС авторами этих работ было идентифицировано значительное число соединений – продуктов деградации CS. Следует отметить, что авторы указанных публикаций сосредоточились, в первую очередь, на продуктах, выделяемых гранатой в газовую фазу. Это совершенно необходимо для понимания происходящих процессов, а также для оценки возможного вреда, наносимого человеку, находящемуся в зоне действия аэрозоля. Однако такой подход мало полезен в случаях, когда необходимо установить факт применения CS в полевых условиях, учитывая значительное время, прошедшее после взрыва гранаты. Состав продуктов деградации CS, обнаруживаемых на объектах окружающей среды, может значительно отличаться от изначальной газовой (аэрозольной) смеси. Кроме того, нам не известны публикации, учитывающие возможность обнаружения продуктов деградации CS методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Цель работы – обнаружение и идентификация производных CS в образцах грунта и в материале газовых гранат, доставленных из зоны проведения специальной военной операции, для оценки их относительного содержания и выбора перспективных маркеров факта применения CS.

Для достижения данной цели применяли хромато-масс-спектрометрические методы. Учитывая известный недостаток метода ГХ-МС – ограниченность возможности элюирования тяжелых и термически нестабильных соединений – мы пользовались также методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ЖХ-МС). Для повышения надежности идентификации в обоих методах применяли масс-спектрометры высокого разрешения (ВР).

Материалы и методы

Реактивы и материалы. Ацетонитрил (Scharlab, S.L., Испания), муравьиная кислота и формиат аммония (Sigma-Aldrich, Германия) были квалификации «для ВЭЖХ». Деионизированную воду (18,2 МОм) получали с помощью системы очистки Milli-Q Advantage A10 (Merck, Германия). Все другие реагенты и растворители (квалификация не ниже х.ч.) были приобретены в Химмед (Россия).

Объекты анализа и подготовка проб. Для проведения химического анализа из зоны проведения специальной военной операции были доставлены следующие объекты.

1. Три отработанные газовые гранаты, содержащие черный порошок. Первая и третья гранаты имели маркировку «ALSG 272. CS smoke grenade», вторая была не маркирована.

2. Двенадцать образцов грунта, отобранных вблизи места применения гранат.

Пробы готовили по одной схеме. Содержимое гранат (0,5 г) экстрагировали метиленхлоридом или ацетонитрилом (1 мл) при перемешивании на шейкере (500 об/мин, 10 мин). Полученные смеси центрифугировали (15000 об/мин, 5 мин). Надосадочную жидкость (для метиленхлорида) вводили в газовый хроматограф или (для ацетонитрила) разводили водой (1:1) и вводили в жидкостной хроматограф.

К образцам грунта (1 г) добавляли метиленхлорид (1 мл) и перемешивали на шейкере (500 об/мин, 10 мин). Полученные смеси центрифугировали (3000 об/мин, 10 мин), надосадочную жидкость упаривали в токе азота примерно до 100 мкл и вводили в газовый хроматограф.

Газовая хромато-масс-спектрометрия. Газовые масс-хроматограммы получали с помощью двух систем.

Первая состояла из газового хроматографа 8890, соединенного с моноквадрупольным масс-спектрометром 5977 (Agilent Technologies). Компоненты проб разделяли на колонке HP-1ms (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм, Agilent) согласно температурной программе: 40 °C (1 мин), 10°/мин (280 °C, 5 мин). Газноситель гелий (постоянная скорость потока, 1,44 мл/мин), объем вводимой пробы 1 мкл, режим ввода без деления потока. Температуры инжектора и интерфейса 270 и 290 °C соответственно. Масс-спектрометр работал в режиме электронной ионизации (ЭИ, 70 эВ) диапазон сканирования 39–600. Температуры ионного источника и масс-фильтра были 230 и 150 °C соответственно. Систему применяли для первичной идентификации и примерной оценки относительного содержания аналитов согласно площадям пиков по выбранным ионам (метод внутренней нормировки).

Вторая включала газовый хроматограф Trace 1610, оснащенный колонкой TR-5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) и соединенной с масс-спектрометром типа квадруполь-орбитальная ловушка Orbitrap Exploris GC 240 (Thermo Fisher Scientific, ФРГ). Температурная программа элюирования компонентов была той же, что и для первой системы. Газноситель гелий (постоянная скорость потока, 1 мл/мин), объем вводимой пробы 1 мкл, режим ввода с делением потока (1:10). Масс-спектры регистрировали в режиме ЭИ (70 эВ),

разрешение 60000, диапазон сканирования 50–600. Индексы удерживания измеряли относительно смеси n-алканов C10–C40. Систему применяли для подтверждения идентификации.

Жидкостная хромато-масс-спектрометрия. Применяемая система состояла из жидкостного хроматографа сверхвысокого давления Ultimate 3000, соединенного с трибридным масс-спектрометром высокого разрешения Orbitrap Fusion Lumos (Thermo Fisher Scientific, США). Для разделения компонентов проб применяли колонку Acclaim RSLC 120 C18 (100 мм × 2,1 мм, 2,2 мкм, Thermo), термостатированную при 40 °C. Компонентами подвижной фазы были фаза A (0,1 об. % муравьиной кислоты в воде) и B (ацетонитрил), подаваемые со скоростью потока 0,5 мл/мин согласно программе: 2 % фазы B (0–1 мин), 2–98 % B (1–8 мин), 98 % B (8–9 мин), 98-2 % B (9–9,1 мин), 2 % фазы B (9,1–11 мин). Для создания слабоосновного (pH ~ 7,5) элюента заменяли фазу A на раствор формиата аммония с добавками водного раствора аммиака.

Объем вводимой пробы 5 мкл.

Масс-спектрометр настраивали для работы в режиме электрораспылительной ионизации (ЭРИ) с ионным источником HESI-II при следующих условиях: вид газа для ионного источника и высокоэнергетичной диссоциации, активируемой соударением (HCD) – азот; вид газа для диссоциации, активируемой соударением в линейной ионной ловушке (CID) – гелий; поток дополнительного (Aux) и продувочного (Sweep) газа – 10 и 1 усл. ед. соответственно; давление в распылителе (Sheath) – 50 psi; температуры распыления и трубки переноса ионов – 350 и 325 °C соответственно; напряжение при распылении в положительном и отрицательном режимах – 3500 и 2500 В соответственно. Систему применяли для подтверждения идентификации и для поиска термически нестабильных компонентов.

Результаты и обсуждение

ГХ-МС. Первичным способом идентификации компонентов проб было автоматизированное сравнение их масс-спектров со спектрами, приведенными в библиотеке NIST2020. Всего обнаружили 25 соединений, структурные формулы которых приведены на *рисунке 1*. Идентификацию подтверждали при регистрации точных масс молекулярных ионов и наиболее интенсивных ионов масс-спектра. Примерное содержание компонентов относительно CS оценивали методом внутренней нормировки площадей пиков ГХ-МС по выбранным ионам. При выборе ионов предпочтение отдавали молекулярным ионам, или – при их малой относительной интенсивности или при наличии матричных влияний – другим тяжелым интенсивным ионам масс-спектра. В *таблице 1* приведены теоретические массы этих ионов, их состав и отклонение измеренных величин *m/z* от теоретических (массовый сдвиг). Результаты нормировок для содержимого трех гранат и восьми проб грунта приведены в *таблице 2*. В четырех оставшихся пробах грунта CS и компоненты, отнесенные к его применению, не нашли.

Следует учесть, что при горении пиротехнической смеси в гранате, возможная конверсия CS может определяться рядом термолитических процессов, и в том числе окислением, гидролизом, восстановлением и пиролитический деструкцией. Во влажном грунте молекула CS подвержена преимущественно гидролизу и окислению, причем эти процессы могут иметь биогенный характер. Учитывая возможные ложноположительные результаты идентификации, мы сосредоточились на производных хлорбензола и нитрильных производных, встречаемость которых в природе сравнительно малозначительна.

Набор соединений, обнаруженных в пробах, включает ряд изомеров. К ним можно отнести соединения 12, 14, 17, 19, 21 ($C_{10}H_6N_2$) и 16, 18, 20, 22, 23 ($C_{10}H_5ClN_2$) Однако даже значительное различие структур этих соединений сопровождается сходством масс-спектров, что приводит к затруднениям при идентификации в отсутствие образцов сравнения. Поэтому для отнесения наблюдаемых компонентов были использованы данные работ [8, 9], индексы удерживания, приведенные в библиотеке NIST2020, и единственный образец сравнения (18, CS).

Наблюдаемое содержание легких летучих компонентов (1–4) очень мало. Исключение составляет только бензонитрил (2) в гранате № 2, площадь пика которого лишь в 4 раза меньше, чем CS (18). В этой же гранате отмечено наибольшее количество его хлорированного производного (6).

Согласно ряду работ [4, 7, 9, 10], 2-хлорбензальдегид (5) должен быть одним из основных компонентов окислительной деградации CS. Тем не менее, значительное содержание этого компонента отмечали только в гранатах, причем площадь его пика может превышать CS. Медианное значение относительной площади 2-хлорбензальдегида в пробах грунта

Таблица 1 – *Характеристики соединений, обнаруженных методом ГХ-МС в содержимом гранат и в грунте*

№	Соединение	Брутто-формула молекулы	Индекс	Ион для колич. оценки, *m/z*	Брутто-формула иона	Сдвиг, *m/z*
1	Хлорбензол	C_6H_5Cl	844	112,0074	$[M]^{+\bullet}$	-0,26
2	Бензонитрил	C_7H_5N	984	103,0417	$[M]^{+\bullet}$	0,50
3	Дихлоробензол	$C_6H_4Cl_2$	1037	145,9685	$[M]^{+\bullet}$	0,44
4	Метилбензонитрил	C_8H_7N	1070	117,0573	$[M]^{+\bullet}$	0,36
5	2-Хлорбензальдегид	C_7H_5ClO	1123	138,9945	$[M-H]^{+\bullet}$	1,67
6	Хлорбензонитрил	C_7H_4ClN	1172	137,0027	$[M]^{+\bullet}$	0,72
7	2-Хлорбензойная кислота	$C_7H_5ClO_2$	1360	155,9973	$[M]^{+\bullet}$	0,46
8	3-(2-Хлорфенил)пропиненитрил	C_9H_4ClN	1364	161,0027	$[M]^{+\bullet}$	0,52
9	2-Хлороциннамоилнитрил (Z-)	C_9H_6ClN	1382	163,0183	$[M]^{+\bullet}$	0,55
10	2,2-Дициано-3-(2-хлорфенил)оксиран	$C_{10}H_5ClN_2O$	1388	141,0447	$[M-CO-Cl]^{+\bullet}$	0,64
11	3-(2-Хлорфенил)пропанонитрил	C_9H_8ClN	1396	125,0153	$[M-CH2CN]^{+\bullet}$	-0,03
12	Бензилиденмалонилдинитрил	$C_{10}H_6N_2$	1454	154,0526	$[M]^{+\bullet}$	0,90
13	2-Хлороциннамоилнитрил (E-)	C_9H_6ClN	1467	163,0183	$[M]^{+\bullet}$	0,17
14	2-Цианоциннамоилдинитрил (Z-)	$C_{10}H_6N_2$	1476	154,0526	$[M]^{+\bullet}$	-0,29
15	2-Хлорбензилмалонилдинитрил	$C_{10}H_7ClN_2$	1504	125,0153	$[M-CH(CN)CN]^{+\bullet}$	-0,09
16	CS изомер 1	$C_{10}H_5ClN_2$	1505	188,0136	$[M]^{+\bullet}$	0,66
17	3-Хинолин карбонитрил	$C_{10}H_6N_2$	1519	154,0526	$[M]^{+\bullet}$	0,01
18	CS (2-хлоробензальмалонодинитрил)	$C_{10}H_5ClN_2$	1547	188,0136	$[M]^{+\bullet}$	-0,49
19	2-Цианоциннамоилдинитрил (E-)	$C_{10}H_6N_2$	1591	154,0526	$[M]^{+\bullet}$	0,11
20	4-Хлоробензальмалонодинитрил	$C_{10}H_5ClN_2$	1640	188,0136	$[M]^{+\bullet}$	0,58
21	3-Изохинолин карбонитрил	$C_{10}H_6N_2$	1641	154,0526	$[M]^{+\bullet}$	-0,09
22	CS (циклизация 1)	$C_{10}H_5ClN_2$	1659	188,0136	$[M]^{+\bullet}$	0,10
23	CS (циклизация 2)	$C_{10}H_5ClN_2$	1800	188,0136	$[M]^{+\bullet}$	0,50
24	2-Хлорофенил-цианопропанамид	$C_{10}H_9ClN_2O$	1832	173,0709	$[M-Cl]^{+\bullet}$	-0,18
25	2-Хлорофенил-цианопропенамид	$C_{10}H_7ClN_2O$	1874	171,0553	$[M-Cl]^{+\bullet}$	0,50

Примечание.

Таблица составлена авторами по собственным данным.

невелико (около 6 %), что может быть объяснено высокой химической активностью. Подтверждением этого предположения является 2-хлорбензойная кислота (7), присутствующая в грунтах и не найденная в гранатах.

Масс-спектр 3-(2-хлорфенил)пропиненитрила (8) отсутствует в библиотеке NIST2020, однако это вещество отмечено в работах [8, 9]. Идентификацию вещества 8 выполняли на основании полученного масс-спектра высокого разрешения и опубликованного времени удерживания. Масс-спектр приведен на *рисунке 2*.

Два 2-хлороциннамоилнитрила (цис- и транс-изомеры, 9 и 13 соответственно) являются продуктами формального восстановления CS и последующего элиминирования HCN. Их относительное содержание невелико как в гранатах, так и в грунте (медиана менее 6 % от пика CS). Относительное медианное содержание продукта их дехлорирования (12, бензилиденмалонилдинитрил) почти в 6 раз ниже. Еще одно соединение, происхождение которого можно объяснить аналогичными процессами (элиминирование HCN и дигидрирование) – 3-(2-хлорфенил)пропанонитрил (11) было найдено почти во всех пробах при невысоком содержании; продукт дехлорирования этого вещества не обнаружили.

Присутствие в пробах заметного количества вещества 10, идентифицированного как эпоксидное производное CS (2,2-дициано-3-(2-хлорфенил)оксиран) выглядит необычно ввиду его очевидной реакционноспособности. Однако вещество 10 идентифицировано в ранних работах [8, 9] с использованием вещества сравнения, а его спектры

Таблица 2 – *Доли площадей пиков соединений относительно CS*

№	Соединение	Гранаты			Грунт							
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Хлорбензол	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	Бензонитрил	0,00	0,25	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	Дихлоробензол	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Метилбензонитрил	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	2-Хлорбензальдегид	**1,34**	**1,93**	0,52	0,13	0,02	0,07	0,02	0,23	0,01	0,13	0,04
6	Хлорбензонитрил	0,07	0,14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	2-Хлорбензойная кислота	0,00	0,00	0,00	0,15	0,04	0,15	0,02	0,48	0,01	0,62	0,13
8	3-(2-Хлорфенил)пропиненитрил	0,12	0,03	0,02	0,05	0,01	0,00	0,01	0,11	0,00	0,09	0,02
9	2-Хлороциннамоилнитрил (Z-)	0,05	0,04	0,02	0,08	0,03	0,00	0,02	0,22	0,01	0,23	0,05
10	2,2-Дициано-3-(2-хлорфенил)оксиран	0,02	0,16	0,00	0,00	0,07	0,00	0,19	0,00	0,24	0,00	0,16
11	3-(2-Хлорфенил)пропанонитрил	0,04	0,07	0,07	0,18	0,03	0,00	0,01	0,26	0,01	0,45	0,06
12	Бензилиденмалонилдинитрил	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,01
13	2-Хлороциннамоилнитрил (E-)	0,12	0,10	0,06	0,09	0,02	0,00	0,01	0,23	0,01	0,26	0,06
14	2-Цианоциннамоилдинитрил (Z-)	0,34	0,57	0,32	**1,49**	0,60	**4,19**	0,19	**5,21**	0,17	**7,28**	**1,77**
15	2-Хлорбензилмалонилдинитрил	0,00	0,00	0,03	**4,18**	**1,61**	**10,2**	0,53	**19,0**	0,61	**26,1**	**5,63**
16	CS изомер 1	0,05	0,04	0,02	0,10	0,03	0,26	0,01	0,26	0,01	0,60	0,08
17	3-Хинолин карбонитрил	0,25	0,29	0,08	0,20	0,07	0,56	0,03	**1,66**	0,04	**1,47**	0,32
18	CS (2-хлоробензалмалонодинитрил)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
19	2-Цианоциннамоилдинитрил (E-)	0,90	**1,20**	0,70	**1,06**	0,45	**3,44**	0,20	**6,56**	0,21	**6,55**	**1,73**
20	4-Хлоробензалмалонодинитрил	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02
21	3-Изохинолин карбонитрил	0,16	0,22	0,09	0,45	0,13	0,74	0,00	**2,27**	0,05	**1,60**	0,48
22	CS (циклизация 1)	0,33	0,10	0,05	0,16	0,07	0,48	0,02	0,70	0,02	0,85	0,17
23	CS (циклизация 2)	0,21	0,03	0,02	0,10	0,06	0,37	0,02	0,54	0,02	0,62	0,12
24	2-Хлорофенил-цианопропанамид	0,00	0,00	0,01	0,98	0,81	**5,00**	0,23	**9,00**	0,29	**10,9**	**2,71**
25	2-Хлорофенил-цианопропенамид	0,05	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,01	0,09	0,03

Примечание.
Полужирным шрифтом выделены значения, превышающие CS.
Таблица составлена авторами по собственным данным.

приведены в ряде библиотек, включая NIST2020[6], Wiley12[7] и Designer Drug 2023[8]. Измерения точных масс ионов его масс-спектра подтвердили достоверность сделанной идентификации.

Происхождение двух 2-цианоциннамоилдинитрилов (цис- и транс-изомеры, 14 и 19 соответственно) можно объяснить на основании гомолитического элиминирования атома хлора в молекуле CS с последующей миграцией нитрильной группы на бензольное ядро через образование пятичленного цикла и элиминированием протона [8]. Относительные площади пиков этих соединений велики (в особенности, для транс-изомера, причем медианное значение сравнимо с площадью пика CS), но отсутствие хлора в молекулах делает их неудобными объектами для подтверждение применения CS.

2-Хлорбензилмалонилдинитрил (15) – вещество, наиболее заметное в пробах грунта и почти отсутствующее в материале гранат, *рисунок 3*. Этот факт можно объяснить, как (вероятно) большей химической стабильностью, так и большей летучестью вещества 15 по сравнению с CS. В большинстве проб

[6] NIST/EPA/NIH 20 Mass Spectral Library. National Institute of Standards and Technology Mass Spectrometry Data Center. Gaithersburg, USA. https://chemdata.nist.gov/dokuwiki/doku.php?id=chemdata:start (дата обращения: 05.06.2024).

[7] https://www.mswil.com/software/spectral-libraries-and-databases/wiley-spectral-libraries/wiley-12th-edition (дата обращения: 05.06.2024).

[8] https://sciencesolutions.wiley.com/news-wiley-announces-release-of-mass-spectra-of-designer-drugs-to-accelerate-forensics-analysis-of-fentanyls-cannabinoids-and-more (дата обращения: 05.06.2024).

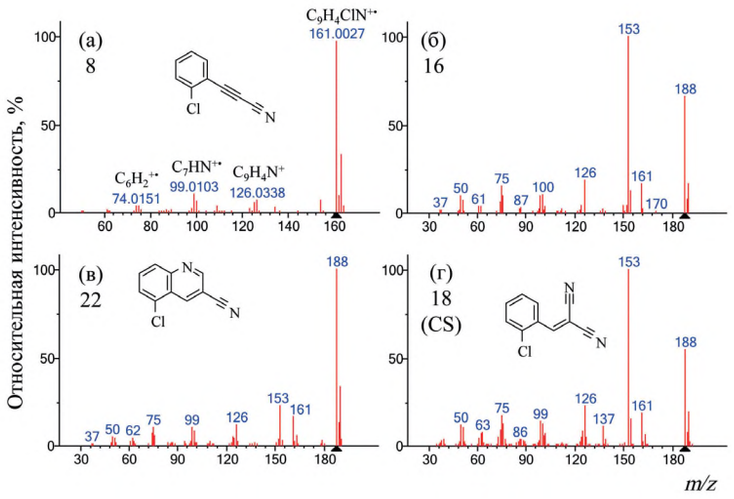

Рисунок 2 – *Масс-спектры (ГХ-МС, ЭИ) вещества 8 с брутто-формулами ионов (а) и молекулярных изобаров CS (б, в). Масс-спектр CS (г) приведен для сравнения (рисунок подготовлен авторами по собственным данным)*

грунта площадь пика 15 значительно превышает CS (в пробе грунта № 7 – более, чем в 26 раз). По совокупности важнейших признаков (стабильность, сходство структуры с CS при наличии атома хлора и значительная относительная площадь пика) 2-хлорбензилмалонилдинитрил пригоден в качестве косвенного маркера применения CS.

Структуры двух сильно удерживающихся веществ – 17 и 21 (3-хинолинкарбонитрил и 3-изохинолинкарбонитрил соответственно) кардинально отличаются от других продуктов деградации CS вследствие бициклической природы. Их можно рассматривать как продукты циклизации CS и вещества 14 (Z-2-цианоциннамоилдинитрил). Оба вещества присутствуют почти во всех пробах, причем в пробах грунта № 5 и 7 их содержание превышает CS.

Четыре вещества (16, 20, 22 и 23) имеют масс-спектры, подобные CS (18) и, по-видимому, одинаковые брутто-формулы. Вещество 20 (4-хлоробензальмалонодинитрил), изомер CS по положению атома хлора на кольце, идентифицировали по времени удерживания [8, 9], и его содержание в пробах невелико. Однако в этих работах ничего не сообщалось о сильно удерживающихся молекулярных изобарах CS (22 и 23). Их относительное содержание в материале гранат невелико, но становится заметным в пробах грунта (в грунте № 7 доля площади пика вещества 22 составляет более 0,8 от площади пика CS). Разумеется, надежная идентификация этих веществ была бы возможна только с применением стандартов. Тем не менее, можно отметить, что значительное удерживание веществ 22 и 23 свидетельствует о возможном наличии второго цикла в структурах, и это предположение подтверждается высокой относительной интенсивностью молекулярных ионов в их масс-спектрах, что

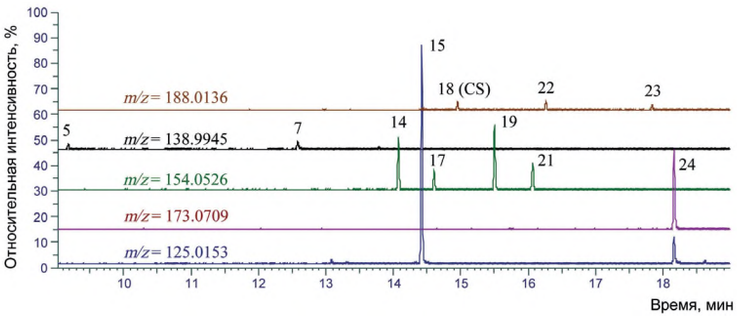

Рисунок 3 – *ГХ-МСВР хроматограммы экстракта пробы грунта № 5 (толерантность m/z = 5 ppm). Приведены только соединения с относительной площадью пиков более 0,2 (рисунок подготовлен авторами по собственным данным)*

характерно для прочных молекул, *рисунок 2*. Можно предположить, что вещества 22 и 23 являются хлорированными аналогами хинолинов 17 и 21 соответственно. Слабо удерживающееся вещество 16 имеет масс-спектр, полностью подобный CS, но предположения о его структуре сделать затруднительно: сходство масс-спектров должно свидетельствовать о сходстве структур, но возможные варианты (циклизация или увеличение расстояния между атомом хлора и боковой динитрильной цепью ведет к увеличению, а не к уменьшению удерживания.

Сильно удерживающиеся вещества 24 и 25 образованы частичным гидролизом одной из нитрильных групп веществ 15 и 18 (CS) соответственно. Масс-спектр вещества 24 отсутствует в библиотеке NIST2020, но имеется в Wiley12.

Обнаружение всех перечисленных веществ было подтверждено методами ГХ с электрон-захватным и термоионным детекторами при использовании индексов удерживания, измеренных с применением масс-спектрометров.

ЖХ-МС. CS не ионизируется в условиях ЭРИ и, следовательно, метод ЖХ-МС (ЭРИ) непригоден для его прямого обнаружения. Это же справедливо и для производных CS подобной структуры. Тем не менее, обнаружение ионизируемых маркеров применения CS при жидкостном скрининге, безусловно, необходимо для дальнейшего планирования процедуры анализа и – при необходимости – включения в нее газовой хроматографии с массовым или иным селективным детектированием. Можно отметить, что для установления маркерных веществ нет необходимости точного знания их структур, а достаточно уверенности в их происхождении от CS. Другими критериями выбора маркеров могут быть значительная интенсивность (пик, соответствующий веществу должен присутствовать на хроматограммах общего ионного тока) и обоснованные предположения о его структуре.

Положительный режим. Два вещества с относительно малой площадью пиков (26 и 27) идентифицировали как аминобензольные производные CS при возможной замене атома хлора на аминогруппу, *рисунки 4, 5* и *таблица 3*. Об этом свидетельствует легкое элиминирование аммиака от протонированных молекул с образованием иона с *m/z* 153, а также последовательное элиминирование боковой цепи (ионы с *m/z* 143, 116 и 93). Дополнительным подтверждением наличия аминогрупп в структурах 26 и 27 было увеличение удерживания при замене кислой фазы А на слабощелочную вследствие диссоциации протонированной аминогруппы.

Фрагментация веществ 28 и 29 позволяет сделать предположение об их бициклической структуре с присоединенной нитрильной группой. Протонированные молекулы обоих веществ легко элиминируют HCN (ион с *m/z* 128); другие интенсивные ионы спектра образованы отщеплением соединений ацетиленовой природы (C_2H_2, ион с *m/z* 129 и C_4H_2, ион с *m/z* 105). Ионы с *m/z* 91 (катион тропилия, $C_7H_7^+$) и *m/z* 77 (катион фенила, $C_6H_5^+$) характерны для соединений, в структуре которых присутствует бензольный цикл. Наличие в масс-спектре ионов с атомом кислорода (например, *m/z* 146, 119 и 95) объясняется ион-молекулярными реакциями в ионных ловушках, в которых всегда присутствуют молекулы воды. Можно предположить, что вещества 28 и 29 имеют хинолиновую природу и аналогичны веществам 17 и 21, что объясняет их способность к ионизации при ЭРИ. Пики веществ 28 и 29 наиболее интенсивны по сравнению с другими возможными маркерами,

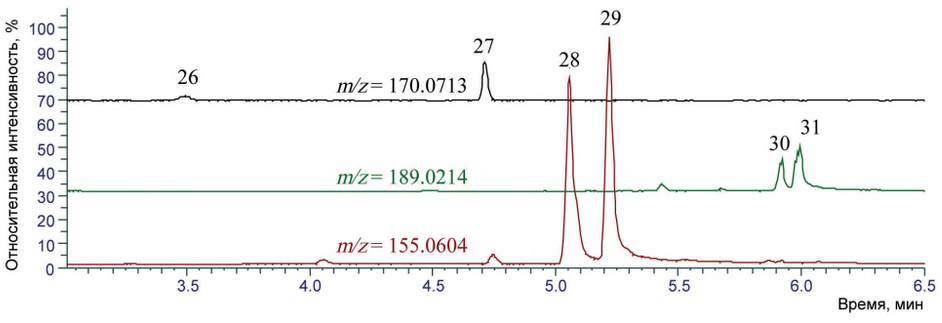

Рисунок 4 – *ЖХ-МСВР хроматограммы (положительная ЭРИ) экстракта содержимого гранаты № 1; толерантность m/z = 5 ppm*
(рисунок подготовлен авторами по собственным данным)

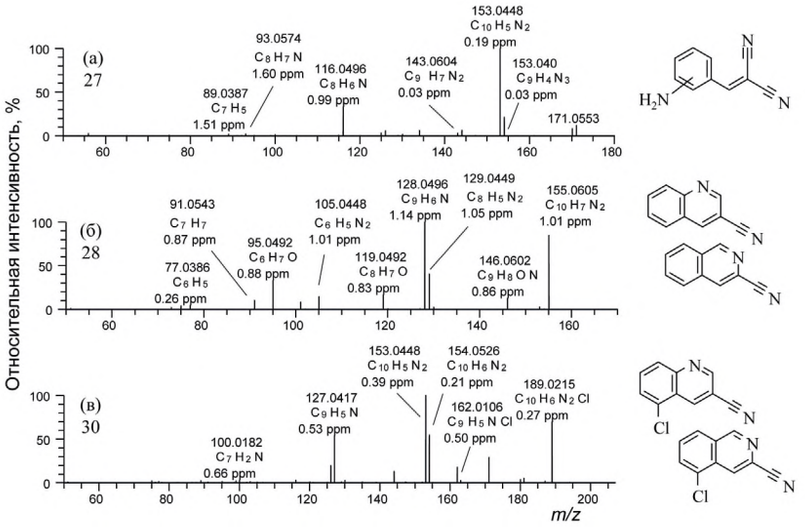

Рисунок 5 – *Масс-спектры (ЖХ-МС, положительная ЭРИ) веществ 27, 28, 30 с брутто-формулами ионов и массовыми сдвигами. Энергия HCD 52,5 % (рисунок подготовлен авторами по собственным данным)*

но, к сожалению, в их молекулах отсутствует атом хлора.

Этого недостатка лишены вещества 30 и 31, брутто-формулы которых отличаются от 28 и 29 заменой атома водорода на хлор в фениленовом остатке. Их фрагментация сводится, в основном, к элиминированию атома хлора (образование катион-радикала $C_{10}H_6N_2^{+\bullet}$, *m/z* 154), молекул HCN и HCl (*m/z* 162 и 153 соответственно). Интенсивный пик иона с *m/z* 127 ($C_9H_5N^{+\bullet}$, образован совместным элиминированием HCN и атома хлора. Такой характер фрагментации, а также способность ионизироваться при ЭРИ позволяет предположить аналогию между веществами 30, 31 и наблюдаемыми при ГХ-МС веществами 22, 23.

Отрицательный режим. В кислой подвижной фазе вещество 32 ($C_{10}H_5ClN_2O$) элюируется широким пиком, но при переходе к слабоосновному элюенту его удерживание снижается, а пик становится узким. В масс-спектре вещества 32 присутствуют пики ионов, образованные последовательным элиминированием молекул HCl, CO и HCN (*m/z* 167,139 и 112 соответственно). Вещество 32 предположительно идентифицировали как кетоновое производное CS (*рисунок 1* и *6, 7*), что подтверждается наличием двух интенсивных пиков ионов в спектре (C_3ON и C_3N_2, *m/z* 66 и 64 соответственно), образованных распадом боковой цепи. В этом случае как хроматографическое поведение, так и ионизация объяснимы кетоэнольной

Таблица 3 – *Характеристики соединений, обнаруженных методом ЖХ-МСВР в содержимом гранат*

№	Соединение	Брутто-формула молекулы	Время удерж., мин	*m/z*	Сдвиг, *m/z*	Полярность
26	2-Аминобензалмалонодинитрил 1	$C_{10}H_8N_3$	3,41	170,0713	-0,36	(+)
27	2-Аминобензалмалонодинитрил 2	$C_{10}H_8N_3$	4,68	170,0713	0,27	(+)
28	CS (дехлорирование, циклизация 1)	$C_{10}H_6N_2$	5,06	155,0604	-0,56	(+)
29	CS (дехлорирование, циклизация 2)	$C_{10}H_6N_2$	5,22	155,0604	-1,06	(+)
30	CS (циклизация 1)	$C_{10}H_5ClN_2$	5,92	189,0214	-0,45	(+)
31	CS (циклизация 2)	$C_{10}H_5ClN_2$	5,99	189,0214	-0,21	(+)
32	CS (окисление)	$C_{10}H_5ClN_2O$	5,20	203,0018	-1,90	(-)
33	CS (+HCN)	$C_{11}H_6ClN_3$	5,87	214,0178	-0,15	(-)
34	CS (димеризация, +2H)	$C_{20}H_{12}Cl_2N_4$	7,00	377,0366	0,80	(-)

Примечание.

Таблица составлена авторами по собственным данным.

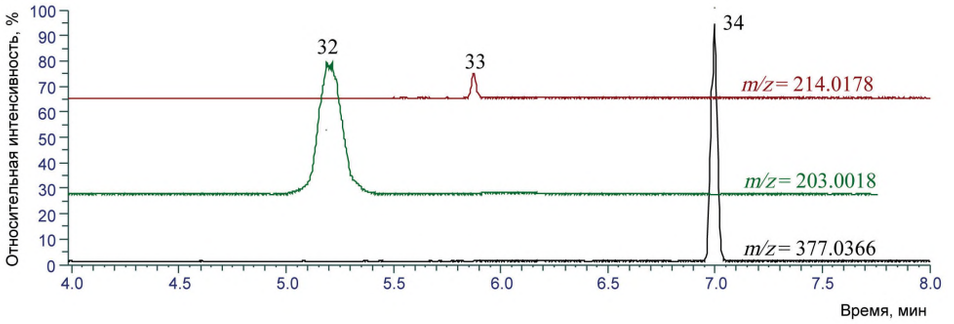

Рисунок 6 – *ЖХ-МСВР хроматограммы (отрицательная ЭРИ) экстракта содержимого гранаты № 1; толерантность m/z = 5 ppm*
(рисунок подготовлен авторами по собственным данным)

таутомерией и наличием подвижного протона. Вещество 32 может быть использовано в качестве маркера применения CS, в основном, при хроматографировании слабоосновными подвижными фазами. Однако применение традиционных кислых фаз затрудняет обнаружение 32 при его малых концентрациях в пробах ввиду значительной ширины хроматографического пика.

Удерживание вещества 33 ($C_{11}H_6ClN_3$) так же заметно снижается в слабоосновном элюенте, а его спектр малохарактеристичен. Единственный интенсивный пик иона с *m/z* 187 соответствует элиминированию молекулы HCN, что затрудняет определение структуры. Площадь пика вещества 33 относительно мала, а его молекула высоко непредельна, в ней присутствует атом хлора и три остатка CN. Согласно брутто-формуле, вещество 33 является продуктом формального присоединения HCN к молекуле CS. Совокупность этих наблюдений позволяет с высокой вероятностью предположить, что вещество 33 является производным CS.

Вещество 34 обладает наибольшим удерживанием в группе компонентов, ионизирующихся в отрицательном режиме, а его масса очень высока. Удерживание 34 не меняется при изменении pH подвижной фазы, что свидетельствует от отсутствии диссоциируемых функциональных групп. Брутто-формула вещества 34 ($C_{20}H_{12}Cl_2N_4$, масса около 378 Да) соответствует формальной димеризации CS с добавкой двух атомов водорода. Наиболее тяжелый ион в масс-спектре 34 ($C_{11}H_5ClN_3^-$, масса около 214 Да) предположительно имеет структуру, подобную 2-хлорбензилмалонилдинитрилу (15) с дополнительной нитрильной группой, а ионы с *m/z* 189 и 187 – самому 2-хлорбензилмалонилдини-

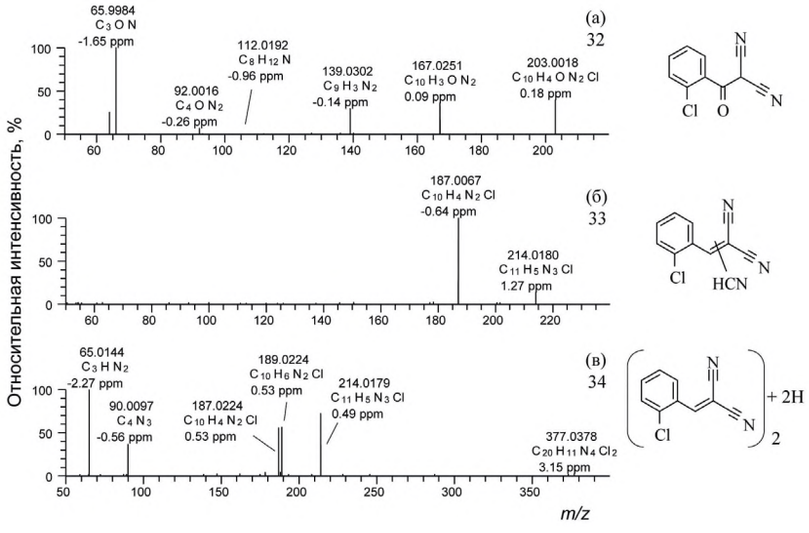

Рисунок 7 – *Масс-спектры (ЖХ-МС, отрицательная ЭРИ) веществ 32, 33, 34 с брутто-формулами ионов и массовыми сдвигами. Энергия HCD 35, 17,5 и 17,5 % для 32, 33 и 34 соответственно*
(рисунок подготовлен авторами по собственным данным)

трилу и CS, соответственно. Наличие легких интенсивных ионов с *m/z* 90 и 65, соответствующих остаткам три- и дикарбонитрила соответственно, подтверждают сделанные предположения. Значительная интенсивность вещества 34, а также очевидная характеристичность позволяет использовать его в качестве маркераиспользования CS.

Заключение

Значительная реакционная способность CS приводит к образованию ряда продуктов конверсии, образованных преимущественно в ходе процессов термолиза и окисления. Следствием этих процессов является значительное снижение концентрации исходного соединения как в содержимом гранат, так и в объектах окружающей среды вблизи места их применения. В образцах грунта и в содержимом использованных газовых гранат, доставленных из зоны проведения специальной военной операции, обнаружили 33 продукта конверсии или изомерии CS. Сведения об обнаружении восьми соединений из этого ряда в подобных объектах отсутствуют в доступных нам источниках. Было найдено, что при анализе объектов методом ГХ-МС (ЭИ) наиболее удобным маркером применения CS является 2-хлорбензилмалонилдинитрил, площадь пика которого может превышать CS более, чем в двадцать раз, в то время как обнаружение неизмененного CS затруднено из-за малого содержания. Для случая анализа проб методом ЖХ-МС (ЭРИ) предположительно идентифицировали девять маркеров применения CS, из которых наиболее удобными для положительного режима ионизации являются продукты циклизации CS хинолиновой природы, а для отрицательного режима – продукты димеризации и восстановления.

Список источников/References

1. Timperley CM, Forman JE, Åas P, Abdollahi M, Benachour D, Al-Amri AS, et al. Advice from the Scientific Advisory Board of the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons on riot control agents in connection to the Chemical Weapons Convention. *RSC Adv.* 2018;8:41731–9. https://doi.org/10.1039/C8RA08273A

2. Olajos EJ, Salm H. Riot control agents: Pharmacology, Toxicology, Biochemistry and Chemistry. *J Appl Toxicol*. 2001;21:355–91. https://doi.org/10.1002/jat.767

3. Smith PA, Kluchinsky TA, Savage PB, Erickson RP, Lee AP, Williams K, et al. Traditional Sampling With Laboratory Analysis and Solid Phase Microextraction Sampling With Field Gas Chromatography/Mass Spectrometry by Military Industrial Hygienists. *AIHA J*. 2002;63(3):284–92. https://doi.org/10.1080/15428110208984715

4. Sass S, Fisher TL, Jascot MJ, Herban J. Gas-Liquid Chromatography of Some Irritants at Various Concentrations. *Anal Chem*. 1971;43(3):462–4. https://doi.org/10.1021/ac60298a040

5. Bettencourt da Silva RJN, Silveira DM, Camões MFGFC, Borges CMF, Salgueiro PAS. Validation, Uncertainty, and Quality Control of Qualitative Analysis of Tear Gas Weapons by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Anal Lett*. 2014;47(2):250–67. https://doi.org/10.1080/00032719.2013.832274

6. Borusiewicz R. Chromatographic analysis of the traces of 2-chlorobenzalmalononitrile with passive adsorption from the headspace on Tenax TA and Carbotrap 300. *Forensic Sci Int.* 2019;303:109933. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.109933

7. Gheorghe V, Gheorghe CG, Roxana DP, Mihai S, Calin C, Sarbu EE, et al. Synthesis, Purity Check, Hydrolysis and Removal of o-Chlorobenzyliden Malononitrile (CBM) by Biological Selective Media. *Toxics.* 2023;11(8):672. https://doi.org/10.3390/toxics11080672

8. Kluchinsky TA (Jr), Savage PB, Sheely MV, Thomas RJ, Smith PA. Identification of CS-derived Compounds Formed during Heat-dispersion of CS Riot Control Agent. *J Micro Sep*. 2001;13(5):186–90. https://doi.org/10.1002/mcs.1040

9. Kluchinsky TA (Jr), Sheely MV, Savage PB, Smith PA. Formation of 2-chlorobenzylidenemalononitrile (CS riot control agent) thermal degradation products at elevated temperatures. *J Chromatogr A*. 2002;952:205–13. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00096-1

10. Hout JJ, Hook GL, LaPuma PT, White DW. Identification of Compounds Formed During Low Temperature Thermal Dispersion of Encapsulated o-Chlorobenzylidene Malononitrile (CS Riot Control Agent). *J Occu. Environ Hyg.* 2010;7(6):352–7. https://doi.org/10.1080/15459621003732721

Вклад авторов / Authors Contribution

Все авторы подтверждают соответствие своего авторства критериям ICMJE. Наибольший вклад распределен следующим образом: **А.С. Ярлыченко** – редактирование текста рукописи, работа с табличным материалом; **В.А. Игнатьев** – доработка текста, редактирование текста рукописи; **М.А. Понсов** – редактирование текста рукописи; **А.М. Григорьев** – формирование концепции статьи, написание текста рукописи / All authors confirm that they meet the International Committee of Medical Journal Editors (ICMJE) criteria for authorship. The most significant contribution were as follows: **A.C. Iarlychenko** – editing of the article, tabular work; **V.A. Ignatev** – revision of the text, editing of the article; **M.A. Ponsov** – editing of the article; **A.M. Grigoryev** – elaboration of the concept of the paper, writing of the article.

Сведения о рецензировании / Peer review information

Статья прошла двустороннее анонимное «слепое» рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе / The article has been doubleblind peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

Об авторах/ Authors

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр имени академика Н.Д. Зелинского» Министерства обороны Российской Федерации, 111024, Российская Федерация, г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 19.

Ярлыченко Алексей Сергеевич. Младший научный сотрудник.
Игнатьев Владимир Алексеевич. Старший научный сотрудник, канд. воен. наук, доцент.
Понсов Михаил Александрович. Старший научный сотрудник, канд. хим. наук, доцент.
Григорьев Андрей Михайлович. Старший научный сотрудник, д-р хим. наук.
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5971-5989

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru
Контактное лицо: Григорьев Андрей Михайлович; 27nc_1@mil.ru

27 Scientific Centre Named after Academician N.D. Zelinsky of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Entuziastov Passage, 19, Moscow 111024, Russian Federation.

Aleksey S. Iarlychenko. Researcher.
Vladimir A. Ignatev. Senior Researcher. Dr Sci. (Mil.). Associate Professor.
Michail A. Ponsov. Senior Researcher. Dr Sci. (Chem.). Associate Professor.
Andrej M. Grigoryev. Senior Researcher. Dr Sci. (Chem).
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5971-5989

Contact information for all authors: 27nc_1@mil.ru
Contact person: Andrey M. Grigoryev; 27nc_1@mil.ru