

## ВИЗНАЧЕННЯ 2-БРОМОАНІЛІНУ У ВИГЛЯДІ ТРИАЗЕНУ МЕТОДОМ ВЕРХ

*Встановлено оптимальні умови проведення реакції утворення триазену 2-бromoаніліну з 4-нітрофенілдіазоній катионом: рН 5,5–7,5; 10–20-кратний надлишок реагенту. Лінійна залежність площі хроматографічного піка від концентрації 2-бromoаніліну спостерігається в межах 20–5000 мкг/дм<sup>3</sup>. Розроблено методику визначення 2-бromoаніліну в ґрунтах методом ВЕРХ. Методику апробовано на модельних зразках та на реальному об'єкті. Проведено метрологічну обробку результатів.*

**Ключові слова:** 2-бromoанілін, триазен 2-бromoаніліну, реакція азодеривації, методика визначення, ВЕРХ.

За звичайних умов 2-бromoанілін (БА) – порошок жовтого кольору,  $t_{\text{кип}} = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 29\text{--}31\text{ }^{\circ}\text{C}$ , густина 1,57 г/см<sup>3</sup> [1, с. 165]. Використовується для синтезу пестицидів [2, с. 329], медичних препаратів [3, с. 3722], барвників [4, с. 451] та ін. Має токсичну [5, с. 3723] та канцерогенну дію [6, с. 1902; 7, с. 673].

Відомим є метод ВЕРХ з використанням твердофазної мікроекстракції [8, с. 3581–3587]. Використовували карбонові нановолокна, вилучені із сажі, одержані шляхом спалювання природних мастил. Волокна вилучались тетрагідрофураном з подальшою обробкою ультразвуком. Нановолокна було змішано з полівініловим спиртом для концентрування амінів. Визначення проводили ВЕРХ. Застосовують метод з використанням комплексоутворення з 18-краун-6 етером [9, с. 472–478], авторами вивчено параметри, що впливають на ефективність екстракції (органічний розчинник, склад донорних і акцепторних фаз та об'ємне співвідношення між ними, час екстракції, швидкість перемішування). Застосовують метод дериватизації з пентафлуоропропіоновим ангідридом [10, с. 187–195], екстракцією деривату n-гексаном з подальшим визначенням методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням та інші методи.

У цій статті наведено результати досліджень визначення 2-бromoаніліну у вигляді триазену, що утворюється в результаті реакції N-азосполучення з 4-нітрофенілдіазонієм, а також хіміко-аналітичні характеристики отриманого триазену.

### Експериментальна частина

Водний розчин БА («Меґск») готували розчиненням 172 мг аміну в 50 см<sup>3</sup> 0,01М хлоридної кислоти. Потім розчин переносили в мірну

колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і 0,01 М розчином хлоридної кислоти доводили до мітки. Водний розчин 4-нітрофенілдіазонію у вигляді тетрафторборатної солі, синтезованого за [11, с. 44], готували розчиненням у бідистильованій воді та одержували концентрацію 2,5 мг/см<sup>3</sup>. Використовували фосфатний буферний розчин – 0,15 М з рН 5,0, приготовлений за [12, с. 235].

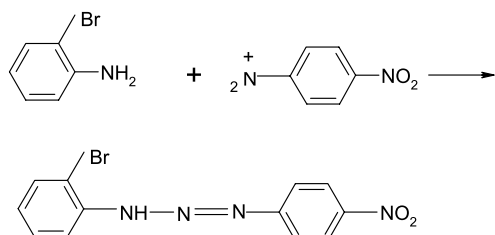
Концентрацію гідроген-іонів вимірювали на рН-метрі Mettler Toledo (Швейцарія). Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46, а спектри поглинання записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 3В (США). ІЧС записували на приладі Abator (фірма «Nicolatt», США). Хроматографічні дослідження проводили на рідинному хроматографі Perkin-Elmer (США) зі спектрофотометричним детектором. Хроматографування проводили в ізократичному режимі: колонка сталеві (250 x 4,6 мм вн. д.), заповнена фазою «Сіласорб С18», рухома фаза ацетонітрил : вода = 70 : 30, детектування проводили при  $\lambda = 392\text{ нм}$ , об'єм проби, що вводиться, 20 мкл, швидкість подачі рухомої фази – 1,2 см<sup>3</sup>/хв.

**Препаративне виділення азосполуки.** У стакані місткістю 100 см<sup>3</sup> розчиняли 60 мг у 50 см<sup>3</sup> водно-етанольного розчину при рН 5 (фосфатний буферний розчин) і після розчинення наважки аміну додавали 20 см<sup>3</sup> розчину 4-нітрофенілдіазонію у воді (2,5 мг/см<sup>3</sup>). Після перемішування розчину в ділильній лійці доливали 20 см<sup>3</sup> хлороформу. Триазен БА оранжевого кольору вилучали, струшуючи фази протягом 5 хв. Процедуру з вилучення триазену БА повторюють тричі. Об'єднані екстракти в ділильній лійці декілька разів промивали водою і сушили безводним сульфатом натрію.

Розчинник вилучали за допомогою вакуумного ротаційного випарника за температури водяної бані 50 °С.

### Результати та їх обговорення

При взаємодії ХБ у водно-етанольному розчині утворення триазену БА здійснюється за схемою:



Сухий залишок – триазен БА – аналізують на вміст карбону, бром, гідрогену та нітрогену (табл. 1).

Таблиця 1. Результати елементного аналізу триазену 2-бромоаніліну, %

| Карбон    |          | Гідроген  |          | Бром      |          | Нітроген  |          |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Обчислено | Знайдено | Обчислено | Знайдено | Обчислено | Знайдено | Обчислено | Знайдено |
| 44,88     | 45,41    | 5,27      | 5,09     | 46,45     | 47,12    | 35,57     | 34,93    |

Оптимальні умови утворення триазену БА досліджували за виходом аніонної форми, що дозволяє усувати заважаючий вплив системи. Азосполучення БА проходить у широкому інтервалі концентрації гідроген-іонів від рН 2 до рН 11 (рис. 1), однак максимальний вихід триазену БА спостерігається в межах рН 4,5–7. Зменшення виходу триазену БА при рН < 4,5 зумовлено домінуванням протонованої форми вихідного аміну, а зменшення при рН > 7 – зменшенням концентрації діазоній-катиона.

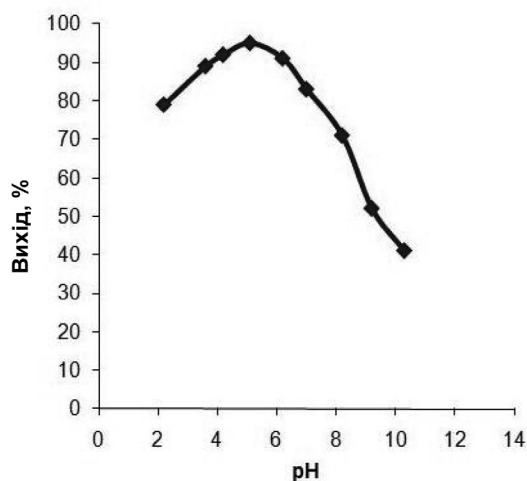


Рис. 1. Залежність виходу триазену 2-бромоаніліну від рН середовища

Для екстракції та вилучення триазену досліджували ряд органічних розчинників різних класів: зокрема, насичені вуглеводні (гексан, гептан), ароматичні вуглеводні (бензин, толуен, о-ксилен), галогенопохідні насичених вуглеводнів (дихлорметан, хлороформ, дихлоретан), естери ацетатної кислоти (етилацетат, бутилацетат, ізоамілацетат). Кращим екстрагентом виявився хлороформ. Лінійна залежність площі хроматографічного піка від концентрації ХФ спостерігається в межах 20–5000 мкг/дм<sup>3</sup>.

Проведено хроматографування одержаного екстракту. Час утримання становить 9,4 хв (рис. 2). Спостерігається симетричний окремий пік, що свідчить про відсутність накладання домішок, які могли б заважати визначенню. На хроматограмі спостерігається незначний пік таких домішок з часом утримання 7,4 хв, але, як видно з рис. 2, він має незначну площу та не накладається на пік триазену БА. Максимум

поглинання триазену БА спостерігається в кінці УФ-області спектра – при 388 нм (рис. 2).

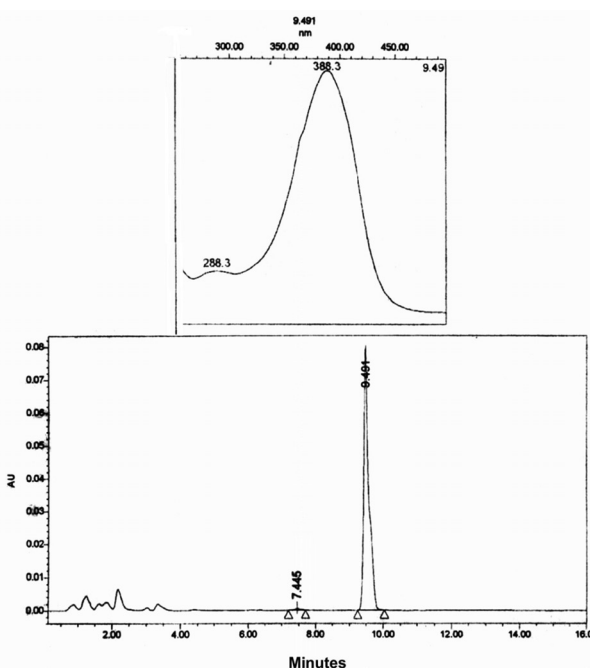


Рис. 2. PDA-хроматограма триазену 2-бромоаніліну

Досліджено кінетику та вплив кількості реагенту на утворення триазену. На основі експериментальних досліджень встановлено, що азодериват утворюється швидко, в межах 1 хв. Для повноти проведення реакції та максимального

утворення триазену БА потрібно додавати 10–20-кратний надлишок діазоній-катиона.

На основі одержаних даних розроблено методику визначення БА в ґрунтах.

#### Методика визначення 2-БА в ґрунтах.

У плоскодонну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> поміщають 25 г повітряно-сухої проби ґрунту, додають 50 см<sup>3</sup> 0,5 М НСІ і перемішують на апараті для струшування протягом 1 год. Фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера з фільтром «синя стрічка» в колбу Бунзена. Залишок на фільтрі промивають ще 25 см<sup>3</sup> 0,5 М НСІ. Фільтрат переносять у фарфорову чашку місткістю 50 см<sup>3</sup> і випарюють на піщаній бані досуха. Сухий залишок змивають 5 см<sup>3</sup> фосфатного буфера в мірну колбу місткістю 10 см<sup>3</sup>, додають 2 см<sup>3</sup> етанолу, 0,4 см<sup>3</sup> водного розчину 4-нітрофенілдіазонію, перемішують. Бідистильованою водою доводять об'єм до 10 см<sup>3</sup> і знову перемішують. Через 5 хв знову перемішують і хроматографують.

Методику апробовано на модельних зразках та реальному об'єкті – зразку проби ґрунту, відібраного в місці зберігання заборонених та непридатних пестицидів – урочищі «Промзона», с. Рокосово Хустського району

Таблиця 2. Результати визначення 2-бromoаніліну в модельних зразках ґрунту (1–3) та в ґрунті, відібраному в урочищі «Промзона» (4)

| № | Введено, мкг/кг | Знайдено, мкг/кг | S <sub>r</sub> |
|---|-----------------|------------------|----------------|
| 1 | 22,0            | 21,7 ± 0,3       | 0,05           |
| 2 | 58,0            | 58,3 ± 0,4       | 0,04           |
| 3 | 174,0           | 193,5 ± 0,6      | 0,03           |
| 4 | –               | 32,4 ± 0,3       | 0,04           |

Закарпатської області. Проведено метрологічну обробку результатів досліджень (табл. 2).

#### Висновки

Синтезовано триазен 2-бromoаніліну. Методами елементного аналізу підтверджено склад триазену. Встановлено оптимальні умови проведення реакції азодеривації: кислотність середовища, кінетику реакції, вплив концентрації реагенту. Кращим екстрагентом виявився хлороформ. Розроблено та апробовано методику визначення 2-бromoаніліну у вигляді триазену методом ВЕРХ у ґрунтах. Методику апробовано на модельних зразках та на реальному об'єкті. Наведено метрологічну обробку одержаних результатів.

#### Список літератури

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. – Т. 1 : А–Дарзана / глав. ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
2. Ni Y. Simultaneous determination of three herbicides by differential pulse voltammetry and chemometrics / Y. Ni, L. Wang, S. Kokot // Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes. – 2011. – Vol. 46, № 4. – P. 328–335.
3. Synthesis and evaluation of selegiline derivatives as monoamine oxidase inhibitor, antioxidant and metal chelator against Alzheimer's disease / S. Xie, J. Chen, X. Li [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 23, № 13. – P. 3722–3729.
4. Facile synthesis and controllable bromination of asymmetrical intermediates of perylene monoanhydride/monoimide diester / R. Wang, Z. Shi, C. Zhang [et al.] // Dyes and Pigments. – 2013. – Vol. 98. – P. 450–458.
5. Synthesis and evaluation of selegiline derivatives as monoamine oxidase inhibitor, antioxidant and metal chelator against Alzheimer's disease / S. Xie, J. Chen, X. Li [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 23, № 13. – P. 3722–3729.
6. Ahmed M. K. Application of Vibrational Spectroscopy to the Determination of Viscosity and Aniline Value of Hexanol Blended Diesel / M. K. Ahmed, M. Gonsalves // Petroleum Science and Technology. – 2015. – Vol. 33, № 23–24. – P. 1901–1907.
7. The metabolism of 4-bromoaniline in the bilecannulated rat: application of ICPMS (79/81Br), HPLC-ICPMS & HPLC-oa TOFMS / C. Duckett, M. McCullagh, C. Smith, I. D. Wilson // Xenobiotica. – 2015. – Vol. 45, № 8. – P. 672–680.
8. Carbon nanofibers extracted from soot as a sorbent for the determination of aromatic amines from wastewater effluent samples / S. Vadukumpully, C. Basheer, C. S. Jeng, S. Valiyaveetil // Journal of Chromatography A. – 2011. – Vol. 1218, № 23. – P. 3581–3587.
9. Sarafraz-Yazdi A. A new high-speed hollow fiber based liquid phase microextraction method using volatile organic solvent for determination of aromatic amines in environmental water samples prior to high-performance liquid chromatography / A. Sarafraz-Yazdi, F. Mofazzeli, Z. Es'haghi // Talanta. – 2009. – Vol. 79, № 2. – P. 472–478.
10. Determination of Three Carcinogenic Aromatic Amines in Urine of Smokers and Nonsmokers / K. Riedel, G. Schererl, J. Engl [et al.] // Journal of Analytical Toxicology. – 2006. – Vol. 30, № 4. – P. 187–195.
11. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – М. : Химия, 1970. – 343 с.
12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 456 с.

I. Maga

## DETERMINATION OF 2-BROMOANILINE IN THE FORM OF TRIAZENE BY METHOD HPLC

*Triazine 2-bromoanilin (BA) has been synthesized. The synthesis was carried out in aqueous-ethanol solution at pH 5 (phosphate buffer solution) by azoderivation reactions with 4-nitrophenyl diazonium cation. By elemental analysis, the structure of the resulting triazenes proved to contain carbon, chlorine, hydrogen, and nitrogen.*

*Optimal conditions for the formation of triazenes BA were defined by the ionic form release, which allows to eliminate the systems prevention impact. Azo compound BA occurs in a wide range of concentration of hydrogen ions from pH 2 to pH 11, but the maximum yield of BA triazenes occurs within the pH of 4.5–7. Reduction of the output of BA triazenes at pH < 4.5 is due to the dominance of the original amine form, and decrease at pH > 7 by the decrease in the concentration of diazonium cations.*

*For extraction and removal of triazenes we investigated a number of organic solvents of different classes. In particular: aliphatic hydrocarbons (hexane, heptane), aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, o-xylene); halogen derivatives of aliphatic hydrocarbons (dichloromethane, chloroform, dichloroethane); acetic acid esters (ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate). The best extractant was chloroform.*

*The linear dependence of chromatographic peak area on the BA concentrations was observed in the range of 20–5000 mg/l. Chromatography was conducted for the obtained extract. Retention time is 9.4 min. There is a single symmetrical peak indicating the absence of contaminants overlay that could interfere with determination. In the chromatogram there is a significant peak of such impurities with retention time of 7.4 minutes, which has a small area and does not overlap the peak of BA triazene. Maximum absorption of BA triazene occurs at the end of the UV spectrum: at 388 nm. The kinetics and the impact on the number of reagent triazenes formation was studied. The experiment showed that azo derivative is formed quickly: within 1 minute. For complete reaction and maximum BA triazenes formation it is necessary to add 10–20 fold excess of diazonium cations.*

*The study resulted in the method for determination of 2-chlorophenoles in soils by high performance liquid chromatography. The method was tested on samples of the model and the real object.*

**Keywords:** 2-bromoaniline, triazene, azoderivation reaction, method for determination, high performance liquid chromatography.

*Матеріал надійшов 14.01.2016*