

Jelena Radivojević¹, Evica Ivanović¹, Jelena Popović-Djordjević¹, Nemanja Trišović², Nebojša Banjac^{1*}

¹Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Katedra za hemiju i biohemiju, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 547.556.33:544.164.032.732

doi: 10.5937/zasmat1904331R



Zastita Materijala 60 (4)
331 - 335 (2019)

Uticaj rastvarača na apsorpcione spektre prehrambenih azo boja

IZVOD

Uticaj polarnosti rastvarača na apsorpcione spektre prehrambenih azo boja ispitivan je metodom linearne korelacije energije solvatacije (LSER). U ovu svrhu korišćeno je šest prehrambenih azo boja i to: tartrazin (E 102), ponceau 4R (E 124), azorubin (E 122), brilijant crna (E 151), amarant (E 123) i gelb oranž S (E 110). Apсорpcioni spektri rastvorenih azo boja određeni su u talasnom opsegu vidljivog zračenja, odnosno u opsegu od 380 do 760 nm, u osam rastvarača različite polarnosti. Polarnost samih boja je uticala na izbor malog broja polarnih rastvarača. Spektre ispitivanih azo boja karakteriše jedan apсорpcioni maksimum. Efekat polarnosti rastvarača i efekat vodoničnog vezivanja rastvarač-rastvorena supstanca ispitivan je primenom Kamlet-Taftove solvatochromne jednačine. Linearne korelacije apсорpcionih maksimuma sa parametrima Kamlet-Taftove solvatochromne jednačine dala je zadovoljavajuće rezultate.

Ključne reči: Solvatochromizam, Kamlet-Taft, Azo boje, LSER.

1. UVOD

Sintetičke prehrambene boje se upotrebljavaju kao aditivi u hrani i imaju za cilj korekciju prirodne boje proizvoda i dobijanje proizvoda atraktivnog izgleda. Azo boje su bitni i najbrojniji predstavnici sintetičkih prehrambenih boja. Dobijene su u reakciji kuplovanja diazonijum soli sa različitim aromatičnim jedinjenjima u velikim količinama, čistoći i stalnom kvalitetu. Azo boje imaju veliku prednost u odnosu na prirodne prehrambene boje u smislu toplotne, hemijske i svetlosne stabilnosti. Takođe, navedene boje su bez ukusa i pružaju visok stepen obojenja [1]. Sintetičke azo boje koje su ispitivane u ovom radu su: tartrazin (E 102), ponceau 4R (E 124), azorubin (E 122), brilijant crna (E 151), amarant (E 123) i gelb oranž S (E 110) i predstavljaju boje koje se često upotrebljavaju u prehrambenoj industriji.

Bitno je napomenuti da pored industrije hrane, gde se značajno primenjuju, azo boje se koriste za bojenje tekstila, u industriji kozmetike, a mogu se koristiti zbog velike toplotne i hemijske stabilnosti, kao noseći azo-metalni filmovi kod optičkih diskova [2,3]. Određene, slabo fluorescentne azo boje, se

takođe mogu koristiti kao fototermalna senzibilizujuća sredstva u fotodinamičkoj terapiji nekih oblika raka i drugih bolesti [4].

Kvantitativna procena uticaja rastvarača na UV/Vis apсорpcione maksimume azo boja izvršena je korišćenjem modela linearne korelacije solvatacionih energija, odnosno primenom Kamlet-Taftove jednačine [5]. Takođe, kvantitativna procena uticaja rastvarača na UV/Vis apсорpcione spektre pojedinih azo boja izvršena je korišćenjem metode višestruke linearne regresije [6].

Pošto azo boje zbog svoje raznovrsne upotrebe predstavljaju široku temu, u ovom radu izvršeno je snimanje apсорpcionih spektara azo boja u osam rastvarača različite polarnosti, pri čemu je za njihovu kvantitativnu procenu specifičnih i nespecifičnih interakcija između rastvarača i boja, korišćen koncept linearne korelacije solvatacionih energija (LSER).

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U cilju ispitivanja uticaja rastvarača na apсорpcione maksimume, korišćene su prehrambene boje rastvorene u rastvaračima određene polarnosti. U ovu svrhu korišćeno je šest azo boja: **1** tartrazin (E 102), **2** ponceau 4R (E 124), **3** azorubin (E 122), **4** brilijant crna (E 151), **5** amarant (E 123) i **6** gelboranž S (E 110) (Slika 1).

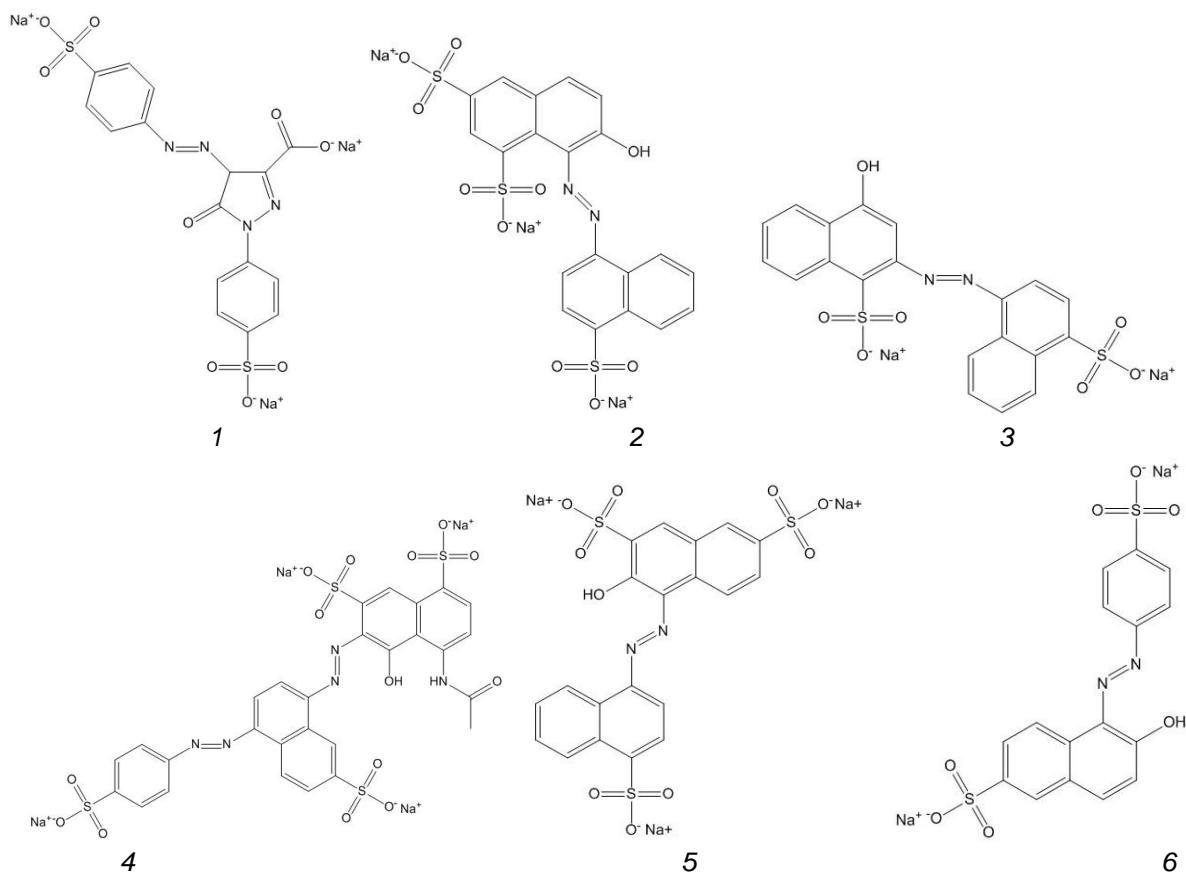
*Autor za korespondenciju: Nebojša Banjac

E-mail: nbanjac@agrif.bg.ac.rs

Rad primljen: 15. 05. 2019.

Rad prihvaćen: 17. 07. 2019.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

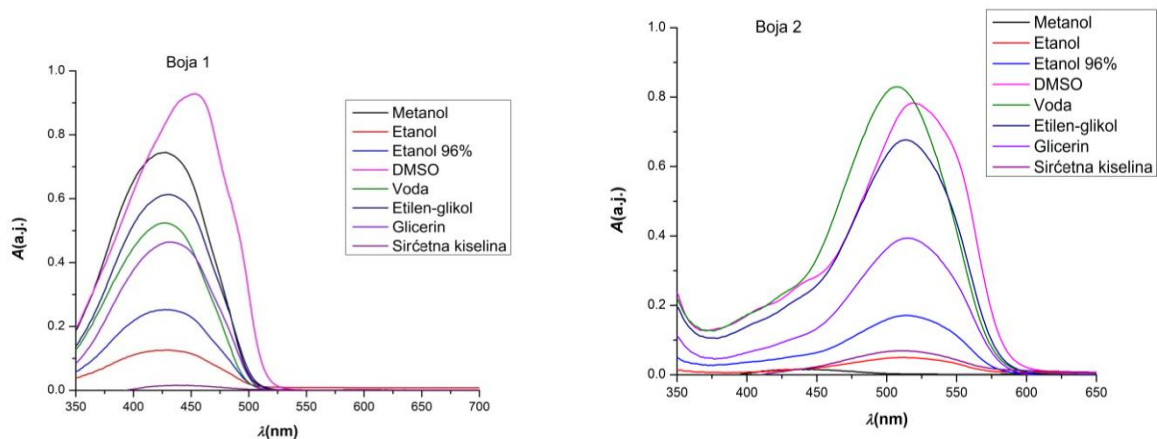


Slika 1. Strukture azo boja: **1** tartrazin (E 102), **2** ponceau 4R (E 124), **3** azorubin (E 122), **4** brilijant crna (E 151), **5** amarant (E 123) i **6** gelb oranž S (E 110)

Figure 1. Structure of azo dyes: **1** tartrazine (E 102), **2** ponceau 4R (E 124), **3** azorubine (E 122), **4** brilliant black (E 151), **5** amaranth (E 123) i **6** gelb orange S (E 110)

Apsorpcioni spektri rastvorenih azo boja snimljeni su u talasnom opsegu vidljivog zračenja, odnosno od 380 do 760 nm, na aparatu UV-1700 Shimadzu, u osam rastvarača različite polarnosti (Slika 2). Izbor rastvarača je bio ograničen zbog velike polarnosti samih molekula azo boja. Koriš-

ćeno je sedam protičnih i jedan aprotičan rastvarač. Koncentracija rastvorenih azo boja je iznosila 5×10^{-5} mol/dm³. Priprema rastvarača nije posebno vršena, jer su korišćeni rastvarači visokog stepena čistoće.



Slika 2. Apsorpcioni spektri boje **1** (tartrazina, E 102) i boje **2** (ponceau 4R, E 124) u ispitivanim rastvaračima

Figure 2. Absorption spectrum dyes **1** (tartrazin, E 102) and dyes **2** (ponceau 4R, E 124) in the investigated solvents

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Spektre ispitivanih azo boja karakteriše jedan apsorpcioni maksimum koji potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskog prelaza. Polarniji rastvarači pomeraju apsorpcione frekvence ka manjim talasnim dužinama, odnosno imaju hipsokromni efekat, što se

može videti na osnovu vrednosti talasnih brojeva prikazanih u Tabeli 1. Aprotični rastvarači pomeraju apsorpcione maksimume ka većim talasnim dužinama. Protični rastvarači ostvaruju jače interakcije sa hromoforima, pa je potrebna veća energija za prelaz elektrona iz osnovnog u ekscitovano stanje.

Tabela 1. Vis apsorpcioni talasni brojevi u rastvaračima različite polarnosti

Table 1. Vis absorption wavelengths in solvents of different polarities

| Rastvarač/ Boja | $\nu_{\max} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ | | | | | |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Metanol | 23,36 | 19,61 | 19,38 | 17,42 | 19,23 | 20,83 |
| Etanol | 23,36 | 19,46 | 19,23 | 17,36 | 19,08 | 20,75 |
| Etanol 96% | 23,42 | 19,49 | 19,23 | 17,3 | 19,19 | 20,70 |
| H ₂ O | 23,47 | 19,72 | 19,38 | 17,54 | 19,19 | 20,75 |
| DMSO | 22,08 | 19,27 | 18,80 | 16,92 | 19,05 | 20,41 |
| Etilen-glikol | 23,26 | 19,49 | 19,19 | 17,27 | 19,05 | 20,62 |
| Glicerol | 23,20 | 19,42 | 19,12 | 17,12 | 18,98 | 20,49 |
| Sirćetna kiselina | 22,99 | 19,65 | 19,53 | 17,39 | 19,05 | 20,88 |

Efekat polarnosti rastvarača i efekat vodoničnog vezivanja rastvarač-rastvorena supstanca ispitivan je metodom linearne korelacije energije solvatacije (LSER), odnosno primenom Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine [7].

$$\nu = \nu_0 + s \pi^* + b \beta + a \alpha \quad (1)$$

gde je π^* - mera dipolarnosti/polarizabilnosti rastvarača, parametar β se odnosi na sposobnost rastvarača da primi proton u vodoničnoj vezi (HBA), dok parametar α se odnosi na sposobnost

rastvarača da donira proton u vodoničnoj vezi (HBD). Regresioni koeficijenti s , b i a , opisuju osetljivost apsorpcionih frekvenci na različite tipove interakcija između rastvorene supstance i rastvarača.

Korelacija spektroskopskih podataka i vrednosti Kamlet-Taftovih parametara izvršena je metodom višestruke linearne regresije. Utvrđeno je da vrednosti apsorpcionih frekvenci ispitivanih azo boja, u osam rastvarača, pokazuju zadovoljavajuću korelaciju sa parametrima α , β i π^* (Tabela 2).

Tabela 2. Regresione vrednosti apsorpcionih maksimuma i solvatohromnih parametara

Table 2. Regression fits to the solvatochromic parameters

| No. | ν_0 (10^{-3} cm^{-1}) | s (10^{-3} cm^{-1}) | b (10^{-3} cm^{-1}) | a (10^{-3} cm^{-1}) | R^a | S^b | F^c | n^d |
|-----|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|---------|-------|
| 1 | 18,77 ($\pm 0,55$) | 0,80 ($\pm 0,21$) | 3,32 ($\pm 0,50$) | 1,93 ($\pm 0,17$) | 0,995 | 0,08 | 69,01 | 6 |
| 2 | 17,44 ($\pm 0,17$) | 0,80 ($\pm 0,06$) | 1,36 ($\pm 0,15$) | 0,66 ($\pm 0,04$) | 0,999 | 0,02 | 141,65 | 5 |
| 3 | 19,72 ($\pm 0,32$) | -0,34 ($\pm 0,12$) | -0,76 ($\pm 0,29$) | 0,34 ($\pm 0,09$) | 0,997 | 0,04 | 51,42 | 5 |
| 4 | 13,48 ($\pm 1,05$) | 1,18 ($\pm 0,37$) | 3,01 ($\pm 0,93$) | 1,19 ($\pm 0,27$) | 0,962 | 0,10 | 8,23 | 6 |
| 5 | 17,61 ($\pm 0,03$) | 0,57 ($\pm 0,01$) | 1,13 ($\pm 0,03$) | 0,36 ($\pm 0,01$) | 0,999 | 0,002 | 1194,63 | 5 |
| 6 | 17,95 ($\pm 1,05$) | 0,78 ($\pm 0,37$) | 2,25 ($\pm 0,94$) | 0,79 ($\pm 0,27$) | 0,949 | 0,10 | 3,04 | 5 |

^aKorelacioni koeficijent, ^bStandardna greška, ^cFišerov test, ^dBroj rastvarača korišćen u proračunu

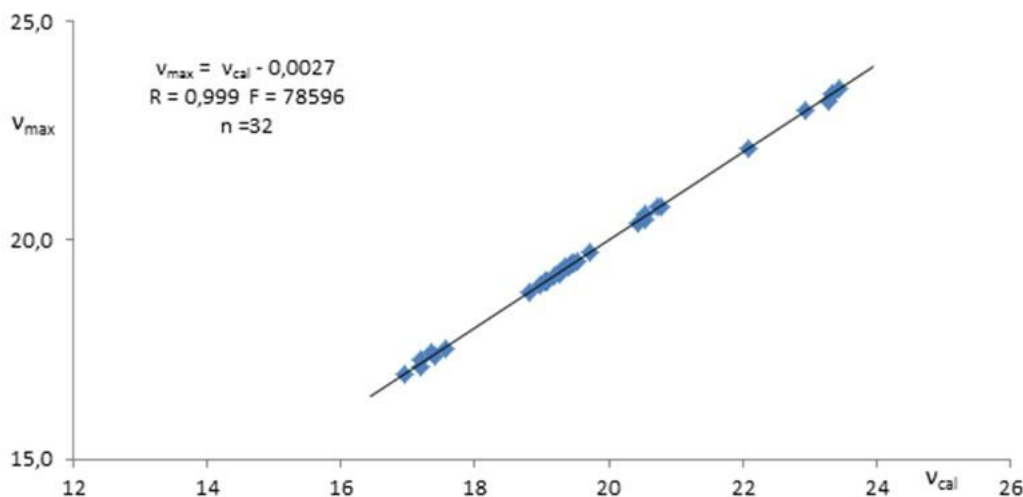
Pozitivne vrednosti koeficijenata s , b i a u solvatohromnoj jednačini (Tabela 2) ukazuju da dolazi do hipsokromnog pomeranja apsorpcionih traka sa povećanjem dipolarnosti/polarizabilnosti rastvarača, i sa povećanjem proton-akceptorskih i proton-donorskih efekata rastvarača i da su više

izražene u osnovnom nego u ekscitovanom stanju. Jedino kod boje 3 (azorubin) to nije slučaj, gde negativne vrednosti s i b ukazuju na batohromno pomeranje sa povećanjem dipolarnosti/polarizabilnosti rastvarača i sa povećanjem proton-akceptorskih efekata rastvarača i da su više izra-

ženi u ekscitovanom, nego u osnovnom stanju. Pozitivna vrednost koeficijenta a kod jedinjenja **3** ukazuje da su proton donorski efekti rastvarača više izraženi u osnovnom nego u ekscitovanom stanju. Velike vrednosti regresionih koeficijenata ukazuju na ispravnost primenjenog Kamlet-

Taftovog modela linearne korelacije solvatacionih energija.

Korelacija eksperimentalno određenih apsorpcionih maksimuma sa vrednostima računski određenih apsorpcionih maksimuma ukazuju na visok stepen uspešnosti upotrebljenog modela (Slika 3).



Slika 3. Korelacija eksperimentalno određenih vrednosti apsorpcionih maksimuma $v_{exp} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ i izračunatih vrednosti apsorpcionih maksimuma $v_{cal} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Figure 3. Correlation of the experimental determined values of the absorption maximum $v_{exp} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ and the calculated values of the absorption maximum $v_{cal} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Procentni udeli solvatohromnih parametara za ispitivane azo boje (Tabela 3), pokazuju da je najveći udeo solvatohromnih efekata posledica baznosti i kiselosti rastvarača (odnosi se na specifične interakcije rastvarač-rastvorena supstanca), a ne dipolarnosti/polarizabilnost rastvarača (predstavljaju nespecifične interakcije rastvarač-rastvorena supstanca). Specifične interakcije rastvarač-rastvorena supstanca pokazuju da je dominantan efekat koji se odnosi na baznost rastvarača i njegovu mogućnost da primi proton u vodoničnoj vezi, što je u skladu sa strukturom ispitivanih azo boja.

Tabela 3. Procentni udeli solvatohromnih parametara

Table 3. Percentage contribution of solvatochromic effects

| No | P_{π^*} (%) | P_{β} (%) | P_{α} (%) |
|----|-----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 13,22 | 54,88 | 31,90 |
| 2 | 28,37 | 48,23 | 23,40 |
| 3 | 23,61 | 52,78 | 23,61 |
| 4 | 21,93 | 55,95 | 22,12 |
| 5 | 27,67 | 54,85 | 17,48 |
| 6 | 20,42 | 58,90 | 20,68 |

4. ZAKLJUČAK

Apsorpcioni maksimumi ispitivanih prehrambenih azo boja: tartrazin (E 102), ponceau 4R (E 124), azorubin (E 122), brilijant crna (E 151), amarant (E 123) i gelboranž S (E 110), zavise od polarnosti rastvarača. Navedeni efekti su kvantitativno izraženi primenom modela linearne korelacije energije solvatacije, odnosno korelacijom spektroskopskih podataka i vrednosti Kamlet-Taftovih parametara primenom metode višestruke linearne regresione analize, što je u ovom radu i pokazano.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za podršku u izradi rada (projekti br. TR31006 i III 46009).

5. LITERATURA

- [1] M.J.Scotter (2015) Colour Additives for Foods and Beverages, Elsevier Science, Cambridge UK.
- [2] H.Zollinger (2003) Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, Wiley-VCH, Weinheim.

- [3] Y.Geng, D.Gu, F.Gan (2004) Application of novel azo metal thin film in optical recording, *Opt. Mater.*, 27(2), 193-197.
- [4] S.J.Isak, E.M.Eyring, J.D.Spikes, P.A.Meekins (2000) Direct blue dye solutions: photo properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 134(1-2), 77-85.
- [5] J.M.Mirkovic, B.Đ.Bozic, D.R.Mutavdzic, G.S.Uscumlic, D.Ž.Mijin (2014) Solvent and structural effects on the spectral shifts of 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-pyridones, *Chemical Physics Letters*, 615, 62–68.
- [6] M.S.Masoud, R.M.I.Elsamra, S.S.Hemdan (2017) Solvent, substituents and pH effects towards the spectral shifts of some highly coloured indicators, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(7-8), 851–864.
- [7] Y.Marcus (1993) The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents, *Chemical Society Reviews*, 6(22), 409-416.

ABSTRACT

SOLVENT INFLUENCE ON ABSORPTION SPECTRA OF FOOD AZO DYES

The solvent influence on absorption spectra of food azo dyes was examined by the method of Linear Solvation Energy Relationships (LSER). For this purpose, six azo dyes were used: tartrazine (E 102), ponceau 4R (E 124), azorubin (E 122), brilliant black (E 151), amaranth (E 123) and gelb orange S (E 110). Absorption spectra of dissolved azo dye have been recorded in the wavelength range of visible radiation, or from 380 to 760 nm, in eight solvent of different polarity. The choice of the solvent was limited due to the high polarity of the azo dye molecules themselves. The effect of solvent dipolarity/polarizability and solvent/solute hydrogen bonding interaction are analysed by means of the linear solvation energy relationship (LSER) concept proposed by Kamlet and Taft. The linear correlation of the absorption maxima with parameters of Kamlet-Taft solvatochrome equation yielded satisfactory results.

Keywords: Solvatochromism, Kamlet-Taft, Azo dyes, LSER.

Scientific paper

Paper received: 15. 05. 2019.

Paper accepted: 17. 07. 2019.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal