

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СИНТЕТИЧНИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ПІДСОЛОДЖУВАЧІВ І ПРОДУКТІВ ЇХ ДЕСТРУКЦІЇ З ГЕТЕРОПОЛІАНІОНОМ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ

Наведені ІЧ-спектри синтетичних нітрогеновмісних підсолоджувачів (аспартам) і продуктів деструкції підсолоджувачів (цикламат і сахарин), а також ІЧ-спектри гетерополіаніону структури Кеггіна 12-молібдофосфатної гетерополікислоти. За допомогою отриманих даних досліджено реакцію взаємодії перелічених підсолоджувачів і продуктів їх деструкції з ГПА структури Кеггіна і підтверджено іонно-асоціативний характер взаємодії утворених сполук. Це дає можливість використовувати отримані іонні асоціати як електродно-активні речовини (ЕАР) для синтезу плівкових полівінілхлоридних мембран іонселективних електродів (ІСЕ), оборотних до перелічених підсолоджувачів і продуктів їх деструкції.

Синтетичні нітрогеновмісні підсолоджувачі (аспартам, цикламат і сахарин) широко використовуються в харчовій промисловості як замітники природного цукру. Тому існує необхідність у постійному аналітичному контролі вмісту даних підсолоджувачів у промисловій харчовій продукції.

У науковій літературі описано різноманітні методи кількісного визначення даних підсолоджувачів. Наприклад, сахарин можна визначати за допомогою ІЧ-спектроскопії [1], але цей метод дає похибку до 15%, що значно звужує коло його застосування. Крім того, наведені спектрофотометричні методи визначення сахарину [2–5], недоліками яких є токсичність реагентів, що використовуються в аналізі та низька чутливість (межа виявлення підсолоджувача за цими методами складає не більше $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

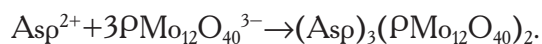
Методи визначення кількісного вмісту аспартату та цикламату, а також їх переваги та недоліки описано в роботах [6,7].

Оскільки всі відомі методи визначення підсолоджувачів мають свої недоліки, навіть при високій чутливості, перспективною задачею аналітичної хімії є розробка альтернативних методів визначення вмісту підсолоджувачів у субстанції та промисловій харчовій продукції.

Для вирішення цієї задачі нами були досліджені методом ІЧ-спектроскопії реакції підсолоджувачів або продуктів їх деструкції з гетерополіаніонами структури Кеггіна 12-го ряду. В якості оптимального аналітичного реагенту нами була

обрана 12-молібдофосфатна гетерополікислота, в зв'язку з тим, що вона утворює з нітрогеновмісними сполуками стійкі малорозчинні сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку, на відміну від гетерополікислот, що мають більш високий заряд (12-молібдокремнієва та 12-вольфрамокремнієва гетерополікислоти).

Реакція між аспартамом та 12-молібдофосфатною гетерополікислотою протікає стехіометрично у водному середовищі при $\text{pH}=5,0-7,0$ [8]



В результаті взаємодії утворюється малорозчинна сполука, ідентифікація та властивості якої було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри були зареєстровані на ІЧ-спектрометрі NICOLET (Impact-400) з Фур'є-перетворювачем в інтервалі $4000-400 \text{ см}^{-1}$.

Для ГПА структури Кеггіна [9] виділяють наступні групи зв'язків, які мають коливання, які практично не залежать від коливань інших атомів: 12 кінцевих кратних зв'язків $\text{Me}=\text{O}$, 24 місткові зв'язки $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$, які розділяють на майже лінійні та кутикові зв'язки (у останніх ступінь перекривання d-орбіталей металу-ліганду з d-орбіталами Оксигену менший, ніж у майже лінійних містчочкових зв'язків), 12 зв'язків $\text{Me}-\text{O}-\text{X}$, в яких один з атомів Оксигену об'єднує три атоми металу-ліганду і центральний атом-комплексотворювач знаходиться в тетраедричному, а атоми

металу-ліганду — в октаедричному оточенні Оксигену.

Спектральні прояви зв'язків Me=O спостерігаються в діапазоні 1000–900 см^{-1} . У цьому інтервалі також спостерігаються валентні коливання тетраедричних аніонів XO_4 (X — центральний атом ГПА), а деформаційні коливання XO_4 — в діапазоні 600–400 см^{-1} .

На ділянці нижче 900 см^{-1} спостерігається цілий набір смуг, які відповідають коливанням зв'язків Me–O–Me. Інтервал 890–790 см^{-1} можна віднести до смуг поглинання, зумовлених антисиметричними валентними коливаннями лінійних і куткових зв'язків Me–O–Me.

Відповідні симетричні коливання, які проявляються при 500–300 см^{-1} , мають значно нижчу інтенсивність, ніж у смуг антисиметричних валентних коливань, і тому не завжди спостерігаються в ІЧ-спектрах ГПК [8].

На рис. 1 наведено ІЧ-спектр поглинання 12-молібдофосфатної гетерополікислоти.

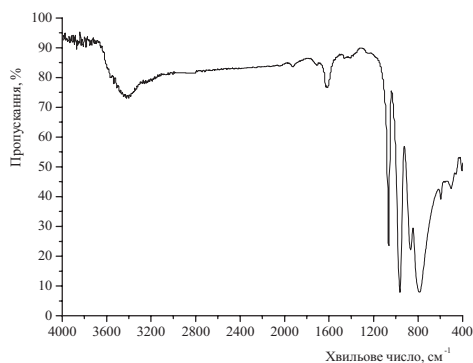


Рис. 1. ІЧ-спектр поглинання 12-молібдофосфатної гетерополікислоти в таблетці KBr

Дослідження структури аспартату показало (рис. 2), що характерні смуги поглинання, які зумовлені деформаційними та валентними коливаннями груп CH , CH_2 , CH_3 , спостерігаються при 400–700 (деформаційні коливання груп CH ароматичного кільця), 1360, 1380, 1444, 1455, 2855, 2886, 2980 см^{-1} ; смуга поглинання, яка відповідає $\text{C}=\text{O}$ -зв'язку в складноетерному групуванні — при 1722 см^{-1} , смуги поглинання, зумовлені валентним поглинанням зв'язку $\text{C}-\text{N}$ спостерігаються у вигляді набору смуг в діапазоні 1360–1000, 1230–1030 см^{-1} та при 1447, 1469 см^{-1} (що відповідає поглинанню першої та другої амідної полос). Крім того спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 1423 см^{-1} , що відповідає коливанням карбонільної групи карбонової кислоти. У діапазоні 900–650 см^{-1} наявний набір смуги, що відповідає деформаційним коливанням первинної аміногрупи [10].

В ІЧ-спектрах малорозчинної сполуки аспартату з ГПА $(\text{Asp})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ (рис. 3) характерні смуги в інтервалі 1100–400 см^{-1} , що зумовлені валентними коливаннями зв'язку ме-

тал-Оксиген, зберігаються, що свідчить про незмінність структури гетерополіаніону.

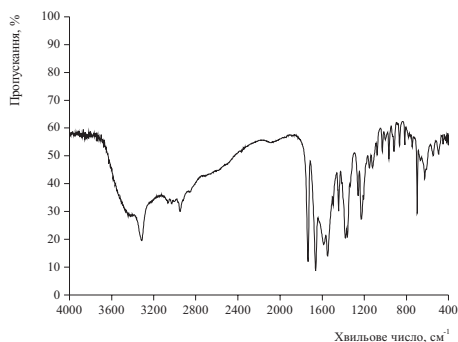


Рис. 2. ІЧ-спектр аспартату в таблетці KBr

що стосується смуг, відповідних валентним та деформаційним, симетричним та антисиметричним коливанням $\text{C}-\text{H}$ в спектрі аспартату, то вони зберігаються і в спектрах його сполук з ГПА, що доводить незмінність структури органічного катіону аспартату (таблиця).

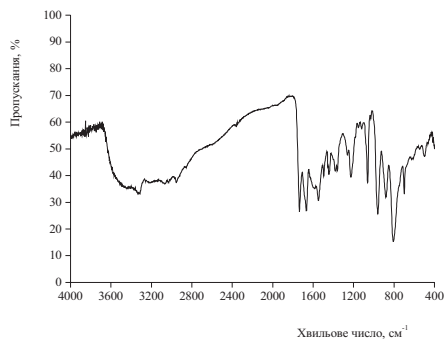


Рис. 3. ІЧ-спектр малорозчинної сполуки аспартату з $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ в таблетці KBr

Таким чином, за результатами аналізу ІЧ-спектра сполуки, що утворена взаємодією аспартату з гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ можна зробити висновок, що в отриманому продукті зберігаються основні смуги коливань, що характерні для вихідних речовин. Це свідчить про незмінність структури взаємодіючих речовин та підтверджує іонно-асоціативний зв'язок в молекулі отриманого малорозчинного асоціату.

В зв'язку з неможливістю прямого осадження аніону підсолоджувача цикламат типовими аналітичними реагентами, такими як наприклад, гетерополіаніони структури Кеггіна, авторами була запропонована схема часткового розкладу цикламату в кислому середовищі [7] (рис. 4).

Дослідження структури катіонної комплексної частки (рис. 5) показало, що характерні смуги поглинання, які зумовлені валентними коливаннями $-\text{C}=\text{C}$ подвійного зв'язку спостерігаються в діапазоні 1648–1638 см^{-1} при 840–810, 910 та 990 см^{-1} спостерігаються смуги, що відповідають непласким деформаційним коливанням групи CH

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах гетерополікислот структури Кеггіна та синтетических нітрогеновмісних підсолоджувачів або продуктів їх деструкції

Сполука	ц.а.-О	Me=O ₁	Me-O ₂ -Me	Me-O ₃ -Me	Me-O ₄ -Me	Me-ц.а.	C-H	C-N	C=O	N-H	C=C-H	S=O	C=C	=C-H	Іон амонію
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1065	960	872	790	-	465	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1075	970	880	785	-	470	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Аспартам	-	-	-	-	-	-	1380	1220	1295	1540	-	-	-	-	-
							1455	1250	1444	1660	-	-	-	-	-
							2895	1360	1722	3131	-	-	-	-	-
							2980	1650	3398	3398	-	-	-	-	-
(Asp) ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1069	955	869	793	-	468	1382	1220	1444	1540	-	-	-	-	-
							1467	1252	1734	1667	-	-	-	-	-
							2886	1360	3398	3131	-	-	-	-	-
							2980	1647	3398	3398	-	-	-	-	-
(Asp) ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂	1080	972	883	788	-	478	1378	1217	1291	1540	-	-	-	-	-
							1453	1265	1441	1660	-	-	-	-	-
							2978	1360	1725	3087	-	-	-	-	-
							1651	1651	3363	3363	-	-	-	-	-
Катіонна комплексна частка, утворена деструкцією цикламату	-	-	-	-	-	-	-	1259	-	1084	818	1185	1647	1786	-
(Cycl - Va) ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀) ₂	1067	961	880	790	-	-	-	1259	-	1088	820	1185	1648	1785	-
							-	-	-	901	904	986	-	-	-
							-	-	-	987	987	-	-	-	-
Продукт кислотної деструкції сахарину	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1405
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1066	961	878	794	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3206
							-	-	-	-	-	-	-	-	1404
							-	-	-	-	-	-	-	-	3212

в структурі $-\text{C}=\text{C}-\text{H}-$. Також характерними для цієї сполуки є валентні коливання $-\text{S}=\text{O}-$, які спостерігаються в діапазоні $1200-1160\text{ см}^{-1}$; валентні коливання групи $\text{N}-\text{H}$ спостерігаються при 1084 см^{-1} та в діапазоні $3500-3300\text{ см}^{-1}$; смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням зв'язку $=\text{C}-\text{H}$ спостерігається при $1790-1785\text{ см}^{-1}$. Крім того спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 2937 см^{-1} , що відповідає асиметричним валентним коливанням CH_2 -групи. Отримані дані також підтверджують, що при частковій деструкції цикламат руйнується до похідного циклогексену.

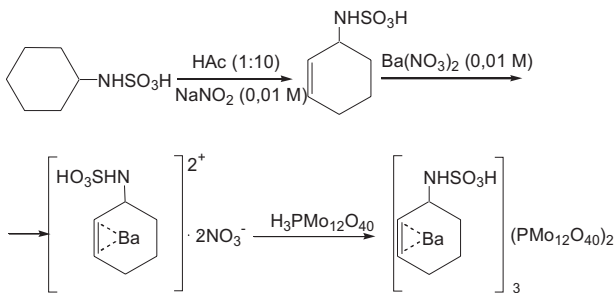


Рис. 4. Схема часткової хімічної деструкції цикламату з утворенням катіонної комплексної частки та подальшим осадженням утвореного продукту до ЕАР

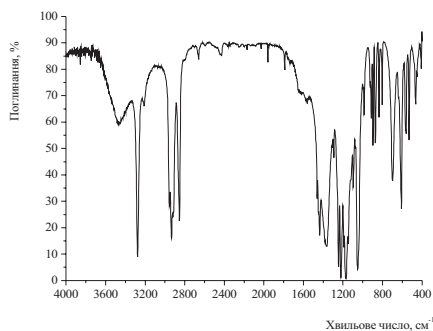


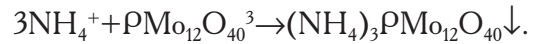
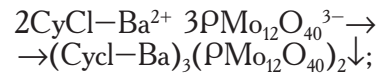
Рис. 5. ІЧ-спектр катіонної комплексної частки, що утворена деструкцією цикламату в таблетці КВг

Дослідження структури продукту кислотної деструкції сахарину (рис. 6) показало, що смуги поглинання, характерні для іону амонію як кінцевого продукту деструкції, спостерігаються в інтервалі $1485-1390\text{ см}^{-1}$ та $3335-3030\text{ см}^{-1}$. Розшифровка ІЧ-спектрів отриманої сполуки підтверджує, що при кислотній деструкції сахарин (в солянокислому середовищі) утворюється хлорид амонію.

Для продуктів деструкції цикламату та сахарину були здійснені подібні дослідження з гетерополіаніоном структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, які виявили, що на ІЧ-спектрах асоціатів зберігаються характеристичні смуги коливання, що відповідають продуктам деструкції підсолоджувачів та гетерополіаніону (таблиця).

При цьому реакція між продуктами дест-

рукції цикламату та сахарину та 12-молібдофосфатною гетерополікислотою проходить стехіометрично у водному середовищі при $\text{pH}=5,0-7,0$ (для продукту деструкції цикламату) та $\text{pH}=2-4$ (для сахарину):



Відсутність змін у спектрах взаємодіючих сполук може бути доказом іонно-асоціативного характеру взаємодії органічних катіонів з гетерополіаніоном і свідчить про утворення малорозчинних іонних асоціатів.

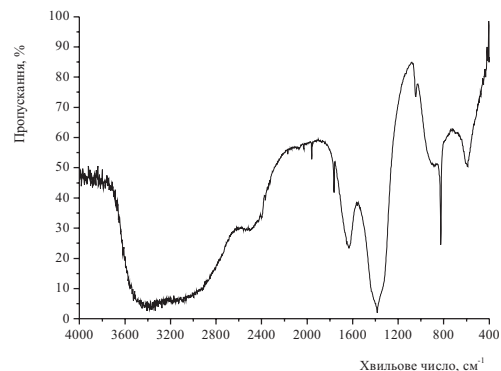


Рис. 6. ІЧ-спектр продукту кислотного гідролізу сахарину в таблетці КВг

На підставі отриманих даних можна зробити наступні висновки:

1. Методом ІЧ-спектроскопії було підтверджене припущення, що в слабкокислому середовищі продукт часткової деструкції цикламату в присутності двозарядних іонів металів існує в розчині у вигляді стійкої катіонної комплексної частинки, яка здатна утворювати малорозчинні іонні асоціати з гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. В якості іона металу був використаний Ba^{2+} , однак, якщо враховувати здатність до утворення хелатних комплексів з продуктом часткової деструкції цикламату, перспективним також може бути використання катіонів Mg^{2+} та Ca^{2+} .

2. Методом ІЧ-спектроскопії було доведено, що при кислотній деструкції сахарину в солянокислому середовищі утворюється сіль амонію. Тому можна припустити, що при взаємодії отриманого продукту з ГПА структури Кеггіна буде утворюватися малорозчинна сполука складу $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

3. Досліджувані органічні катіони утворюють з гетерополіаніоном малорозчинні стійкі сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку, що підтверджується збереженням характерних смуг поглинання вихідних речовин.

Результати дослідження ІЧ-спектрів реагую-

чих речовин і продукту реакції — жовто-білих мілкокристалічних осадів підтверджують хімічну індивідуальність отриманих сполук і свідчать про кулонівський характер взаємодії між органічними катіонами підсолоджувачів або продуктів їх деструкції та гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Крім того, здійснене дослідження дозволяє використовувати отримані асоціати як електродноактивні речовини в мембранах ІСЕ, призначених для визначення нітрогеновмісних підсолоджувачів методом прямої потенціометрії у промисловій харчовій продукції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Armento S., Garrigues S., Miguel de la Guardia Sweeteners determination in table top formulations using FT-Raman spectrometry and chemometric analysis // *Anal. Chim. Acta.* — 2004. — Vol.52. — P.149-155.

2. Los Weinert P., Pezza H.R., Pezza L.A. Simplified Spectrophotometric Method for Routine Analysis of Saccharin in Commercial Noncaloric Sweeteners // *J. Agric. Food Chem.* — 2004. — Vol.52. — P.7788-7792.

3. Armento S., Garrigues S., Miguel de la Guardia FTIR determination of aspartame and acesulfame-K in tabletop sweeteners // *J. Agric. Food Chem.* — 2004. — Vol.52. — P.7798-7803.

4. Cordoba M. Hernandez, Garcia I. Lopez, Sanchez-Pedreno C. Spectrophotometric determination of saccharin in different materials by a solvent extraction method using Nill Blue as reagent // *Talanta.* — 1985. — Vol.32. — № 4. — P.325-327.

5. Vidaud Z.E., Garcia Roche M.O., Gonzales E. A new method for the determination of saccharin based on thin-layer chromatography and spectrometry // *Nahrung.* — 1987. — Vol.31. — № 2. — P.105-108

6. Пашинова О.В., Ткач В.І. Визначення складу асоціату аспартам-12-молібдофосфатна гетерополікислота електрохімічними та спектроскопічними методами // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 5. — С.77.-80.

7. Пашинова О.В., Ткач В.І. Визначення цикламати у субстанції харчової добавки Е-952 через продукт його деструкції методом прямої потенціометрії // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 6. — С.138-141.

8. Казанский Л.П. Молекулярное и электронное строение гетерополикомплексов. Сообщение 2. ИК- и КР-спектры кристаллических гетерополикислот и их водных растворов // *Изв. АН СССР. Сер. Химия.* — 1975. — № 3. — С.502.-507.

9. Keggin J.F. Structure of the crystals of 12-phosphotungstic acid // *Nature.* — 1933. — Vol.132. — P.351.

10. Казыцына А.В., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. шк. — 1971. — 132 с.

Надійшла до редакції 15.06.2012