

УДК 543.554

K. V. Bevziuk¹, Ya. R. Bazel², A. N. Chebotarev³, D. V. Snigur³¹Odesa International Medical University,
65039, Odesa, Kanatna str, 99, bevziuk.kateryna@gmail.com²P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, SK-04154 Kosice, Slovak Republic³Odesa I.I. Mechnikov National University,
65082, Odesa, Dvorianskaya str, 2

SOLVATOCHROMISM OF SOME FOOD AZO DYES

In the current study the solvatochromic properties of such food azo dyes as tartrazine, sunset yellow FCF and carmoisine were described. It was shown that with an increase in the dielectric permittivity of the solvent, a bathochromic shift of the absorption band maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. It has been established that the values of the molar absorptivities of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase in their dielectric permittivity. It is noted that there is a weak correlation ($R = 0.70-0.80$) between the position of the absorption maximum of the dye and the value of the Hansen parameter.

Keywords: spectrophotometry, solvatochromism, carmoisine, sunset yellow FCF, tartrazine.

INTRODUCTION

Dyes play a significant role in the food industry, and the quality of food is closely related to organoleptic characteristics. The food systems industrialization in the food processing industry has increased with the use of various additives such as food colors, preservatives, stabilizers and sweeteners. Water-soluble dyes are used in beverages, confectionery, bakery, dairy products, etc. Water-insoluble dyes are used for coloring food, pharmaceutical, and cosmetic products containing fats and oils (tablets, lozenges, lipsticks, soaps, shampoos, etc.). Natural dyes are unstable and easily decompose, while synthetic ones give an intensive color to food and are stable during storage [1]. Nevertheless, the expenses related to their production are significantly lower in comparison with natural dyes obtaining. These benefits have encouraged manufacturers to use synthetic dyes, despite the abundant evidence that they have a negative impact on human health. Food dyes can cause serious disorders and diseases: nausea, headache, wound, lung cancer, hyperactivity, anemia [2], and also affect sense of vision, skin, mucous membranes, etc. Based on the foregoing, it becomes necessary to control the content of these dyes in food. For this purpose, various physicochemical methods are used: spectrophotometry [3], chromatography [4], micellar extraction [5], and a number of others. Among all variety of food dyes, the largest group is azo compounds (AC). Azo compounds chromophore properties and ability to participate in almost all known chemical reactions and processes give rise to special attention. The AC reactivity is associated with the azo group $-N=N-$ presence in their structures, as well as the nature and position of different functional groups ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, etc.) in the structural fragments of the molecule.

For detailed study and practical use of food dyes it is necessary to manipulate their basic physicochemical and chemical-analytical characteristics in solutions of different types, more specifically it is important to study their spectral-luminescent and solvatochromic properties. As a follow-up to previous studies on the ionic-molecular state of food dyes in solutions [6-10], this work is devoted to the study of solvatochromism of tartrazine (TAR), sunset yellow FCF (SY) and carmoasine (CAN).

Chemicals and apparatus

The parent solutions of the TAR, SY and CAN with a concentration of $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ were prepared by dissolving a precisely weighed portion of the reagent in methanol.

We used aprotic (chloroform, ethyl acetate, butyl acetate, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetonitrile, methylbenzene, dimethylsulfoxide, dimethylformamide), amphiprotic (methanol, 2-propanol, 2-butanol, 3-methylbutan-1-ol (triethylamine) organic solvents, that, if necessary, were additionally purified by distillation. All used reagents were of analytical grade.

Spectrophotometric measurements were carried out on a SF-56 (OKB "LOMO-SPECTR", St. Petersburg, Russia) and Specord S600 (Analytic Jena) spectrophotometer in the wavelength range 380-780 nm in quartz cuvettes or with an optical probe with an optical path length of 10 mm (Hellma Analytics). The pH of the solutions was controlled by an ESL-63-07 pH glass electrode together with EVL-1M3 silver chloride reference electrode; and recorded on a potentiometer (I-160).

In the solvatochromism study, 0.04 cm³ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ of dye methanol solution, 5 cm³ of an organic solvent were placed into graduated test tubes with ground-glass stoppers, mixed and the absorption spectra were recorded in quartz cuvettes ($l = 1$ cm) using a spectrophotometer (SF- 56) or an optical probe.

RESULTS AND DISCUSSION

The acid-base properties of these dyes were studied in detail earlier, and much less attention was paid to their spectral characteristics. The absorption spectra of investigated dyes aqueous solutions are shown in Fig. 1. In the absorption spectra of CAN and TAR, one absorption band is observed with absorption maxima at 520 and 425 nm, respectively. In the case of SY, there are an absorption band with a maximum at 480 nm and a shoulder at 400-410 nm in the absorption spectrum.

The effect of organic solvents on the spectrophotometric characteristics (solvatochromism) of the investigated dyes was studied for the dominating forms of azo dyes in solution. To interpret the results obtained and evaluate the effect of the solvent type, we used various parameters characterizing their macrophysical properties, and, first of all, the dielectric constant, borrowed from [11]. With an increase in the dielectric constant of the solvent, a bathochromic shift of the absorption bands maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. An analysis of the obtained results allows us to conclude that the values of the molar light absorption coefficients of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase of their dielectric constant (Fig. 2).

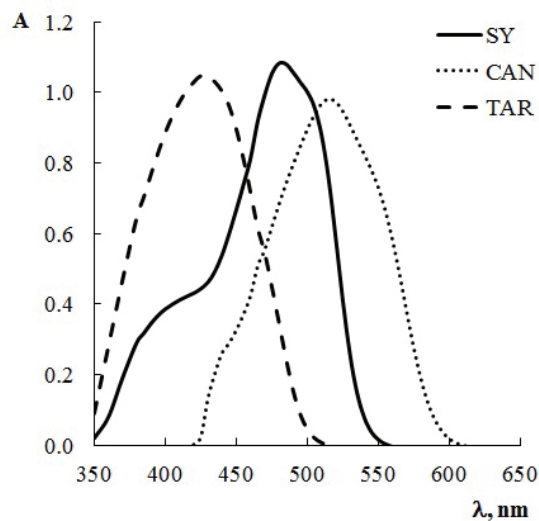


Fig. 1. Absorbance spectra of azo dyes aqueous solutions; $l = 1$ cm, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M.

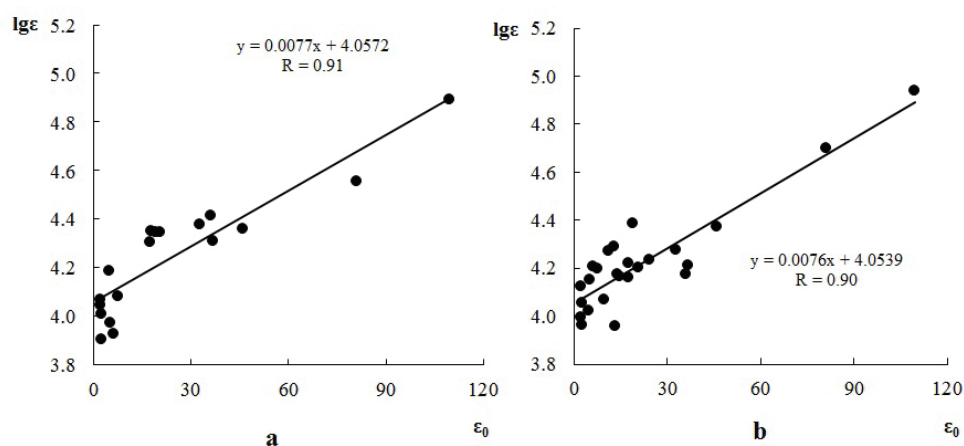


Fig. 2. The influence of solvent nature on molar absorptivity of Carmoisine (a) and Tartrazine (b) (the dots on the graphs correspond to the listed solvents).

It should also be noted that the position of the maximum correlates ($R = 0.70-0.80$) with the value of the Hansen parameter associated with the density of intermolecular interaction of azo dyes with a solvent in the case of the formation of hydrogen bonds [12]. It should be noted that for the studied dyes, the solvatochromic shifts are insignificant and do not exceed 15 nm.

CONCLUSIONS

Thus, as a result of this work, the solvatochromic properties of such food azo dyes as tartrazine, Sunset yellow FCF and carmoazine were studied. It is shown that with an increase in the dielectric constant of the solvent, a bathochromic shift of the absorption band maxima of azo dyes is observed, which corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition. It has been established that the values of the molar light absorption coefficients of the dominant acid-base form of azo dyes in organic solvents almost linearly ($R \approx 0.90-0.92$) increase with an increase of their dielectric constant. It is noted that there is a weak correlation ($R = 0.70-0.80$) between the position of the absorption maximum of the dye and the value of the Hansen parameter.

ACKNOWLEDGEMENTS

K. Bevziuk would like to thank the International Visegrad Fund which provides financial support to provide internship opportunities at the University of Pavol Jozef Safarik in Kosice, Slovak Republic.

REFERENCES

1. *Msagati T.A.M.* The Chemistry of Food Additives and Preservative. Wiley-Blackwell, 2012. – 336 p.
2. *Yadav A., Kumar A., Tripathi A., Das M.* Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose // *Toxicol. Lett.* – 2013. – Vol. 217, N 3. – P. 197–204 <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.12.016>
3. *El-Sheikh A.H., Al-Degs Y.S.* Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices // *Dyes and Pigments.* – 2013. – Vol. 97, N 2. – P. 330–339 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.01.007>
4. *Tanga B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J.* Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography // *J. Chromatography B.* – 2014. – Vol. 960. – P. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.026>
5. *Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A.* Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles // *Food Chemistry.* – 2011. – Vol. 126, N 3. – P. 1465–1469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.158>
6. *Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V.* Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry // *J. Appl. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 85, N 1. – P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
7. *Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V.* Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R // *J. Mol. Struct.* – 2017. – Vol. 1144. – P. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
8. *Chebotarev A.N., Bevziuk K.V., Snigur D.V., Bazel Y.R.* The brilliant blue FCF ion-molecular forms in solutions according to the spectrophotometry data // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 91, N 10. – P. 1907–1912. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100089>
9. *Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studeniyak Ya.I., Bazel Ya.R.* Tristimulus colourimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87, N 2. – P. 196–203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
10. *Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D.* Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies // *J. Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 130, art. 12. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>
11. *Reichardt C.* Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 646 p.
12. *Hansen C.M.* Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2020

Е. В. Бевзюк¹, Я. Р. Базель², А. Н. Чеботарев³, Д. В. Снигур³

¹Одесский международный медицинский университет,
65039, Одесса, ул. Канатная, 99, bevziuk.kateryna@gmail.com

²Университет П.И. Шафарика, ул. Мойзесова, 11, SK-04154, Кошице, Словакия

³Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2

СОЛЬВАТОХРОМИЯ НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

В данной работы изучены сольватохромные свойства таких пищевых азокрасителей как тартразин, желтый «Солнечный закат» и кармоазин. Показано, что при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос поглощения азокрасителей, что соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переходу. Установлено, что величины молярных коэффициентов светопоглощения доминирующей кислотно-основной формы азокрасителей в органических растворителях практически линейно ($R \approx 0.90-0.92$) возрастают с увеличением их диэлектрической проницаемости. Отмечено, что наблюдается удовлетворительная корреляция ($R=0.70-0.80$) между положением максимума поглощения красителя и величиной параметра Хансена.

Ключевые слова: спектрофотометрия, сольватохромия, кармоазин, желтый «Солнечный закат», тартразин.

К. В. Бевзюк¹, Я. Р. Базель², О. М. Чеботарев³, Д. В. Снигур³

¹Одеський міжнародний медичний університет, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039, Україна, bevziuk.kateryna@gmail.com

²Університет П.І. Шафарика, вул. Мойзесова, 11, SK-04154, Кошице, Словаччина

³Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

СОЛЬВАТОХРОМИЯ ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ

На сьогоднішній день значну увагу приділяють вивченню харчових барвників, і в першу чергу таких, що мають синтетичне походження. Представлена робота є продовженням досліджень кислотно-основних та спектрофотометричних характеристик харчових барвників. Дану роботу присвячено вивченню сольватохромії ряду харчових азобарвників (тартразину, кармоазину та жовтого «Сонячний захід»). Особлива увага до азосполук обумовлена їх хромоформними властивостями та здатністю приймати участь майже у всіх відомих хімічних реакціях і процесах, що пов'язано з їх реакційною здатністю, яка пов'язана з наявністю в їх структурі азогрупи $-N=N-$, а також природою і положенням різних функціональних груп ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ тощо) у структурних фрагментах молекули. Введення поверхнево-активних речовин або органічних розчинників може призводити до зміни не тільки кислотно-основних, а й спектральних властивостей (сольватохромія) перелічених азобарвників. Вплив природи органічних розчинників досліджено на прикладі апротонних (хлороформ, етилацетат, бутилацетат, тетрагідрофуран, 1,4-діоксан, ацетонітрил, метилбензол, диметилсульфоксид, диметилформамід, формамід), амфіпротних (метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 3-метилбутан-1-ол) та протонних. Показано, що при збільшенні діелектричної проникності розчинника спостерігається батохромний зсув максимумів смуг поглинання азобарвників, що відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Встановлено, що вели-

чини молярних коефіцієнтів світлопоглинання домінуючих кислотно-основних форм азобарвників в органічних розчинниках практично лінійно ($R \approx 0.90-0.92$) зростають зі збільшенням їх діелектричної проникності. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0.70-0.80$) між положенням максимуму поглинання барвника і величиною параметра Хансена.

Ключові слова: спектрофотометрія, сольватохромія, кармоазин, жовтий «Сонячний захід», тартразин.

REFERENCES

1. Msagati T.A.M. *The Chemistry of Food Additives and Preservative*. Wiley-Blackwell, 2012, 336 p.
2. Yadav A., Kumar A., Tripathi A., Das M. *Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose*. *Toxicol. Lett.*, 2013, vol. 217, no 3, pp. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.12.016>
3. El-Sheikh A.H., Al-Degs Y.S. *Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices*. *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 97, no 2, pp. 330–339 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.01.007>
4. Tanga B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J. *Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography*. *J. Chromatography B*, 2014, vol. 960, pp. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.026>
5. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. *Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles*. *Food Chemistry*, 2011, vol. 126, no 3, pp. 1465–1469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.158>
6. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. *Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry*. *J. Appl. Spectrosc.*, 2018, vol. 85, no 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
7. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V. *Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R*. *J. Mol. Struct.*, 2017, vol. 1144, pp. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
8. Chebotarev A.N., Bevziuk K.V., Snigur D.V., Bazel Y.R. *The brilliant blue FCF ion-molecular forms in solutions according to the spectrophotometry data*. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2017, vol. 91, no 10, pp. 1907–1912. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100089>
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studenyak Ya.I., Bazel Ya.R. *Tristimulus colourimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no 2, pp. 196–203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
10. Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D. *Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies*. *J. Chem. Sci.*, 2018, vol. 130, art. 12. <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>
11. Reichardt C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 646 p.
12. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).