

## Spektrálna charakteristika acesulfamu K

MILAN SUHAJ — MIROSLAV ŠPAŇAR — MILAN KOVÁČ

**Súhrn.** V článku sa opisujú spektrálne vlastnosti nového syntetického sladidla acesulfamu K a metóda HPLC na stanovenie jeho čistoty, resp. nečistôt. Uvádzajú sa absorpčné spektrá acesulfamu K. Určilo sa  $\lambda_{\max}$  pri  $227 \pm 0,6$  nm. Pri  $\lambda_{\max}$  sa stanovil molárny absorpčný koeficient  $\varepsilon = 1,0773 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zistoval sa priebeh absorpčného spektra v závislosti od charakteru prostredia a určil izozbestický bod pri 240 nm.

V potravinárskom priemysle majú stále väčší význam syntetické nízkoenergetické sladidlá pre výživové, diétne a technologické účely. Je snaha rozšíriť ich sortiment a kombinovať ich navzájom, pretože nijaké umelé sladidlo samo nepredstavuje všeobecne použiteľnú nízkoenergetickú náhradu sacharózy. V kombinovaných sladidlách sa priaznivo prejavuje sila jednotlivých zložiek v celkovej sladivosti a okrem toho sa takto umožňuje znížiť spotrebu jednotlivých sladidiel na prípustné množstvo. Acesulfam K sa z tohto hľadiska javí ako jedno z perspektívnych umelých sladidiel pre náš potravinársky priemysel. Odporúčajú ho medzinárodné organizácie WHO a FAO a v súčasnosti je povolený aj v niektorých západných krajinách Európy.

Acesulfam K je draselná soľ 6-metyl-1,2,3-oxatiazín-4-ón-2,2-dioxidu. Je to biela kryštalická látka 200-krát sladšia ako sacharóza. V rámci sledovania hydrotermickej stability tohto sladidla sme sa dopracovali aj k niektorým jeho základným spektrálnym charakteristikám a pretože sme sa s nimi ešte v odbornej literatúre nestretli, predkladáme ich v tejto práci.

---

Ing. Milan Suhaj, RNDr. Miroslav Špaňar, Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

## Materiál a metódy

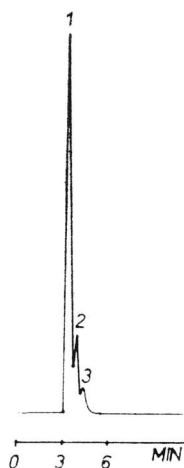
Sledovali sme spektrálne vlastnosti acesulfamu K, ktorý sa v rámci výskumu syntézy pripravil na Katedre organickej chémie CHTF SVŠT v Bratislave [1, 2] reakciou chlór-sulfonylizokyanátu s terciálnym butylesterom kyseliny 3-oxobutánovej. Štruktúra acesulfamu K bola potvrdená IČ a  $^1\text{H}$  NMR spektrami [2]. Čistotu pripraveného sladidla sme zisťovali metódou HPLC použitím vysokotlakového kvapalinového chromatografu fy PYE-UNICAM (Anglicko), pozostávajúceho z riadiacej jednotky PU 4003, čerpadla PU 4003, programovateľného multikanálového UV detektora PU 4021 a integrátora PU 4810. Podmienky stanovenia boli takéto:

kolóna	Separon Six C-18, $3,3 \times 30$ mm
mobilná fáza	metanol-0,005 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (7 : 3)
prietok	$0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
detekcia	227 nm
koncentrácia	
acesulfamu K	$0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

Použitím multikanálového detektora sme uvedenou metódou namerali absorpčné spektrá osobitne pre acesulfam K, jeho znečisťujúce zložky a identifikovali absorpčné maximá.

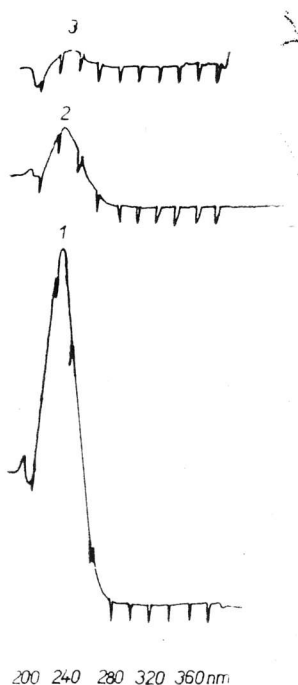
Spektrofotometricky sme merali absorpčné spektrum acesulfamu K v oblasti vlnových dĺžok od 185 do 300 nm, identifikovali absorpčné maximum a sledovali vplyv rozličných parametrov na tieto charakteristiky. Pracovali sme s prístrojom SPECORD M-40 (Carl Zeiss, Jena, NDR). Vzorky sme merali v 1 cm kremenných kyvetách a v UV oblasti pod 200 nm sme eliminovali vplyv absorpcie kyslíka zo vzduchu pomocou dusíka. Podmienky merania boli takéto:

spektrálna šírka štrbiny	$0 \text{ cm}^{-1}$ ,
integračný čas	1 s,
zosilnenie	5,
rýchlosť zápisu	$2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
koncentrácia acesulfamu K	$0,01 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .



Obr. 1. Chromatografický záznam HPLC acesulfamu K. 1 — acesulfam K, 2, 3 — nečistoty.

Fig. 1. Chromatogram HPLC of Acesulfame K. 1 — Acesulfame K, 2, 3 — contaminants.

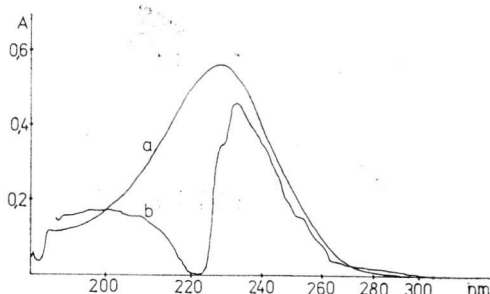


Obr. 2. UV spektrá acesulfamu K (1) a prítomných nečistôt (2, 3) namerané multikanálovým UV-detektorom PU-4021.

Fig. 2. 1 — UV spectra of Acesulfame K, 2, 3 — contained contaminants which were measured with multicanal UV-detector PU-4021.

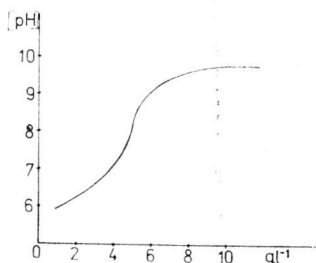
## Výsledky a diskusia

Na obrázku 1 je chromatografický záznam acesulfamu K, získaný metódou HPLC, ktorý charakterizuje čistotu syntetizovaného sladidla pri vlnovej dĺžke 227 nm. Na základe uvedeného záznamu možno identifikovať prítomnosť dvoch balastných látok, ktoré v percentuálnom vyjadrení predstavujú 1,7 a 0,5 %. Vychádzajúc z nameraných UV spektier multikanálovým detektorom od 200 do 380 nm, ide o balastné látky s absorpčným maximom 231 a 227 nm (obr. 2). Je pravdepodobné, že ide buď o niektoré reziduá východiskovej reakčnej zmesi pri príprave, buď o vedľajšie produkty syntézy. Uvedenú metódu HPLC bude možné využiť aj pri kvantitatívnom stanovení acesulfamu K v potravinárskych výrobkoch v prípade, že sa jeho výroba a použitie v potravinárskom priemysle bude realizovať.



Obr. 3. Absorpčné spektrum acesulfamu K ( $0,01 \text{ g.l}^{-1}$ ): a — v neutrálnom prostredí pH 7, merané oproti vode; b — v tlmivom roztoku kyseliny citrónovej a citronanu sodného, pH 5, merané oproti tlmivému roztoku.

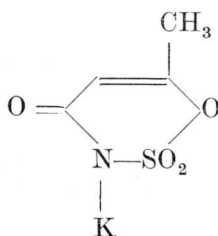
Fig. 3. The Acesulfame K absorption spectrum ( $0,01 \text{ g l}^{-1}$ ): a — in the neutral medium pH 7, measured as compared to water; b — in the buffer solution of citric acid and sodium citrate, pH 5, measured as compared to buffer.



Obr. 4. Závislosť pH vodného roztoku acesulfamu K od jeho koncentrácie.

Fig. 4. pH dependence of Acesulfam K water solution its concentration.

Na obrázku 3 je absorpčné spektrum acesulfamu K merané spektrofotometricky od 185 do 330 nm (pri vyšších vlnových dĺžkach je absorbanca nulová) a na obrázku 2 spektrum získané metódou HPLC využitím multikanálového UV detektora v oblasti od 200 do 380 nm. Pri interpretácii získaného spektra sme vychádzali z jeho štruktúry



a použili sme pritom aditívne pravidlá tabelovaných príspevkov jednotlivých štruktúr k základnej hodnote  $\lambda_{\max}$  základného skeletu [3, 5]. Vychádzajúc zo štruktúry acesulfamu K, ktorá pri určitom zjednodušení predstavuje  $\alpha,\beta$ -nenasýtený cyklický konjugovaný šesťčlánkový ketón silne absorbujúci v oblasti 210–260 nm ( $\pi\pi^*$  prechod) [3], zvolili sme dva prístupy pravdepodobne vysvetľujúce namerané UV spektrá. V prvom prípade experimentálnu hodnotu

$\lambda_{\max} = 227$  nm možno získať súčtom teoretickej hodnoty  $\lambda_{\max} = 215$  nm prislúchajúcej šesťčlánkovému cyklickému konjugovanému  $\alpha,\beta$ -nenasýtenému ketónu a  $\lambda_{\max} = 12$  nm zodpovedajúcej alkylu v  $\beta$ -polohe proti karbonylu [3, 5]. Výsledný vplyv auxochrónnych skupín síry, dusíka a kyslíka sa v tomto prípade javí ako nulový. Druhá alternatíva vysvetlenia  $\lambda_{\max}$  experimentálneho UV spektra vychádza z X-substituovaného  $\alpha,\beta$ -nenasýteného ketónu, pre ktorý základná tabelovaná hodnota zahrňujúca dusíkový atóm na karbonylovej skupine je 193 nm, k čomu sa pripočítava 12 nm pre  $\beta$ -substituovaný alkyl a 17 nm pre éterový kyslík v  $\beta$ -polohe olefinickej väzby [5]. Výsledná hodnota  $\lambda_{\max} = 222$  nm je blízka experimentálnej hodnote, ak uvažíme ďalšie možnosti vplyvu heteroatómov v študovanom skelete. Skutočné vysvetlenie vplyvu jednotlivých heteroatómov v skelete acesulfamu K je možné iba na základe podrobného štúdia UV spektier ďalších podobných látok, prípadne na báze kvantovomechanických výpočtov. Tieto by dali odpoveď aj na otázku, prečo sa v spektre nenašli ani slabé maximá pri vyšších vlnových dĺžkach, ktoré by prislúchali charakteristickým  $n\pi^*$  prechodom.

V tabuľke 1 uvádzame pre acesulfam K hodnoty molárneho absorpčného koeficientu a jeho logaritmicnú hodnotu. Túto charakteristiku sme zistili výpočtom z Bouguerovho-Lambertovho-Beerovho zákona. V tabuľke 2 uvádzame hodnoty uvedeného koeficientu zisťované pri rozličných koncentráciach acesulfamu K pri  $\lambda_{\max} = 227$  nm a v neutrálnom prostredí. Zistené hodnoty závislosti absorbancie acesulfamu K od jeho koncentrácie sme použili na výpočet molárneho absorpčného koeficientu metódou najmenších štvorcov. Zo

Tabuľka 1. Namerané hodnoty absorbancií,  $\lambda_{\max}$ , molárneho absorpčného koeficientu a jeho logaritmu pre acesulfam K, 0,01 g.l<sup>-1</sup> a pH 7  
Table 1. Measured values of absorbancies,  $\lambda_{\max}$ , molar absorption coefficient and its logarithm for Acesulfame K, 0.01 g l<sup>-1</sup> and pH 7

Č.1	Absorbancia <sup>2</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon$ [l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]	log $\varepsilon$ [l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]
1	0,5958	227,4	11980	4,0785
2	0,5746	226,2	11560	4,0629
3	0,5726	227,1	11520	4,0614
4	0,5781	227,3	11630	4,0656
5	0,5764	226,7	11590	4,0640
6	0,5605	227,1	11270	4,0519
7	0,5660	226,9	11390	4,0565
8	0,5597	227,5	11260	4,0155
9	0,5864	226,0	11800	4,0719
10	0,5870	228,2	11810	4,0722
$\bar{x}$	$0,5757 \pm 0,012$	$227 \pm 0,6$	$11581 \pm 236$	$4,0636 \pm 0,0088$

<sup>1</sup>Number; <sup>2</sup>Absorbancy.

**Tabuľka 2.** Hodnoty molárneho absorpčného koeficientu pri rôznych koncentráciách acesulfamu K, pH 7

**Table 2.** The values of the molar absorption coefficient at various concentrations of Acesulfame K, pH 7

$c$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	$A_{227}$	$\varepsilon$ [l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]	$\log \varepsilon$ [l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]
3	0,1901	12751	4,1055
4	0,2599	13075	4,1164
5	0,3072	12364	4,0921
6	0,3534	11853	4,0738
7	0,4149	11927	4,0765
8	0,4639	11668	4,0669
9	0,5297	11844	4,0735
10	0,5864	11800	4,0719
$\bar{x}$		12160 ± 513	4,0849 ± 0,018

smernice priamky  $A = 0,04241 + 1,0773 \cdot 10^4 c$ , charakterizujúcej vzťah absorbancie a koncentrácie, sme určili mólový absorpčný koeficient a jeho logaritmus ( $\varepsilon = 1,0773 \cdot 10^4$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> a  $\log \varepsilon = 4,032$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, resp.  $\varepsilon = 1,0773 \cdot 10^3$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a  $\log \varepsilon = 3,032$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>).

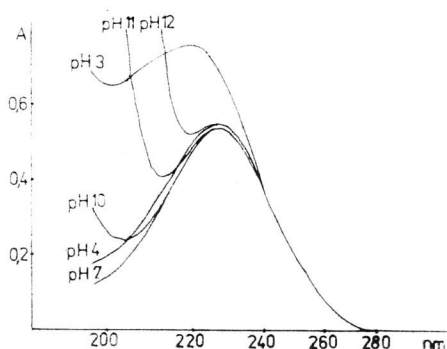
Acesulfam K je dobre rozpustný vo vode. Pretože ide o draselnú soľ, po rozpustení sa pH jeho vodných roztokov posúva do alkalickéj oblasti v závislosti od koncentrácie. Obrázok 4 znázorňuje zistené hodnoty pH vodných roztokov acesulfamu K v rozsahu koncentrácie od 1 do 10 g.l<sup>-1</sup>. Zmena pH v zisťovanom koncentračnom rozsahu je veľmi výrazná a treba s ňou počítať aj pri sledovaní absorpčných spektier, pretože pri zmene pH sa menia aj hodnoty absorbancie a pri určitých hodnotách dochádza aj k posuvu  $\lambda_{\max}$  a zmene tvaru absorpčnej krivky. Vplyv pH na absorpčné spektrum sme sledovali jednak v tlmivých roztokoch s hodnotami pH 3–11 alebo po prídavku kyseliny alebo zásady na určitú hodnotu pH.

Pri hodnotách tlmivých roztokov s pH 7, 9 a 11 sa nezistili významnejšie rozdiely spektier v porovnaní so záznamom na obrázku 3a. V prípade použitia tlmivého roztoku pozostávajúceho z kyseliny citrónovej a jej sodnej soli pri pH 3 a 5 došlo k posuvu  $\lambda_{\max}$  smerom k vyšším vlnovým dĺžkam z 227 nm na 233 nm, ako aj k zníženiu intenzity absorbancie acesulfamu K (obr. 3b). Zmena  $\lambda_{\max}$  a intenzity absorbancie acesulfamu K pri týchto hodnotách pH súvisí zrejme s interakciou rozpúšťadla s chromofórnymi skupinami. Pri použití tlmivého roztoku, pozostávajúceho z kyseliny octovej a octanu sodného, pH 5, charakter absorpčného spektra acesulfamu sa nezmenil.

Výraznejšie sa prejaví vplyv pH na tvar spektra acesulfamu po prídavku kyseliny alebo zásady pri jednotlivých meraniach spektra proti destilovanej vode

(obr. 5). Prídavok kyseliny citrónovej do hodnoty pH 4 má nepatrný vplyv na zväčšenie absorbancie acesulfamu K. Výrazný je vplyv kyseliny pri poklese pH pod hodnotu 4, keď sa prejaví absorbancia kyseliny citrónovej v ďalekej UV oblasti s dosahom až do blízkej UV oblasti. Dochádza k súčtu spektier acesulfamu a kyseliny až po izozbestický bod pri 240 nm. Pri tejto hodnote vlnovej dĺžky je účinok prídavku kyseliny do pH 3 zanedbateľný. Prídavok

Obr. 5. Absorpčné spektrá acesulfamu K ( $0,01 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) po prídavku kyseliny citrónovej (pH 3—6) a NaOH (pH 7—12).  
Fig. 5. Absorption spectra of Acesulfame K ( $0,01 \text{ g l}^{-1}$ ) after the addition of citric acid (pH 3—6) and sodium hydroxide (pH 7—12).



NaOH má podobný účinok na tvar spektra acesulfamu K. Výrazne sa mení tvar spektra v oblasti od 185 nm do  $\lambda_{\max}$  (t. j. 227 nm) proporcionálne so vzrastajúcou hodnotou pH v alkalicknej oblasti, menej pri  $\lambda_{\max}$  až do izozbestického bodu pri 240 nm, od ktorého sa smerom k dlhším vlnovým dĺžkam absorbancia zmenou pH do hodnoty 12 už prakticky nemení. Z uvedeného vyplýva, že v prípade acesulfamu K sa vplyvy pH v rozsahu od 3 do 12 pri spektrofotometrických meraniach absorbancie v UV oblasti najmenej prejavujú v oblasti izozbestického bodu pri 240 nm.

V menej polárnych organických rozpúšťadlách je rozpustnosť acesulfamu K veľmi nízka. Priebeh spektra acesulfamu napr. v etanole (merané proti etanolu) je analogický ako v prípade obrázku 3a. Nezaznamenali sme ani výraznejšie zmeny  $\lambda_{\max}$ . Na stabilitu spektra acesulfamu K v menej polárnom prostredí má vplyv najmä existencia vodíkovej väzby medzi molekulami tohto sladidla.

## Literatúra

1. UHER, M. a kol.: Prieskum syntézy niektorých syntetických sladidiel. I. Výskumná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
2. UHER, M. a kol.: Prieskum syntézy niektorých syntetických sladidiel. II. Výskumná správa. Bratislava Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985.

3. KOVÁČ, Š. — LEŠKO, J.: Spektrálne metódy v organickej chémii. Bratislava, Alfa 1980.
4. Acesulfame Potassium, FAO Food and Nutrition Paper 28, Specification for Identity and Purity. Rome, JECFA 1983.
5. PRETSCH, C. S. S.: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Berlin—Heidelberg—New York, Springer-Verlag 1981.

### Спектральная характеристика ацесульфам К

#### Резюме

В статье описаны спектральные свойства нового синтетического сладкого вещества ацесульфам К и метод HPLC для определения его чистоты или же загрязнения. Приведены спектры поглощения ацесульфам К. Было определено  $\lambda_{\text{max}}$  при  $227 \pm 0,6$  нм и установлен  $\lambda_{\text{max}}$  молярный коэффициент поглощения  $\Sigma = 1,0773 \cdot 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{мол}^{-1}$ . Авторы устанавливали ход спектра поглощения в зависимости от характера среды и определили изобестическую точку при 240 нм.

### Spectral characteristic of acesulfame K

#### Summary

In this article the spectral properties of the new synthetic sweetener Acesulfame K and the HPLC method for the determination of its the purity or the contaminants content are described. The absorption spectra of Acesulfame K are mentioned.  $\lambda_{\text{max}}$  at  $227 \pm 0,6$  nm as well as the molar absorption coefficient  $\epsilon = 1.0773 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  at  $\lambda_{\text{max}}$  was determined. The development of the absorption spectrum was detected in dependence on medium properties and the isosbestic point at 240 nm was determined.