

УДК 534.23:541.124

**ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАТИМОЕ РАВНОВЕСИЕ
В СИСТЕМЕ ЙОД – КРАХМАЛ****Г.Н. Фадеев, В.В. Синкевич, Н.А. Богатов**МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: gerfad@mail.ru

Исследован термически обратимый процесс образования йодкрахмального комплекса синего цвета. Приведены результаты экспериментов, которые позволяют количественно оценить кинетические параметры этого термически обратимого равновесия. Обнаружено различие в кинетике превращений компонентов системы — йодсодержащих клатратных соединений амилоиодина и амилопектоиодина — при воздействии температуры. Установлено, что раствор амилоиодина теряет цвет быстрее, чем раствор амилопектоиодина. Определены параметры термически обратимого процесса для амилоиодина, амилопектоиодина и йодкрахмального комплекса: константы скорости; энергии активации; температурные коэффициенты. Обнаружен факт неполного восстановления цвета раствора амилопектоиодина при охлаждении. Предложено объяснение различного поведения отдельных компонентов системы и йодкрахмального комплекса в целом.

Ключевые слова: термическое воздействие, йодсодержащие клатраты, амилоидин, амилопектоидин, константы скорости, энергия активации, температурный коэффициент.

**THERMALLY REVERSIBLE BALANCE
IN IODINE – STARCH SYSTEM****G.N. Fadeev, V.V. Sinkevich, N.A. Bogatov**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: gerfad@mail.ru

Thermally reversible process of forming the iodine–starch complex its blue color is investigated. Results of experiments which allow estimating quantitative kinetic parameters of this thermally reversible equilibrium are given. The difference in the transformation kinetics of system components: iodine-containing clathrate compounds, amyloiodine and amylopektoiodine is detected upon exposure to temperature. It has been found that the solution of amyloiodine change its color more quickly in contrast using amylopektoiodine. The parameters of the thermally reversible process: rate constants, activation energy and temperature coefficients were determined for amyloiodine, amylopektoiodine and iodine–starch complex. The fact of incomplete color restoration upon cooling for amylopektoiodine solution was detected. An explanation the different behavior for the individual components of the system and integrating iodine – starch complex was suggested.

Keywords: thermal effects, iodine-containing clathrates, amyloiodine, amylopektoiodine, rate constants, activation energy, temperature coefficient.

Задачи исследования. Эндотермический и обратимый процессы образования йодкрахмального комплекса синего цвета известны с

1813 г. [1]. Нагрев раствора приводит к исчезновению цвета, при охлаждении раствора цвет комплекса восстанавливается. Реакция йода с крахмалом весьма чувствительна [2], широко используется в аналитической химии йодатометрии и йодометрии [3], а образующиеся клатратные соединения давно применяются в медицинских целях [4]. В настоящей работе приведены результаты экспериментов, с помощью которых можно количественно оценить кинетические параметры такого термически обратимого равновесия [5]. Это особенно важно для понимания механизма процесса воздействия низкочастотных колебаний на данный комплекс [6, 7].

Полисахариды — амилоза (20 масс. %) и амилопектин (80 масс. %), входящие в используемый в эксперименте картофельный крахмал, одинаковы по качественному составу, но различны по структуре [10]. Амилоза имеет более плотную упаковку в виде двойных спиральных нитей, в которых элементарные звенья — глюкопиранозные кольца — соединены связью $\alpha\text{C}(1)-\text{C}(4')$. Амилопектин охватывает мицеллы амилозы цепями своих более длинных молекул, имеющих разветвления по связям $\alpha\text{C}(1)-\text{C}(6)$.

Йод образует с компонентами крахмала два различных клатратных соединения: амилоидин, в котором йод входит внутрь двойных спиралей, и амилопектоидин, где йод адсорбирован на разветвленной структуре амилопектина. Эти индивидуальные клатратные соединения обычно не различают и полагают йодкрахмальный комплекс единым целым. В этой работе учтена такая точка зрения и исследовано поведение перечисленных соединений.

Экспериментальная часть. Оптические спектры клатратных соединений (йодкрахмального комплекса, амилоидина, амилопектоидина) в видимой области спектра заметно различаются. Это позволяет одновременно наблюдать за изменением оптической плотности как общего йодкрахмального комплекса, так и отдельно амилоидина и амилопектоидина. Для определения изменения оптической плотности водных растворов клатратов использовали спектрофотометр КФК-3 с точной регулировкой длины волны в диапазоне значений 400...1000 нм. Длина волны, при которой наблюдается максимум поглощения раствора йодкрахмального комплекса, составляла $\lambda = 590$ нм. Йод, при вхождении внутрь амилозы, дает клатратный комплекс амилоидин сине-фиолетового цвета с максимумом поглощения при $\lambda = 620 \dots 690$ нм. Измерения оптической плотности проводили при значении длины волны 670 нм. Разветвленная структура амилопектина образует сферолит шарообразной формы и при адсорбции йода возникает комплекс амилопектоидин красно-фиолетового цвета с максимумом поглощения раствора при $\lambda = 520 \dots 555$ нм.

Оптическую плотность раствора амилопектоиодина определяли при длине волны $\lambda = 540$ нм. Нагрев водных растворов клатратов проводили в закрытом химическом реакторе в ультратермостате с точностью поддержания температуры $t = \pm 1$ °С.

Оптическую плотность водных растворов клатратных соединений определяли после выдерживания их соответствующее время при заданной температуре. Затем растворы охлаждались до стандартной температуры 25 °С. Для детализации различий кинетики термически обратимого равновесия амилоиодина и амилопектоиодина были проведены специальные эксперименты с отдельными растворами, обогащенными тем или иным полисахаридом. При этом была использована методика А. Мейера [11, 12]. Для обогащения амилозой раствор крахмала выдерживали 2 ч при температуре 65 °С, а затем центрифугировали 2 ч при частоте вращения 800 мин^{-1} . Амилопектин отделяли от амилозы выдерживанием крахмала при перемешивании в течение 2 ч при температуре 25 °С и последующем центрифугированием.

Результаты экспериментов. Рентгенограммы, приведенные в работе [13], полученные на приборе ДРОН-4М и обработанные на компьютере, показывают в спектре крахмала наличие “галло” (рис. 1, а).

При внедрении йода в структуру крахмала “галло” исчезает (рис. 1, б). Эффект исчезновения “галло” можно объяснить взаимодействием молекулы “гостя” (йод) с молекулами “хозяина” (амилоза и амилопектин), приводящим к изменению структуры крахмала. Рентгенографическими исследованиями установлено, что йод располагается внутри спиральной структуры амилозы и адсорбируется на цепочках сетчатой структуры амилопектина [14]. Внутри двойной спирали амилозы йод располагается в виде цепочки (рис. 2). Это согласуется с результатами, приведенными в работе [15], в которой на основе анализа Raman-спектров утверждается существование в структуре амилоиодина цепочек йода следующих составов: $[I_9]^{-3}$; $[I_{11}]^{-3}$; $[I_{13}]^{-3}$; $[I_{15}]^{-3}$.

Количественным поглощением йода установлено: одну молекулу йода связывает шесть гликозидных остатков, закрученных в виток. Таким образом, одна молекула йода приходится на один виток спирали. Шаг спирали 0,75...0,80 нм, ее внешний диаметр 1,3 нм. Молекулы йода в двойной спирали амилозы испытывают сильное влияние межмолекулярных сил и полярных групп ^-OH . В результате межатомная связь в молекуле йода с первоначальной длины 0,267 нм заметно увеличивается и в комплексе йод–амилоза становится равной 0,306 нм (см. рис. 2). Это значение едино для всех атомов йода в цепочке. “Атомизированный” йод в зависимости от длины цепочки (т.е. степени полимеризации n в клатрате) придает комплексам разный цвет, если

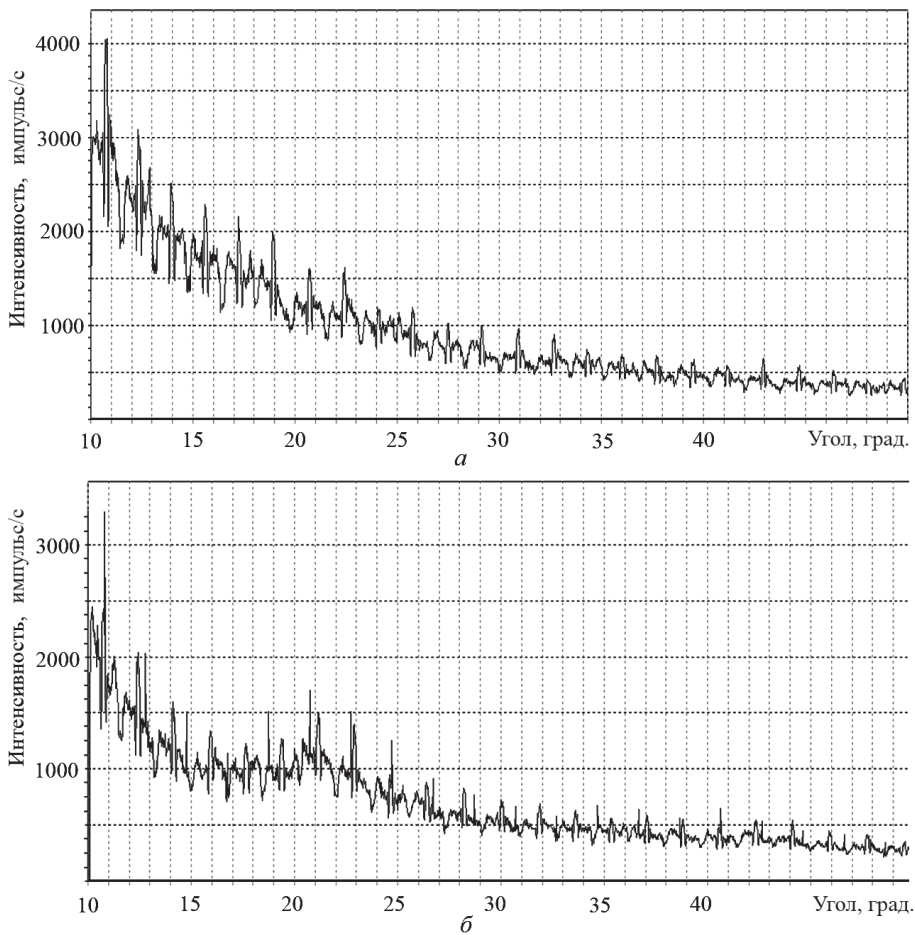


Рис. 1. Рентгеновские спектры крахмала (а) и йодсодержащего клатрата (б)

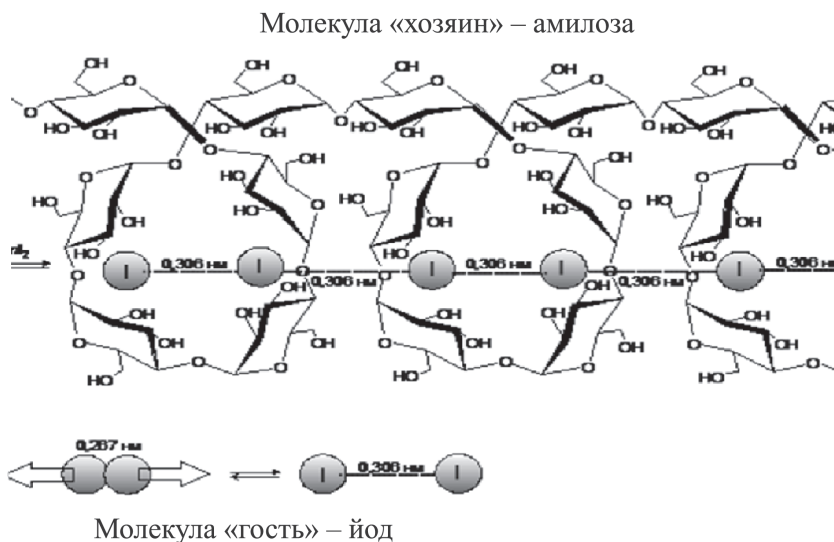


Рис. 2. “Атомизированная” структура йода в спирали амилозы

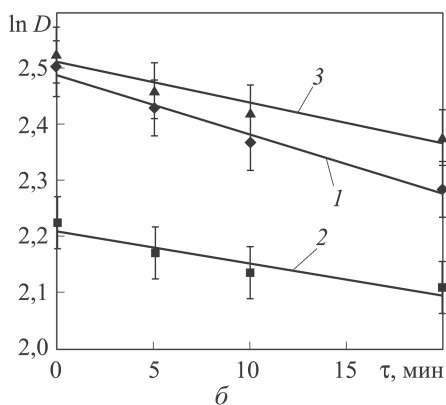
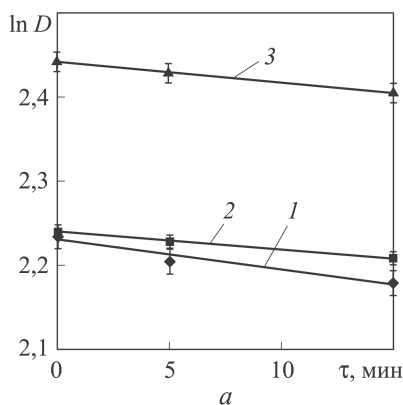


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора йодсодержащих клатратных соединений при температуре 25 (а) и 35 (б) °С:

1 – амилоидин; 2 – амилопектоидин; 3 – система йод–крахмал

цепочка короткая, то цвет исчезает [16]. Изменение цвета клатрата в зависимости от длины цепочки йода приведено ниже:

| | | | |
|---|----------|-----------|-----------------|
| Степень полимеризации n в клатрате $[I_2 + (C_6H_{10}O_5)_n]$ | Более 45 | 35...40 | Менее 12 |
| Цвет клатрата | Синий | Пурпурный | Бесцветный |
| Число витков спирали амилозы | Более 6 | 4,5...5,0 | Менее 1,5...2,0 |

Согласно представленным экспериментальным данным (рис. 3, а), в случае длительного выдерживания раствора при температуре 25 °С кинетика изменения состояний клатратных соединений амилоидина и амилопектоидина одинакова. Однако при длительном нагреве раствора до температуры 35 °С (рис. 3, б) и выше наблюдается различие в результатах термического воздействия на каждую исследованную клатратную структуру.

По кинетическому уравнению для реакции первого порядка были рассчитаны константы скорости

$$k_1 = \ln(C_0/C)\tau,$$

где C_0, C – начальная и текущая концентрации; τ – время.

Значения константы скорости k_1, c^{-1} , термического обесцвечивания йодсодержащих клатратных соединений в зависимости от температуры раствора

| | | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Температура, °С | 25 | 35 | 45 |
| Амилоидин | $1,37 \cdot 10^{-3}$ | $1,67 \cdot 10^{-3}$ | $4,82 \cdot 10^{-2}$ |
| Амилопектоидин | $1,16 \cdot 10^{-3}$ | $1,34 \cdot 10^{-3}$ | $0,65 \cdot 10^{-2}$ |
| Йод–крахмал | $1,53 \cdot 10^{-3}$ | $2,42 \cdot 10^{-3}$ | $0,84 \cdot 10^{-2}$ |

По формуле $E = RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1)$, полученной на основе уравнения Аррениуса, определены значения энергии активации ад-

сорбции и энергии термического равновесия процесса обесцвечивания клатратов. Сравнение рассчитанных значений показывает заметное различие кинетики термически обратимого равновесия амилоиодина и амилопектоиодина.

Значения энергии активации адсорбции $E_{адс}$ [7] и энергии термического обесцвечивания $E_{терм}$ йодсодержащих клатратов

| | $E_{адс}$, кДж/моль | $E_{терм}$, кДж/моль |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| Амилоиодин | 44 ± 2 | 33...35 |
| Амилопектоиодин | 29 ± 2 | 40...42 |
| Система йод – крахмал | 42 ± 2 | 38...39 |

В процессе проведения экспериментов обнаружен факт различного воздействия температуры на амилоиодин и амилопектоиодин. При определенных условиях приготовления йодкрахмального комплекса и при длительном температурном воздействии на него происходит необратимое обесцвечивание неразделенного йодкрахмального клатрата: цвет комплекса не восстанавливается или восстанавливается лишь частично. Возможное объяснение этого явления заключается в различном состоянии йода в амилоиодине и амилопектоиодине, которое определенным образом сказывается на поведении этих йодсодержащих клатратов при температурном воздействии. Анализ значений, приведенных в ниже, указывает, что при термическом воздействии происходит не процесс десорбции йода, а процесс, связанный с изменением длины цепочек йода.

Значения оптической плотности амилоиодина $D_{ал}$ (числитель) и амилопектоиодина $D_{ап}$ (знаменатель) при различной температуре воздействия

| Время, мин | | | | |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 5 | 10 | 20 | 120 |
| <i>При температуре 35 °С</i> | | | | |
| 0,77/0,80 | 0,69/0,79 | 0,64/0,78 | 0,55/0,77 | 0,60/0,87 |
| <i>При температуре 45 °С</i> | | | | |
| 0,62/0,59 | 0,46/0,55 | 0,37/0,54 | 0,28/0,52 | 0,35/0,75 |
| <i>При температуре 55 °С</i> | | | | |
| 0,29/0,37 | 0,07/0,25 | 0,03/0,22 | 0,02/0,19 | 0,03/0,59 |

Авторами настоящей работы были проведены специальные измерения восстановления цвета растворов, обогащенных в одном случае амилоиодином, а в другом — амилопектоиодином. Значения оптической плотности, полученные в результате термического воздействия на исследуемые растворы, приведены в таблице. Следует отметить, что

восстановление цвета клатратного соединения зависит от температуры воздействия. Чем выше температура нагрева, тем меньше оптическая плотность раствора, охлажденного до стандартной температуры.

Обсуждение результатов. Согласно полученным экспериментальным данным, клатратные комплексы амилоиодид и амилопектоидид, образованные йодом с амилозой и амилопектином, неодинаково реагируют на термическое воздействие. Как следует из сопоставления констант скоростей, амилоиодид более чувствителен к повышению температуры. Повышение температуры с 25 до 45 °С на порядок увеличивает константу скорости термического превращения амилоиодид. В случае амилопектоидид возрастание констант скорости гораздо меньше.

Причина установленного выше факта может заключаться в различном состоянии йода, адсорбированного на амилозе и амилопектине. Значения энергии активации термического обесцвечивания (см. таблицу) клатратных соединений заметно различаются. Установлено, что цвет амилоидид и амилопектоидид восстанавливается не одинаково. Восстановление цвета амилопектоидид происходит в более полной мере, чем у амилоидид. На восстановлении цвета йодкрахмального комплекса влияет метод его приготовления, определяющий повышенное содержание того или иного клатратного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bailey R.W.* Oligosaccharides. N.Y.: The Macmillan Company, 1965.
2. *Кертман Л.* Качественный химический полумикроанализ; пер. с англ. М.-Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит. 1949. С. 218–219.
3. *Большой энциклопедический словарь.* Химия. М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. С. 223–224.
4. *Мохнач В.О.* Синий йод. СПб.: Наука. 1994. С. 145–157.
5. *Болдырев В.С., Синкевич В.В., Поварнина К.В.* Звукохимическая реакция гидролиза йода // Молодежный научно-технический вестник. 2013. № 2. С. 25 [Электронное издание] URL: <http://sntbul.ru/doc/555220> (дата обращения: 27.08.2013).
6. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
7. *Маргулис М.А., Грундель Л.М.* Исследование физико-химических процессов, проходящих под действием низкочастотных акустических колебаний. II. Физико-химические эффекты, обусловленные пульсацией газовых пузырьков на низких звуковых частотах // Журнал физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1941–1945.
8. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И.* Биологически активные клатраты амилоидид и амилопектоидид в поле низкочастотных акустических воздействий // ДАН. 2012. Т. 446. № 4. С. 466–470.
9. *Клатратные комплексы йод–крахмал в поле низкочастотных акустических воздействий* / Г.Н. Фадеев, В.С. Болдырев, В.И. Ермолаева, Н.М. Елисеева // Журнал физ. химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 40–46.
10. *Ленинджер А.* Биохимия. М.: Мир, 1976. С. 255–270.

11. *McCready R.M., Hassid W.Z.* The Separation and Quantitative Estimation of Amylose and Amylopectin in Potato Starch // *J. Am. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. P. 1154–1157.
12. URL: <http://www.sev-chem.narod.ru/spravochnik/krahmal.htm>
13. *Болдырев В.С.* Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. М., 2013. 16 с.
14. *Yu X., Houtman C., Atalla R.H.* The Complex of Amylose and Iodine // *Carbohydrate Research*. 1996. Vol. 292. P. 129–141.
15. *Weissler A.* Ultrasonic Cavitation Measurement by Chemical Methods. Rep. 1–32 // *IV Inter. Congr. on acoust., Copenhagen*. 1962.
16. *Рогов И.А., Антипова И.В., Дунченин М.И.* Химия пищи. М.: Колосс, 2007. 517 с.

REFERENCES

- [1] Bailey R.W. *Oligosaccharides*. N.Y., The Macmillan Company, 1965. 179 p.
- [2] Curtman L.J. *Introduction to semimicro qualitative chemical analysis*. N.Y., The College of the City of New York, The Macmillan Company, 1942. 377 p.
- [3] Bol'shoy entsiklopedicheskiy slovar'. *Khimiya* [Great Encyclopedic Dictionary. Chemistry]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya Publ., 2000, pp. 223–224.
- [4] Mokhnach V.O. *Siniy yod* [Blue iodine]. SPb., Nauka Publ., 1994. pp. 145–157.
- [5] Boldyrev V.S., Sinkevich V.V., Povarnina K.V. Sonochemical hydrolysis reaction of iodine. *Jelekt. Zhur. "Molodezhnyy nauchno-tekhnicheskiy vestnik", MGTU im. N.E. Baumana* [El. J. "Youth Sci. & Techn. Herald" of Bauman MSTU], 2013, no. 2, p. 25 (in Russ.). Available at: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/555220.html> (accessed 27.08.2014).
- [6] Margulis M.A. *Osnovy zvukokhimii* [Fundamentals of sonochemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1984. 272 p.
- [7] Margulis M.A., Grundel' L.M. The study of physical and chemical processes taking place by the action of low-frequency acoustic vibrations. II. Physical and chemical effects caused by pulsation of gas bubbles at low sound frequencies. *Zh. Fiz. Khim.* [Russ. J. Phys. Chem. A.], 1982, vol. 56, no. 8, pp. 1941–1945 (in Russ.).
- [8] Fadeev G.N., Boldyrev V.S., Ermolaeva V.I. Biologically active clathrates amyloiodine and amylopektoiodine under exposure to low-frequency acoustic field. *Dokl. Akad. Nauk. Dokl. Biochem. Biophys.* [Proc. Biochem. Biophys., vol. 446, no. 1, pp. 247–250], 2012, vol. 446, no. 4. pp. 466–470 (in Russ.).
- [9] Fadeev G.N., Boldyrev V.S., Ermolaeva V.I., Eliseeva N.M. Iodine-starch clathrate complexes in low-field acoustic fields. *Zh. Fiz. Khim.* [Russ. J. Phys. Chem. A.], 2013, vol. 87, no. 1, pp. 40–46 (in Russ.). DOI: 10.1134/S003602441301007X
- [10] Lenindzher A. *Biokhimiya* [Biochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1976. pp. 255–270.
- [11] McCready R.M., Hassid W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, vol. 65, no. 6, pp. 1154–1157. DOI: 10.1021/ja01246a038
- [12] Starch. Sevastopol chemical portal. Available at: <http://www.sev-chem.narod.ru/spravochnik/krahmal.htm> (accessed 08.04.2014) (in Russ.).
- [13] Boldyrev V.S. *Deystvie nizkochastotnykh kolebaniy na biokhimicheski aktivnye struktury*. Avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk [Action of low-frequency vibrations on biochemically active structures. Cand. tehn. sci. diss. abstr.]. Moscow, 2013. 16 p.
- [14] Yu X., Houtman C., Atalla R.H. The complex of amylose and iodine. *Carbohydrate Research*, 1996, vol. 292, pp. 129–141.
- [15] Weissler A. Ultrasonic cavitation measurement by chemical methods. *Proc. of IV Int. Congr. on Acoustic, Copenhagen*, Rep. 1–32, 1962.

[16] Rogov I.A., Antipova I.V., Dunchenin M.I. Khimiya pishchi [Food Chemistry]. Moscow, Koloss Publ., 2007. 853 p.

Статья поступила в редакцию 08.04.2014

Фадеев Герман Николаевич — д-р педагог. наук, канд. хим. наук, профессор кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ и 25 книг в области кинетики химических процессов, соавтор двух учебников и двух задачников для высшей школы.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Fadeev G.N. — Dr. Sci. (Ped.), Cand. Sci. (Chem.), professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 200 publications and 25 books in the field of chemical kinetic processes, co-author of two books and two problem books for higher education.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Синкевич Вадим Вадимович — студент кафедры “Системы автоматизированного проектирования” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор одной научной работы в области влияния низкочастотных акустических колебаний на физико-химические системы.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Sinkevich V.V. — student of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of one publication in the field of influence of low-frequency acoustic oscillations on the physical and chemical systems.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Богатов Никита Алексеевич — студент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор одной научной работы в области акустики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Bogatov N.A. — student of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of one publication in the field of acoustics.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.