

ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ ХЕЛАТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН–ИОДА В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

В.С. Болдырев

В.И. Ермолаева

В.В. Синкевич

Г.Н. Фадеев

fadeevgn@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Приведены экспериментальные результаты по кинетике дестабилизации соединения хелатной структуры поливинилпирролидон–иода в поле действия низкочастотных колебаний 2...45 Гц. Для различных режимов воздействия найдены оптимальные частоты, при которых скорость процесса максимальна. Представлены экспериментальные данные по изменению спектров комбинационного рассеяния света клатратных и хелатных структур до и после низкочастотного воздействия акустических колебаний частотой 10 Гц и интенсивностью 55 дБ. Установлена важная особенность изучаемых клатратных и хелатных структур, обуславливающих их чувствительность к низкочастотному воздействию, — изменение состояния иода в структуре. Метод низкочастотных колебаний позволяет изучать влияние внешнего воздействия на состояние биохимически активных структур как клатратного, так и хелатного типов. Полученные данные являются основанием для заключения об особенностях влияния энергии низкочастотных воздействий на структуры клатратного и хелатного типов

Ключевые слова

Иодсодержащий хелат — поливинилпирролидон–иод, иодсодержащий клатрат — поливинил–иод, низкочастотные воздействия, оптимальная частота, кинетика дестабилизации

Поступила в редакцию 22.06.2016
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Введение. Зависимость дестабилизации биохимически активных клатратных структур от параметров внешних низкочастотных воздействий исследована в работах [1–3]. На основе полученных результатов был сделан следующий вывод [4]: основную роль в звукохимических превращениях клатратных структур играет состояние низкомолекулярной составляющей — иода, откликающегося на внешнее низкочастотное воздействие.

Принципиально важно выяснить: представляют ли исключение клатратные структуры или существуют другие типы соединений, чувствительные к низкочастотным воздействиям. Шагом в этом направлении является изучение влияния низкочастотных воздействий колебаний инфразвукового и начала звукового диапазонов на соединения, обладающие биохимической активностью, но имеющие структуру не клатратного, а хелатного типа.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования была взята хелатная структура, включающая в себя иод — поливинилпирролидон-иод (ПВП-иод). При проведении экспериментов использовали спектрофотометр ПЭ-5400В с диапазоном измерений 335...1100 нм. Точность определения длины волны $\pm 0,5$ нм, оптической плотности $\pm 0,05$. Изменения оптической плотности водных растворов ПВП-иода под действием низкочастотных воздействий определяли при длине волны $\lambda = 500$ нм. Оптическая плотность растворов измерялась до и после действия колебаний. Изучалось действие низкочастотных колебаний с интенсивностью 25...55 дБ (значения подаваемого электрического напряжения 3, 5 и 7 В) в следующих интервалах частот:

- инфразвуковой диапазон (2...10 Гц);
- граница инфразвукового и звукового диапазонов (15...20 Гц);
- начало звукового диапазона (25...45 Гц).

Исследуемая хелатная структура под действием низкочастотных колебаний необратимо обесцвечивается. Значения оптимальной частоты, при которых эффект воздействия на ПВП-иод максимален, лежат в инфразвуковом диапазоне 7...12 Гц (рис. 1). Определены кинетические параметры звукохимического процесса дестабилизации хелатной структуры: порядок реакции, константы скорости, энергия активации. Найден экспериментально кинетический порядок звукохимических превращений комплекса ПВП-иод (рис. 2). Во всем диапазоне изучаемых частот (2...45 Гц) и при значениях подаваемого электрического напряжения 3, 5 и 7 В порядок превращения близок к первому порядку по уменьшению концентрации ПВП-иода.

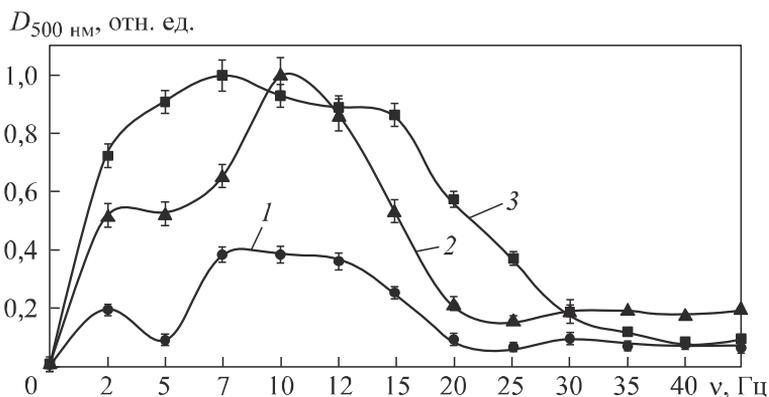


Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности ПВП-иода от частоты воздействия ν , Гц, и подаваемого напряжения 3 (1), 5 (2), 7 (3) В

Для указанных выше значений частоты и напряжения рассчитаны константы скоростей (таблица) превращения структуры ПВП-иод.

Определена энергия дестабилизации ($E_{\text{дест}}$, кДж/моль) исследуемой структуры комплекса ПВП-иод при звукохимическом превращении. Сравнение полученных в поле низкочастотных воздействий при 10 Гц и интенсивности 40 дБ значений

энергии дестабилизации ($E_{\text{дест}} \pm 2$ кДж/моль) комплекса ПВП–иод с аналогичными значениями для клатратных структур, исследованных ранее, приведено ниже:

Амилоиодин	Амилопектоиодин	Иодиол	ПВП–иод
29...31	38...41	14...16	34...36

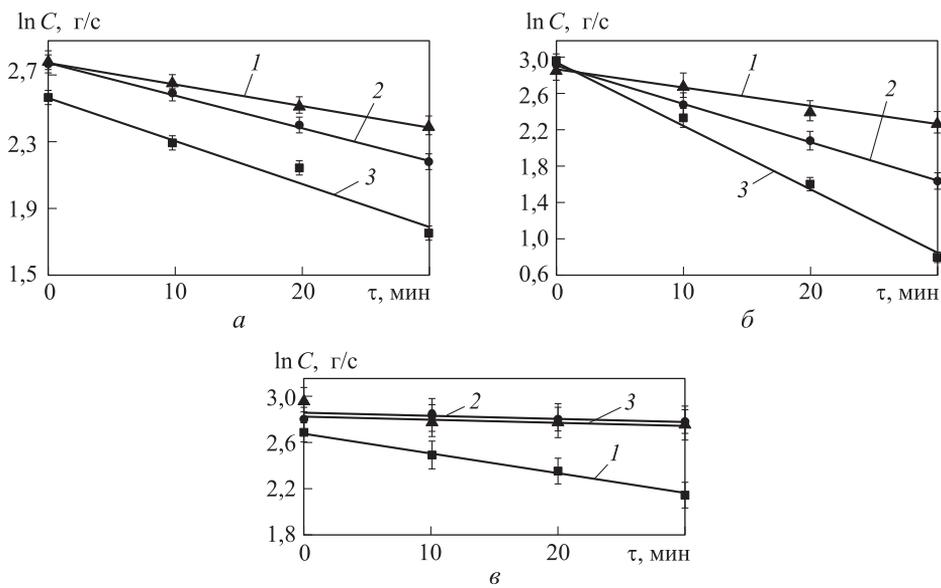


Рис. 2. Зависимости изменения концентраций комплекса ПВП–иод от времени при различных значениях частоты воздействия:

а — в инфразвуковом диапазоне при подаваемом напряжении 3 В (1 — 2 Гц; 2 — 5 Гц; 3 — 10 Гц);
б — на границе инфразвукового и звукового диапазонов при подаваемом напряжении 5 В (1 — 10 Гц; 2 — 12 Гц; 3 — 15 Гц);
в — в звуковом диапазоне частот при подаваемом напряжении 7 В (1 — 25 Гц; 2 — 35 Гц; 3 — 45 Гц)

Константы скорости k , 10^4 , c^{-1} , звукохимического превращения комплекса ПВП–иод при различных значениях частоты

Напряжение, В	Частота, Гц					
	2	5	10	25	35	45
3	0,94	0,47	2,60	0,47	0,50	0,36
5	4,60	4,80	9,78	1,12	1,06	0,50
7	6,78	13,95	11,72	4,73	1,23	1,23

Обсуждение результатов. Распределение энергии, поступающей извне к сложным структурам, включающим в себя полимерный и низкомолекулярный компоненты, может происходить различным образом:

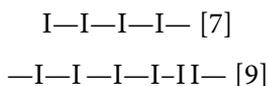
- поглощаться преобладающей массой полимерной части соединения;
- распределяться между полимерным и низкомолекулярным компонентом структуры;
- влиять в основном на состояние низкомолекулярного компонента.

Экспериментально определенные значения энергии звукохимических превращений для комплекса ПВП–иод оказались примерно равны значениям для клатратных структур — амилоиодина и амилопектоиодина. Данные экспериментов по изучению звукохимического превращения клатратных и хелатных структур дают основания предполагать следующее: в звукохимических превращениях изученных иодсодержащих клатратов и хелатов основную роль играют изменения состояния низкомолекулярного компонента (иода) при незначительном изменении полимерного компонента структур комплексов.

В целях уточнения процесса переноса энергии при звукохимических превращениях, происходящих в биохимически активных структурах в поле действия низкочастотных колебаний, были сняты спектры комбинационного рассеяния света. Использовался зондовый атомно-силовой микроскоп *Ntegra Spectra* с конфокальной микроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния с разрешением 0,4 мкм. Спектр клатратного соединения — иодиола — приведен на рис. 3, а, б, хелатной структуры ПВП–иода — на рис. 3, в, г. Данные получены для образцов до (см. рис. 3, а и в) и после (см. рис. 3, б и г) воздействия низкочастотных колебаний с оптимальной частотой 10 Гц и интенсивностью звукового давления 55 дБ.

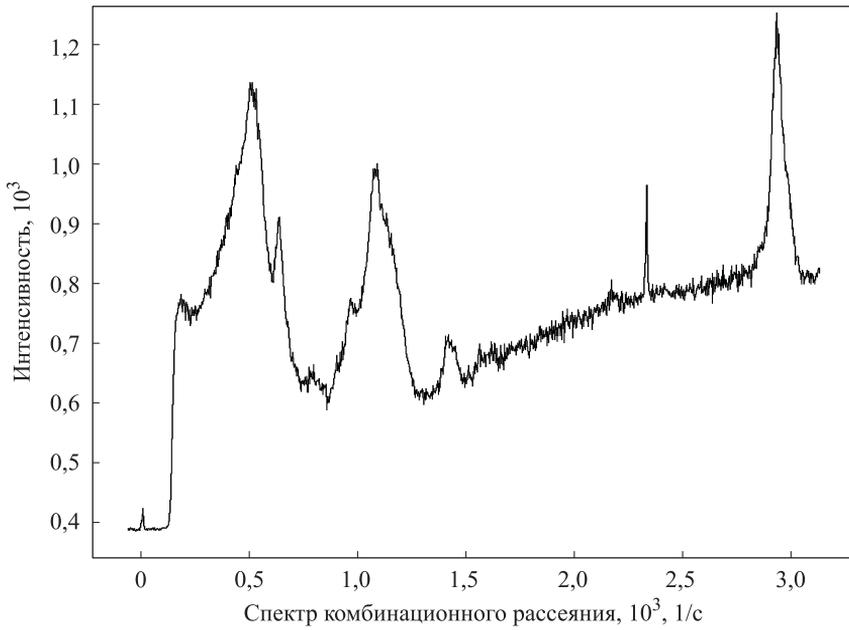
Видны заметные различия спектров комбинационного рассеяния света как иодиола, так и структуры ПВП–иод. Следует отметить изменение характера спектра иодиола (см. рис. 3, б) в области значений $1,3 \cdot 10^3$ и $2,4 \cdot 10^3$ см^{-1} , а также появление в спектре ПВП–иода пика в диапазоне $(0,4 \dots 0,7) \cdot 10^3$ см^{-1} (см. рис. 3, г). Наблюдаемые изменения в спектрах комбинационного рассеяния света исследуемых соединений связаны, скорее всего, с изменением состояния иода, находящегося в структуре этих соединений.

В иодиоле межмолекулярные связи построены по типу «гость–хозяин». В ПВП–иоде основой межмолекулярного взаимодействия являются связи донорно-акцепторного типа. Оба указанных типа связи позволяют иоду, по предположениям, приведенным в работах [3–11], образовывать цепочки типа

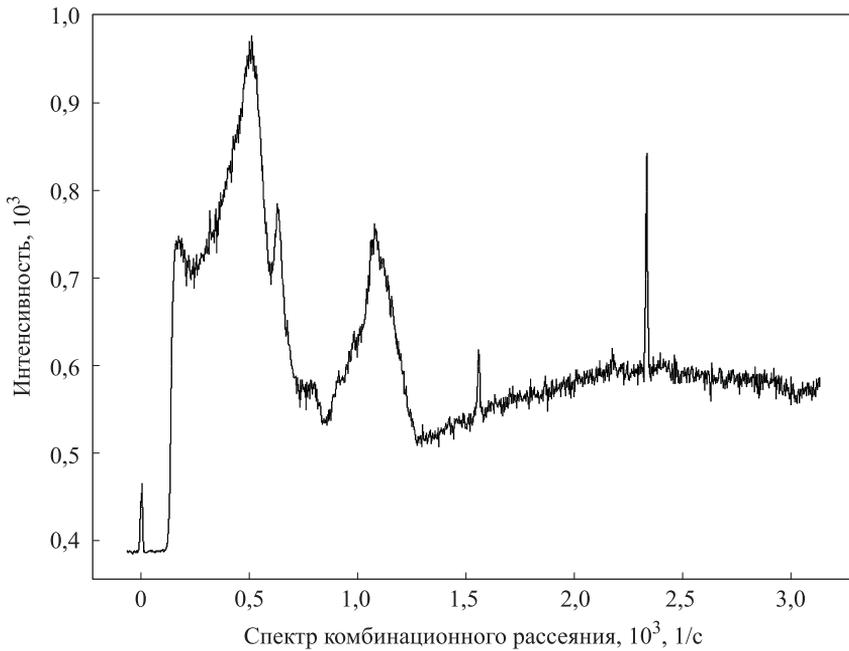


вплоть до $(\text{I}_{24})^{2-}$ [6]. Методами рамановской и мессбауэровской спектроскопии в поликристаллической структуре иода с тримезиновой (1,3,5-бензолтрикарбоновой) кислотой были обнаружены иодсодержащие комплексы состава $(\text{trimesic acid} \cdot \text{H}_2\text{O}) \text{H}^+ \cdot \text{I}^5$ [10].

Все выше перечисленные соединения имеют в структуре спиралевидные и частично шитые участки, которые включают в себя активированный иод в виде «атомизированных» цепочек. В таких цепочках расстояние между атомами иода одинаково и равно 0,306 нм, что значительно больше расстояния (0,267 нм) между атомами в молекуле иода.



a



б

Рис. 3 (начало). Спектры комбинационного рассеяния клатратного (*a, б*) и хелатного комплекса ПВП–иод (*в, г*):

a — исходные образцы; *б* — образцы после действия акустических колебаний частотой 10 Гц и интенсивностью 55 дБ

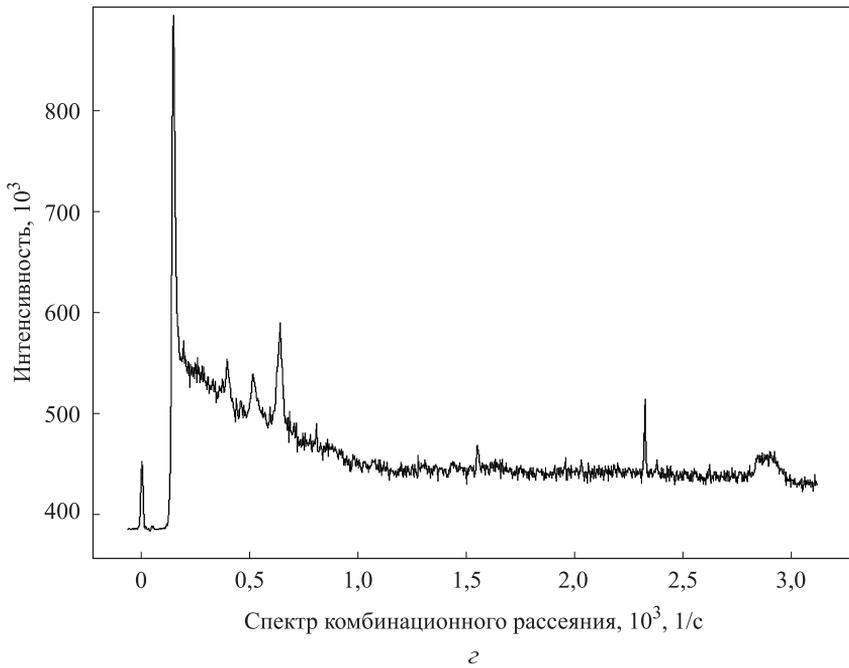
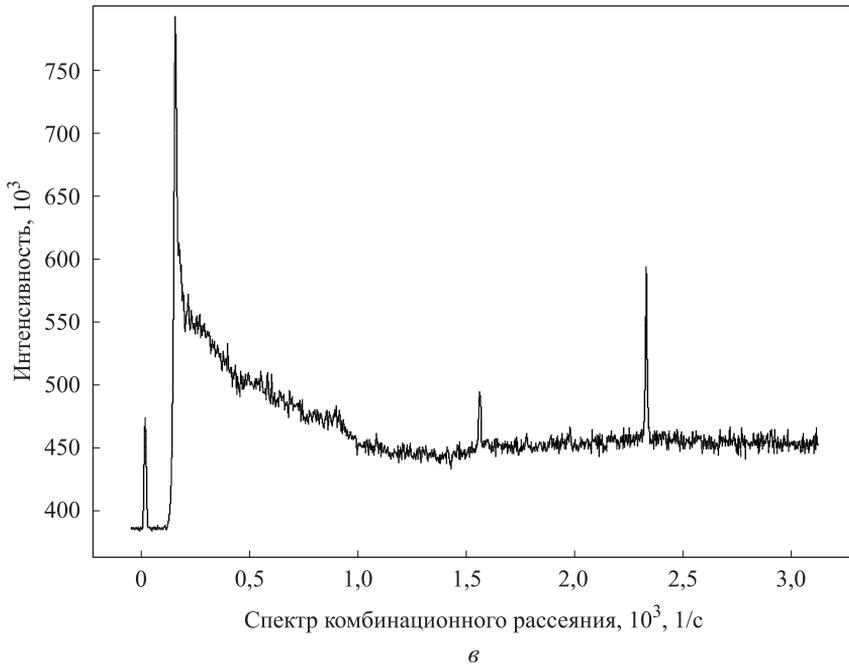


Рис. 3 (окончание). Спектры комбинационного рассеяния клатратного (а, б) и хелатного комплекса ПВП-иод (в, г):

в — исходные образцы; г — образцы после действия акустических колебаний частотой 10 Гц и интенсивностью 55 дБ

Звукохимическая активность исследуемых структур клатратного и хелатного типов определяется, главным образом, состоянием низкомолекулярной составляющей, т. е. иода в этих структурах. Если использовать представления «эффекта клетки» Франка — Рабиновича [8, 9], то можно предположить, что в результате внешнего энергетического воздействия изменяется не только конфигурация полимерного компонента соединения, но и происходит разрыв цепочек «атомизированного» иода. Для исследованной хелатной структуры это сопровождается увеличением кислотности водного раствора ПВП-иода в результате низкочастотных воздействий с рН 3,6...4,0 до 2,8...3,0. Выход катионов H^+ в раствор ослабляет связь группы ионов иода с полимерным компонентом молекулы и, соответственно, меняет первоначальную конфигурацию цепочек «атомизированного» иода.

Выводы. Соединение, относящееся к типу хелатных структур, — ПВП-иод — изменяет свое состояние в поле низкочастотных воздействий. Найдены в инфразвуковом и звуковом диапазонах значения оптимальной частоты звукохимических превращений этого соединения при различных режимах воздействия.

Определены кинетические параметры звукохимических превращений ПВП-иода: кинетический порядок, константы скорости при различных значениях частоты и интенсивности воздействия, энергия активации при частоте 10 Гц и интенсивности 40 дБ.

Главная особенность изучаемых клатратных и хелатных структур, обуславливающих их чувствительность к низкочастотному воздействию, — изменение состояния иода. Восприятие энергии низкочастотных воздействий обусловлено межмолекулярными изменениями, приводящими к поглощению энергии налагаемых извне низкочастотных колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 4. С. 466–470.
2. Богатов Н.А. Кинетика диспропорционирования йода в поле низкочастотных воздействий в системах I–H O и KI–I–HO // Физическое образование в вузах. 2016. Т. 22. № 1С. С. 38–39.
3. Богатов Н.А. Диспропорционирование йода в поле низкочастотных воздействий // Молодежный научно-технический вестник. 2015. № 12.
URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/825617.html>
4. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дис. ... канд. тех. наук. М., 2013. 118 с.
5. Маргулис М.А., Маргулис И.М. Об условиях выхода звукохимических реакций в кинетическую область // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2076–2081.
6. Пашкова Л.И. Полимерные гидрогели на основе шитого поливинилового спирта: дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 131 с.

7. *Watanabe T., Ogawa K., Ono S.* Amylose-iodine complex. V. An estimation of number of anhydroglucose units of helical segments in amylose-iodine complex // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970. Vol. 43. No. 3. P. 950–952. DOI: 10.1246/bcsj.43.950 URL: <http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.43.950>
8. *Teitelbaum R.C., Ruby S.L., Marks T.J.* A resonance Raman/iodine Moessbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine vapor preparations // *Journal of the American Chemical Society*. 1980. Vol. 102. P. 3322–3328. DOI: 10.1021/ja00530a003 URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00530a003>
9. *Noyes R.M.* Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs // *Journal of the American Chemical Society*. 1955. Vol. 77. No. 8. P. 2042–2045. DOI: 10.1021/ja01613a003 URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01613a003>
10. *Liang J.N., Knaus C.J., Myers R.R.* Conformational study by intrinsic viscosities of the starch-iodine complex // *Rheologica Acta*. 1974. Vol. 13. No. 4. P. 740–744. DOI: 10.1007/BF01527068 URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01527068>
11. *Yu X., Houtman C., Atalla R.* The complex of amylose and iodine // *Carbohydrate Research*. 1996. Vol. 292. No. 4. P. 129–141. DOI: 10.1016/S0008-6215(96)91037-X URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862159691037X?via%3Dihub>

Болдырев Вениамин Станиславович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Ермолаева Виолетта Ивановна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Синкевич Вадим Вадимович — аспирант кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Фадеев Герман Николаевич — канд. хим. наук, д-р педагог. наук, доцент, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Синкевич В.В., Фадеев Г.Н. Дестабилизация соединения хелатной структуры поливинилпирролидон–иода в поле низкочастотных воздействий // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2017. № 4. С. 90–99. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-90-99

DESTABILIZATION OF POLYVINYL PYRROLIDONE–IODINE CHELATE STRUCTURE IN LOW-FREQUENCY FIELD

V.S. Boldyrev

V.I. Ermolaeva

V.V. Sinkevich

G.N. Fadeev

fadeevgn@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper shows the experimental results of destabilization kinetics of compound chelate structures — polyvinyl pyrrolidone–iodine in the field of low-frequency vibrations of 2 to 45 Hz. For various exposure modes we found optimal frequencies, at which the process rate was maximal. The article presents experimental data on the change in the Raman spectra of clathrate and chelate structures before and after the exposure to low-frequency acoustic vibrations of 10 Hz and intensity of 55 dB. Moreover, we identified an important feature of the studied clathrate and chelate structures that lead to their sensitivity to low-frequency exposure — a change of iodine state in the structure. Low-frequency vibration method allows us to study the impact of external influences on the state of biochemically active structures both of clathrate, and chelate type. The experimental data make it possible to make conclusions about the low-frequency energy effect on clathrate and chelate structures

Keywords

Iodine-containing chelate — polyvinyl pyrrolidone–iodine, iodine-containing clathrate — polyvinyl-iodine, low-frequency effect, optimal frequency, destabilization kinetics

REFERENCES

- [1] Fadeev G.N., Boldyrev V.S., Ermolaeva V.I. Biologically active clathrates amiloiodin and amilopektoiudin under exposure to low-frequency acoustic field. *Doklady Akademii nauk*, 2012, vol. 446, no. 4, pp. 466–470 (in Russ.).
- [2] Bogatov N.A. Kinetics of iodine disproportionation effects in the low-frequency systems I_2-H_2O and $KI-I_2-H_2O$. *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh* [Physics in Higher Education], 2016, vol. 22, no. 1S, pp. 38–39 (in Russ.).
- [3] Bogatov N.A. Iodine disproportionating in low-frequency field. *Molodezhnyy nauchno-tekhnicheskiiy vestnik* [Youth scientific and technical bulletin], 2015, no. 12, pp. 25 (in Russ.). Available at: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/825617.html>
- [4] Boldyrev V.S. Deystvie nizkochastotnykh kolebaniy na biokhimicheski aktivnye struktury: dis. kand. tekh. nauk [Effect of low-frequency oscillations on bioactive structures: cand. tech. sci. diss.]. Moscow, 2013. 118 p. (in Russ.).
- [5] Margulis M.A., Margulis I.M. On the conditions of the transition of sonochemical reactions into the kinetic region. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol. 79, no. 11, pp. 1848–1853.
- [6] Pashkova L.I. Polimernye gidrogeli na osnove sshitogo polivinilovogo spirta: dis. kand. khim. nauk [Polymeric hydrogels based on cross-linked polyvinyl alcohol: cand. tech. sci. diss.]. Moscow, 2012. 131 p. (in Russ.).
- [7] Watanabe T., Ogawa K., Ono S. Amylose-iodine complex. V. An estimation of number of anhydroglucose units of helical segments in amylose-iodine complex. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1970, vol. 43, no. 3, pp. 950–952. DOI: 10.1246/bcsj.43.950 Available at: <http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.43.950>
- [8] Teitelbaum R.C., Ruby S.L., Marks T.J. A resonance Raman/iodine Moessbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine vapor preparations. *Journal of*

the American Chemical Society, 1980, vol. 102, pp. 3322–3328. DOI: 10.1021/ja00530a003
Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00530a003>

[9] Noyes R.M. Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, no. 8, pp. 2042–2045.

DOI: 10.1021/ja01613a003 Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01613a003>

[10] Liang J.N., Knaus C.J., Myers R.R. Conformational study by intrinsic viscosities of the starch-iodine complex. *Rheologica Acta*, 1974, vol. 13, no. 4, pp. 740–744.

DOI: 10.1007/BF01527068

Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01527068>

[11] Yu X., Houtman C., Atalla R. The complex of amylose and iodine. *Carbohydrate Research*, 1996, vol. 292, no. 4, pp. 129–141. DOI: 10.1016/S0008-6215(96)91037-X

Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862159691037X?via%3Dihub>

Boldyrev V.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Ermolaeva V.I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Sinkevich V.V. — post-graduate student of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Fadeev G.N. — Cand. Sc. (Eng.), Dr. Sc. (Pedagog.), Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Boldyrev V.S., Ermolaeva V.I., Sinkevich V.V., Fadeev G.N. Destabilization of Polyvinyl Pyrrolidone–Iodine Chelate Structure in Low-Frequency Field. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 4, pp. 90–99. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-90-99