

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.54:546

**КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ИОДСОДЕРЖАЩИХ КЛАТРАТОВ  
ПРИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

© 2013 г. В. С. Болдырев, Г. Н. Фадеев, М. А. Маргулис, Б. П. Назаренко

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: gerfad@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2012 г.

Приведены экспериментальные результаты по кинетике дестабилизации в поле действия акустических колебаний от 5 до 25 Гц клатратных комплексов, образованных иодом с амилозой, амилопектином, поливиниловым спиртом. Определены особенности переноса энергии низкочастотных акустических колебаний на исследованные структуры. Подтверждена способность систем, содержащих клатратные биологически активные структуры, резонансно взаимодействовать с внешним акустическим воздействием в соответствии с энергетическим состоянием активной части иодсодержащих комплексов.

*Ключевые слова:* антитоды против акустического нелетального оружия, иодсодержащие клатраты, кинетика дестабилизации, поле низкочастотных акустических воздействий.

DOI: 10.7868/S0044453713090057

В работах [1–4] выяснены существенные особенности переноса энергии и специфичность воздействия низкочастотных акустических колебаний и сопровождающих их факторов на состояние биологически активных структур. Показано, что изменения обусловлены резонансным взаимодействием собственных частот химических реакций (см. [4]) с внешним акустическим полем: для каждой химической системы имеется собственная резонансная частота акустических низкочастотных колебаний, при которой эффект воздействия максимален. Это экспериментально неоднократно подтверждено нами на системах, являющихся ступенями к биохимическим структурам.

В работе [3] обнаружены важные особенности поведения клатратов – амилоиодина и амилопектоиодина: с внешним воздействием резонируют низкомолекулярные составляющие изученных соединений. Изменения обусловлены резонансным взаимодействием налагаемых извне колебаний с частотой химического превращения активной части структуры. В [1–4] особенности взаимодействий амилоиодина и амилопектоиодина интерпретированы как следствия различного энергетического состояния иода в этих соединениях: резонанс внешних воздействий и компонентов клатратов происходит в соответствии с тем энергетическим состоянием молекул иода, которое возникает в результате адсорбции иода.

Задача данной работы – проверить обоснованность изложенной выше интерпретации на кла-

трате, содержащим иод в сходном положении. Предъявляемым требованиям удовлетворяет иодиол. В этом клатрате молекула поливинилового спирта (ПВС) имеет вторичную структуру полимерной цепи в виде спирали (так же как амилоза в крахмале), но, в отличие от амилозы, спираль не двойная, а одинарная. По данным [5], в этом клатрате иод присоединяется серединой межатомной связи молекулы к атому кислорода группы –ОН поливинилового спирта. Комплекс иод–поливиниловый спирт способен активно взаимодействовать с электронодонорными молекулами.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Обнаружено, что при подаваемом внешнем электрическом напряжении 3 В для крахмала и 5 В для иодиола (рис. 1) главным фактором акустического воздействия является не частота подаваемых колебаний, а их мощность. При указанном напряжении эффект воздействия колебаний практически одинаков для частот 10, 20 и 25 Гц, выбор которых определялся значением резонансных частот исследуемых систем. Процесс дестабилизации и крахмала и иодиола соответствовал при этом процессу с кинетическими параметрами, приведенными в табл. 1. Энергия активации адсорбции иода на ПВС равна 42.64 кДж/моль [6]. По своему значению она близка к энергии активации адсорбции иода на амилозе (44 кДж/моль) и заметно превышает энергию активации адсорбции иода на амилопектине (29 кДж/моль).

Полученные экспериментальные данные подтверждают: как и в случае амилозы, прочность адсорбции иода на ПВС не является препятствием для повышенной активности иодиола в звукохимическом превращении. Константы скорости его дестабилизации выше (табл. 2), а энергия активации процесса дестабилизации иодиола  $E_{\text{дест}} = 16 \pm 2$  кДж/моль ниже, чем в случае амилоидина ( $E_{\text{дест}} = 29-31$  кДж/моль). Следовательно, и в этом случае главным фактором, определяющим поведение комплекса, является не его структура, а состояние активной части клатрата, способной резонансно взаимодействовать с внешним акустическим воздействием.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс дестабилизации клатратов, не зависящий от частоты налагаемых воздействий, указывает, что лимитирующим фактором в этих условиях является количество поглощаемой энергии. Такой же эффект имеет место при фотохимических и радиационных воздействиях. Поэтому со значительной долей вероятности можно сделать вывод об аналогии результатов низкочастотного воздействия с эффектом фотохимического или радиационного излучения.

Обнаруженные обстоятельства выявлены при акустическом воздействии на различные, хотя и сходные системы клатраты иода с крахмалом, амилозой, амилопектином, иодиолом. Это дает основание привлечь для теоретического объяснения указанного эффекта представление об “эффекте клетки” Франка–Рабиновича [7, 8] в его приложении (см. [9]) к конденсированным системам с возможной свободнорадикальной полимеризацией. В пользу такой аналогии свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

1) зависимость процесса дестабилизации структур от мощности воздействия, а не от частоты подаваемых колебаний;

2) изменение кинетического порядка процесса дестабилизации клатратов с увеличением мощности акустического воздействия;

3) необратимый (в отличие от термического воздействия) характер дестабилизации изучаемых комплексов.

Обращает на себя внимание характер зависимости между величиной акустической энергии и эффектом звукохимического процесса. Существует некий *порог мощности*, индивидуальный для каждого клатрата, после преодоления которого значительно усиливается (рис. 2) эффект воздействия акустических колебаний. Для клатратов на основе крахмала этот переход происходит при напряжении 5 В, а для иодиола – при 7 В. По принятому нами делению кавитации на “неразвитую” и “развитую” [10, 11], мы называем этот пе-

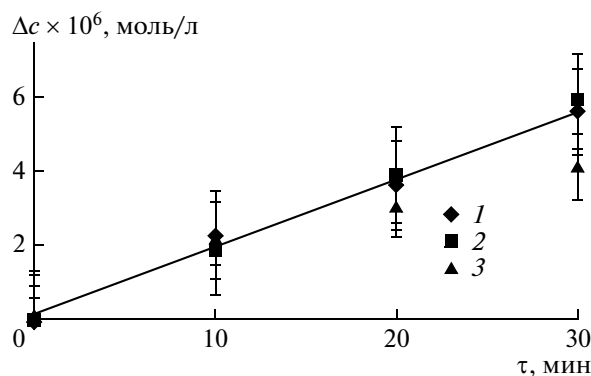


Рис. 1. Кинетика дестабилизации иодиола при подаваемом напряжении 5 В и различных частотах: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25 Гц.

реход *порогом развитой кавитации (ПРК)*, после преодоления которого в действие вступает иной механизм звукохимического процесса.

До результатов данного исследования не были ясны отличия действий низкочастотных акустических колебаний от волн более высоких частот. Теперь есть основания полагать, что при повышении мощности воздействия низкочастотных колебаний сверх определенного уровня – индивидуального для каждой системы – происходит переход одного типа кавитации в другой. Это отражается на изменении кинетического порядка процесса (рис. 3). Для ультразвуковых воздействий ПРК был в свое время обнаружен Р. Эше. Для случая низкочастотных акустических воздействий инфразвукового и начала звукового диапазонов явление ПРК *впервые обнаружено в данном исследовании*.

Теоретический анализ полученных результатов позволяет определить основные особенности действия низкочастотных колебаний на процес-

Таблица 1. Кинетические характеристики дестабилизации иодсодержащих клатратов в поле низкочастотных воздействий при введении полисахарида в раствор с избытком иода

Клатрат	$E_{\text{дест}}$ , кДж/моль	Температурный коэффициент, $\gamma$	Константы скорости $k_0 \times 10^3$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> ( $V = 3$ В)
Иод–крахмал	44*, 29**	2.1	0.221
Амилопектоидин	38–41	1.9–2.1	0.218
Амилоидин	29–31	2.2–2.5	0.305
Иодиол	14–16	1.7–1.9	0.277 0.319***

\* Энергия адсорбции иода на амилозе и \*\* на амилопектине; \*\*\* при  $V = 5$  В.

**Таблица 2.** Константы скорости ( $k \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) дестабилизации йодсодержащих клатратов при введении полисахарида в раствор йода и различном напряжении ( $V$ ) воздействия

Клатрат	$\nu = 10 \text{ Гц}$		$\nu = 20 \text{ Гц}$		$\nu = 25 \text{ Гц}$	
	$V = 5 \text{ В}$	$V = 7 \text{ В}$	$V = 5 \text{ В}$	$V = 7 \text{ В}$	$V = 5 \text{ В}$	$V = 7 \text{ В}$
Иод–крахмал	2.93	6.01	2.78	2.87	1.37	2.16
Амилопектоиодид	1.61	1.75	0.52	1.71	0.75	1.18
Амилоиодид	3.7	4.83	0.9	1.13	0.13	0.34
Иодиол	5.66	7.95	4.28	9.33	2.01	4.01

сы в микрогетерогенных системах, представляющих биологически активные структуры. В табл. 2 приведены константы скорости процессов дестабилизации биологически активных структур:

– клатратного комплекса иод–крахмал в целом;

– клатратных соединений йода с компонентами крахмала, амилоиодином и амилопектоиодином;

– клатратного образования иод–поливиниловый спирт.

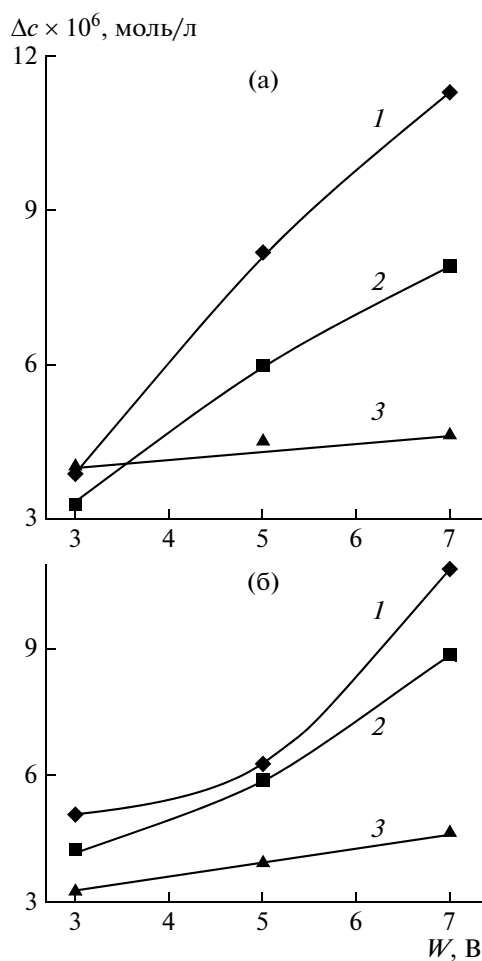
Многие свойства крахмала, как высокомолекулярного соединения, связаны с его полидисперсностью: наличием молекул разной длины, образующих агрегаты различного размера. Этим объясняются трудности интерпретации результатов, получаемых при изучении крахмала. Менее сложная структура ПВС делает анализ полученных результатов более точным. Основные выводы следующие.

1) Резонансная частота дестабилизации иодиола находится, как и у клатратов системы иод–крахмал, в инфразвуковой области.

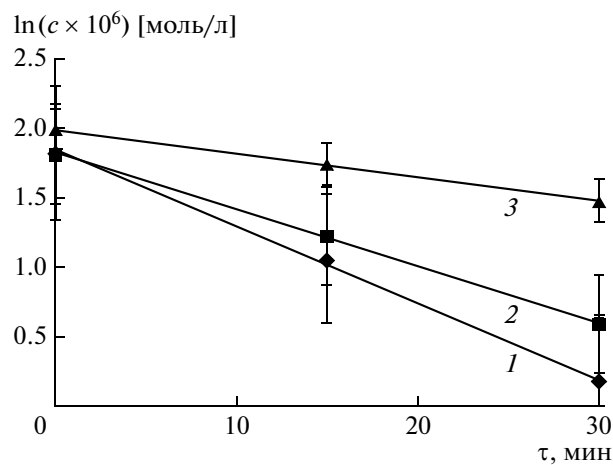
2) Прочность связи йода с ПВС влияет на резонансное восприятие иодиолом подаваемого акустического воздействия.

3) В поле низкочастотных акустических воздействий главным и определяющим является способность активной части структуры клатрата резонансно взаимодействовать с внешним акустическим воздействием.

Указанные особенности определяют большую активность иодиола в звукохимическом превращении. Константы скорости его дестабилизации



**Рис. 2.** Кинетика дестабилизации крахмала (а) и иодиола (б) при изменении подаваемого напряжения; 1–3 – см. рис. 1;  $\tau = 30 \text{ мин}$ .



**Рис. 3.** Кинетика дестабилизации иодиола при подаваемом напряжении 7 В и различных частотах: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25 Гц.

выше (табл. 2), а энергия активации процесса дестабилизации иодиола ниже, чем в случае амилоиодина (табл. 1). Таким образом, подтверждается вывод, сформулированный в работах [1–3]: при поглощении фононов акустического излучения основное значение имеет не структура, а энергетическое состояние активной части биохимических систем, резонансно откликающейся на внешнее акустическое воздействие.

Это открывает путь к созданию структур, способных играть роль антидотов против акустического нелетального оружия (АНО). Принцип действия антидотов должен состоять в резонансном взаимодействии активной части структур антидота с частотой внешнего акустического воздействия и уменьшении или полном поглощении антидотами энергии, поступающей в организм. Прототипами таких структур являются клатраты, исследованные в данной работе. Конечно, создание средств против АНО и изучение механизмов его действия должно основываться на обобщенном подходе [12]. Простое техническое решение данной проблемы невозможно [13], что предопределяет необходимость интеграции знаний и совместной работы исследователей из различных областей, таких как физика, биохимия, медицина и других.

Таким образом, определены основные кинетические параметры дестабилизации клатратных структур — амилоиодина, амилопектоиодина, иодиола — в поле действия низкочастотных акустических колебаний.

Установлена связь резонансного взаимодействия активной низкомолекулярной части клатратов с частотами внешнего акустического воздействия. Выявлено, что клатратные комплексы амилоиодина, амилопектоиодина и иодиола способны поглощать значительную часть энергии низкочастотных акустических колебаний; в основе активного поведения клатратов лежит состоя-

ние иода, делающее комплекс более чувствительным к внешним воздействиям. Сделан вывод, что чувствительность изученных комплексов к диапазону частот акустического нелетального оружия делает принципиально возможным использование подобных структур для создания антидотов против такого оружия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И.* // Докл. АН. 2012. Т. 446. № 4. С. 638.
2. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Тверитинов В.Н.* // Вестн. МГТУ. Сер. “Естественные науки”. 2012. № 4. С. 52.
3. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Елисеева Н.М.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 40.
4. *Fadeev G.N., Kuznetsov N.N., Beloborodova E.F., Matakova S.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 13. P. 2254.
5. *Грибов Л.А., Мерзляк Т.Т., Зубкова О.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2529.
6. <http://www.sev-chem.narod.ru/spravochnik/krahmal.htm>
7. *Franck J., Rabinowisch E.* // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. № 152. Pt. 2. P. 120.
8. *Noyes R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 3.
9. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1954. С. 515–518.
10. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Высш. школа, 1984. 272 с.
11. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.
12. *Fadeev G., Ermolaeva V.* Modelling the Effekt of Non-Lethal Weapons // Proc. of 2nd European Symposiums on Non-Lethal Weapons. Ettlingen (Germany), May 13–14, 2003.
13. *Фадеев Г.Н., Ермолаева В.И.* // Вопр. оборон. техн. 2004. Сер. 16. № 1–2. С. 28.