

**Diss. No. 4829**

**The Formation of Inclusion Compounds  
of Starches and Starch Fractions**

DISSERTATION

submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

Presented by

**FERIAL OSMAN-ISMAIL**  
B. Sc. Agr.-Eng. Cairo University (Egypt)  
dipl.Ing. Agr. ETH Zurich (Switzerland)  
born on November 16, 1941  
citizen of Egypt

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. J. Solms  
Prof. Dr. H. Neukom

Juris Druck + Verlag Zurich  
1972

6. Summary, Zusammenfassung, Résumé

Summary

The formation of inclusion compounds of starches and starch fractions

The formation of starch-inclusion complexes has been investigated in systems comparable to foods. These systems were rich in starch and contained low molecular organic model-substances, comparable to flavor substances. Moreover the investigations were carried out under conditions often used in food-treatment, namely heating and cooling. The flavor model-substances were applied in varying concentrations and the formation of precipitates was used as a criterion of inclusion complex formation. This permitted the establishment of quasi-isotherms. All experiments were statistically evaluated.

The following substances were used as model-substances for the experiments:

1. Cinnamic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-aminobenzoic acid, p-nitrobenzoic acid, benzaldehyde, anis aldehyde, vanillin, coumarin,  $\alpha$ -pinene, propanal, hexanal, ethylbenzoate, methylbenzoate, methylanthranilate. This group of substances did not form inclusion compounds.
2. Acetone, pyridine, chloroform, benzene, nitrobenzene, carbontetrachloride, cyclohexane, methanol, ethanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, octanal, decanal, butanoic acid, hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid, cis-9-octadecenoic acid, cis-9,cis-12-octadecadienoic acid, linalool, geraniol, 1-menthol, 1-menthone, carvone, limonene,  $\beta$ -pinene, phenol, methylethylketone.

This group of substances did form inclusion compounds.

Potato starch proved to be a more suitable experimental medium than rice starch, corn starch, amylose and amylopectin.

Amylopectin showed no or little formation of insoluble inclusion compounds. Amylose formed inclusion compounds with many model-substances, but the reaction was disturbed by retrogradation.

Corn starch, rice starch and potato starch showed quite specific inclusion reactions, mainly with the amylose fraction, favored by a protective colloid effect of the amylopectin.

Detailed investigations conducted with potato starch gave the following results:

The formation of inclusion compounds with helical conformation of the starch fraction was the basic reaction leading to insoluble complexes, as shown with X-ray investigations and iodine titrations.

The formation of the inclusion complexes was dependent on the temperature of the reaction medium, the concentration of the guest molecules, their molecular dimensions, and functional groups.

The amount and the composition of the inclusion compounds showed large variations.

The relationships between the molecular structure of guest and host and the formation of inclusion compounds were discussed with selected examples.

## Zusammenfassung

### Ueber die Bildung von Einschlussverbindungen von Stärke und Stärkefraktionen

Die Bildung von Stärke-Einschlussverbindungen in lebensmittelähnlichen Systemen wurde untersucht. Alle diese Systeme waren reich an Stärke und enthielten niedermolekulare organische Modellschubstanzen, die mit Geschmacksstoffen vergleichbar sind. Zudem wurden die Untersuchungen unter Bedingungen durchgeführt, wie sie bei der Lebensmittelverarbeitung angewendet werden, vor allem Erhitzen und Kühlen. Die Geschmacks-Modellschubstanzen wurden in verschiedenen Konzentrationen zugegeben und die Bildung von Niederschlägen als Kriterium für die Komplexbildung herbeigezogen. Dies führte zu isothermenähnlichen Kurven. Alle Versuche wurden schliesslich statistisch ausgewertet.

Als Modellschubstanzen dienten:

1. Zimtsäure, Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, p-Aminobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Benzaldehyde, Anisaldehyde, Vanillin, Cumarin,  $\alpha$ -Pinen, Propanal, Hexanal, Ethylbenzoat, Methylbenzoat, Methylanthranilat. Alle dieser Gruppe angehörenden Schubstanzen bildeten keine Einschlussverbindungen mit Stärke.
2. Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Methanol, Ethanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol, Octanal, Decanal, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Linolsäure, Linalool, Geraniol, 1-Menthol, 1-Menthon, Carvon, Limonen,  $\beta$ -Pinen, Phenol, Methylethylketon.

Gruppe der Einschlussverbindungen bildenden Schubstanzen.

Kartoffelstärke hat sich allgemein besser bewährt als Reisstärke, Maisstärke, Amylose oder Amylopectin.

Amylopectin zeigte keine oder nur geringe Bildung von unlöslichen Einschlussverbindungen. Amylose bildete mit vielen Modellschubstanzen Einschlusskomplexe, doch wurde die Reaktion meist gestört durch Retrogradation.

Mais-, Reis- und Kartoffelstärke zeigten ganz spezifisches Einschlussverhalten, hauptsächlich durch die Amylosefraktion, verstärkt durch einen schützenden Kolloideffekt des Amylopektins.

Detaillierte Untersuchungen, durchgeführt mit Kartoffelstärke, zeigten folgendes Bild:

Die Bildung von Einschlussverbindungen einer Stärkefraktion in Helixstruktur bildete die Grundreaktion, die zu unlöslichen Komplexen führte. Dies konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und der Jodtitration gezeigt werden.

Die Bildung von Einschlussverbindungen war abhängig von der Temperatur der Reaktionslösung, der Konzentration der Gastmoleküle, sowie deren molekularer Struktur und ihrer funktionellen Gruppen.

Die Menge und die Zusammensetzung der Einschlussverbindungen zeigte grosse Unterschiede.

Die Beziehungen zwischen der Molekularstruktur von Gastmolekül und Wirtsmolekül, sowie die Bildung der Einschlussverbindungen wurden an ausgewählten Beispielen diskutiert.

## Résumé

### La formation des composés d'inclusion par des amidons et des fractions d'amidon

Dans des systèmes comparables aux produits alimentaires, on a étudié la formation de complexes d'amidon par inclusion. Ces systèmes ont été choisis riches en amidon et contenant des substances organiques modèles à faible poids moléculaire. En outre, les recherches ont eu lieu dans des conditions souvent utilisées pour le traitement des produits alimentaires, comme le chauffage et un refroidissement subsequent. Pour les substances aromatiques modèles, différentes concentrations ont été utilisées et la présence de précipités a servi de critère à la formation de complexe par inclusion, ce qui a permis d'établir des quasi-isothermes. Toutes les expériences ont été évaluées par des méthodes statistiques.

Au cours des expériences, les substances suivantes ont été utilisées comme modèles:

1. Acide cinnamique, acide benzoïque, acide p-hydroxybenzoïque, acide p-aminobenzoïque, acide p-nitrobenzoïque, aldéhyde benzoïque, anis aldéhyde, vanilline, coumarine,  $\alpha$ -pinène, propanal, hexanal, benzoate d'éthyle, benzoate de méthyle, anthranilate de méthyle.

Ce groupe de substances n'a pas formé de composés par inclusion.

2. Acétone, pyridine, chloroforme, cyclohexane, méthanol, éthanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-décanol, octanal, décanal, acide butanoïque (butyrique), acide hexanoïque, acide octanoïque, acide décanoïque (caprique), acide hexadécanoïque (palmitique), acide octadécanoïque (stéarique), acide cis-9-octadécanoïque (oléique), acide cis-9,cis-12-octadécadiénoïque (linoléique), linalool, géraniol, 1-menthol, 1-menthone, carvone, limonène,  $\beta$ -pinène, phénol, méthyléthylcétone.

Ce groupe de substances a formé des composés par inclusion.

Les résultats montrent, que l'amidon de pomme de terre constitue un milieu expérimental plus propice que l'amidon de riz et de blé, que l'amylose et l'amylopectine.

L'amylopectine ne permet pas du tout ou très peu la formation par inclusion de composés insolubles. L'amylose forme des composés par inclusion avec beaucoup de substances modèles, mais la rétrogradation dérange la réaction.

L'amidon de blé, de riz et de pomme de terre donne lieu à des réactions d'inclusion spécifiques, principalement avec la fraction d'amylose, favorisée par un effet colloïdal protecteur de l'amylopectine.

Les études détaillées sur l'amidon de pomme de terre donnent les résultats suivants:

La formation de composés par inclusion avec configuration hélicoïdale de la fraction d'amidon constitue la réaction de base conduisant à des complexes insolubles, comme le montrent des études aux rayons X et des titrations à l'iode.

La formation des complexes par inclusion dépend de la température du milieu de la réaction, de la concentration des molécules à inclure, de leurs dimensions moléculaires et des groupes fonctionnels.

La quantité et la nature des composés obtenus par inclusion varient énormément.

La discussion se porte, à l'aide de quelques exemples choisis, sur les rapports entre la structure moléculaire de la substance à inclure et de la substance réceptrice ainsi que sur la formation des composés par inclusion.