

Влияние маломощного высокочастотного электромагнитного поля на скорость химических реакций и константу равновесия реакции мутаротации сахарозы и гидролиза ацетоуксусного эфира

© Шипунов Борис Павлович,^{*+} Тимирязев Александр Валерьевич
и Кондратова Елена Владимировна

Кафедра физической и коллоидной химии. Алтайский государственный университет.

Пр. Ленина, 61. г. Барнаул, 656049. Алтайский край. Россия.

Тел.: (3852) 36-75-88. E-mail: sbp@mc.asu.ru

^{*}Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нетермическое воздействие, скорость гомогенной химической реакции, смещение химического равновесия, константа равновесия, электромагнитное ВЧ поле.

Аннотация

Изучено влияние ВЧ поля диапазона 30-150 МГц малой мощности на равновесие реакций мутаротации сахарозы и гидролиза ацетоуксусного эфира. Установлено, что в случае реакции мутаротации равновесие смещается в сторону большего количества *D*-глюкозы. Равновесие реакции омыления смещается в сторону образования продуктов реакции. Глубина и скорость изменения равновесного состояния для обеих реакций зависят от частоты налагаемого поля.

Введение

Задача целенаправленного управления скоростью физико-химических процессов и смещение равновесия реакций, протекающих в различных системах, путем нетемпературного воздействия является актуальной проблемой, как в теоретическом, так и в прикладном плане. Примеры использования различных физических полей, в том числе – радиочастотных излучений для объемного нагрева некоторых химических систем, известны давно.

Однако достаточно дискуссионным представляется вопрос о специфическом «нетепловом» воздействии электромагнитных полей на скорость химических реакций [1, 2]. Рассмотрение теоретической стороны указанной проблемы затруднено в связи с многофункциональностью действия сил электромагнитного поля и сложностью структурных и энергетических превращений протекающих на микро- и макроуровне в физико-химической системе [2, 3].

Вопрос о механизмах влияния слабых электромагнитных полей встает с особой остротой в «электромагнитной экологии» [4]. Многочисленные исследования представлены в сборнике [5], где рассматривается действие магнитного поля на химические и биохимические процессы, в том числе на радикальные реакции как модельные системы.

Однако, большинство работ посвящено либо изучению влияния на скорость физико-химических процессов постоянного или переменного магнитного и электрического поля низкочастотного (от 0-1 МГц) либо сверхвысокочастотного (2, 5-6 ГГц) электромагнитных полей [2, 6].

Частотный диапазон 30-200 МГц для экспериментов практически не использовался, хотя он относится к области радио- и телевидения и представляет несомненный интерес. Однако, как показали наши исследования [7], наблюдается отчетливое влияние маломощного излучения диапазона 30-200 МГц на скорость некоторых реакций, протекающих с участием протонов или гидроксил ионов. Для получения более обширного экспериментального материала, и выявления влияния излучения не только на скорость реакции, но и на константу равновесия были проведены целенаправленные исследования.

В качестве объекта исследования были выбраны две реакции: реакция мутаротации сахарозы и реакция гидролиза ацетоуксусного эфира.

Реакция омыления ацетоуксусного эфира ранее была выбрана как модельный объект, при исследовании влияния ВЧ поля на скорость химической реакции и описана в [7]. Для выбора условий эксперимента реакции мутаротации предварительно были проведены исследования с растворами сахарозы различного состава. Концентрация сахарозы составляла 3 или 5%, в качестве катализатора использовалась 2N соляная кислота, которая добавлялась в определенном количестве к раствору сахарозы (объемом 100 мл) непосредственно перед экспериментом. Кинетика реакции мутаротации под воздействием ВЧ поля изучалась следующим образом.

Свежеприготовленная смесь сахарозы и катализатора разделялась на две пробы. Одна проба оставлялась в качестве контроля, вторая – подвергалась воздействию поля определенной частоты по методике, описанной в [7 и 8] в течение времени, необходимого для установления постоянного значения угла вращения.

Измерения угла вращения плоскости поляризации проводилось с помощью сахариметра СУ-4 через каждые 20 минут до наступления стационарного состояния в обеих пробах. Результаты измерений представлены на рис. 1.

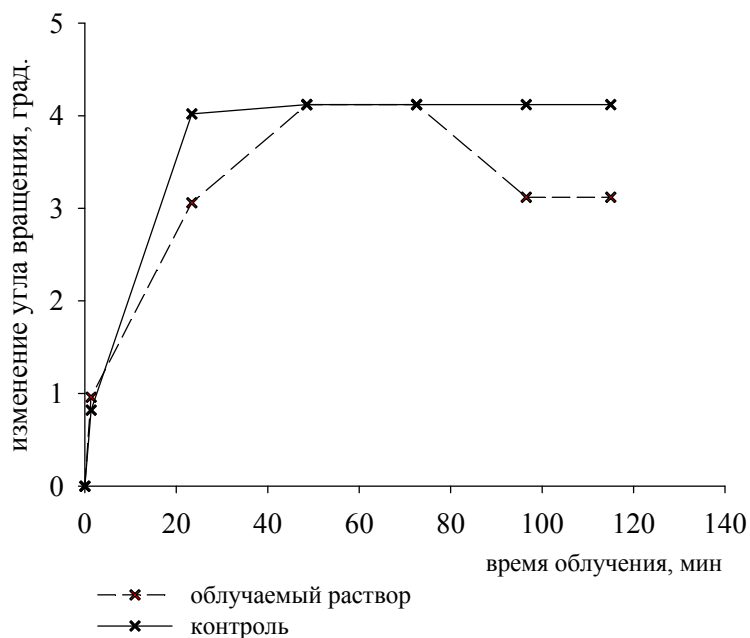


Рис. 1. Кинетика процесса мутаротации растворов сахарозы облучаемой и необлучаемой ВЧ полем частотой 110 МГц

Изучение влияния ВЧ поля на равновесие в реакции мутаротации проводилось на основе методики, изложенной в [7]. Смесь сахарозы и катализатора выдерживалась до установления постоянного значения угла вращения плоскости поляризации. После этого определенное количество смеси помещалось в ячейку и облучалось ВЧ полем определенной частоты. Время воздействия ВЧ поля выбрали для всех экспериментов одинаковое и равное 90 минутам.

Это соответствует наступлению стационарного состояния. Далее смесь выливалась из ячейки и помещалась в герметичную посуду. Измерение угла вращения, как облученного раствора, так и контрольного проводилось ежедневно до установления постоянного значения нового равновесного состояния в облученном растворе. Результаты экспериментов, проведенные на некоторых частотах, приведены на рис. 2.

Изучение влияния ВЧ поля на равновесие в реакции омыления ацетоуксусного эфира проводилось аналогичным образом.

Реакционная смесь выдерживалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 4-х часов при температуре 65 °С, охлаждалась и выдерживалась в закрытой колбе в течение 3-х суток.

После этого отобранные пробы смеси оттитровывались ежедневно до установления равновесия, о чем судили по неизменности концентрации щелочи в смеси. Из равновесного раствора отбиралась

Титрование проводили каждые последующие сутки до момента установления стационарного значения концентрации щелочи, которому приписывалось новое равновесное состояние.

По полученным данным о концентрации раствора вычислялось условное значение констант равновесия. Оценка точности измерения с учетом используемого оборудования дает величину ошибки не более 5%. Результаты приведены в табл. 1. Для сопоставления глубины изменения в табл. 2 приведены отношения вновь установившегося значения константы равновесия в облученной реакционной смеси к константе равновесия в необлученном растворе.

Результаты и их обсуждение

Анализируя результаты, представленные на рис. 1 можно отметить, что для растворов, предварительно облученных разными частотами, равновесное состояние, оцениваемое по величине угла вращения различается отчетливо.

Это может служить основанием для утверждения об изменении состава продуктов, отвечающих за величину угла вращения в сторону увеличения количества D-фруктозы. Время установления стационарного состояния составляет несколько суток.

При этом новое равновесное состояние растворов, оцененное по углу вращения заметно разнилось. Это дает основание полагать, что не только кинетика, но и равновесное состояние можно изменить, воздействуя на систему ВЧ полем.

На рис. 2 представлены сравнительные данные по смещению угла вращения равновесной смеси подвергшейся полемому воздействию на разных частотах.

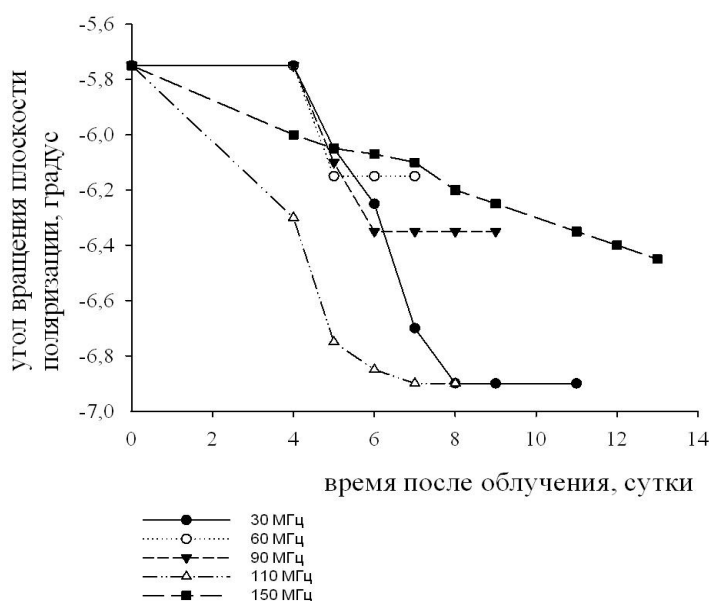


Рис. 2. Изменение равновесного угла вращения плоскости поляризации растворов сахарозы (5% + 3 мл кислоты) для различных частот предварительного облучения

Результаты достаточно красноречиво свидетельствуют о частотной специфичности полевого воздействия: и скорость изменения, и вновь установившееся значение равновесного угла вращения существенно различаются.

Большое время и малая скорость остаточных преобразований говорят о низкой вероятности происходящих в растворе изменений. Подобная ситуация возможна в случае взаимодействия одной или нескольких компонент раствора с растворителем, который представляет собой полиструктурную многоуровневую систему.

Среди множества вариантов могут быть реализованы такие, которые отличаются локальным энергетическим минимумом не столько энтальпийного, сколько энтропийного характера, т.е. степенью совершенства пространственной организации, инициированной ВЧ

Полная исследовательская публикация _____ Шипунов Б.П., Тимирязев А.В. и Кондратова Е.В. полем. Механизм инициирования маловероятных процессов связан с когерентным характером действующего поля.

Изучение смещение равновесия в реакции омыления ацетоуксусного эфира, подвергнутого полемому воздействию, показало еще более существенное смещение равновесия, чем в случае реакции мутаротации. Результаты измерений воздействия ВЧ поля на равновесную смесь ацетоуксусного эфира представлены в табл. 1.

Максимальное изменение на частоте 60 МГц составило более двукратного. Следует отметить, что во всех случаях изменения носят однонаправленный характер: новое установившееся значение константы равновесия больше исходного для всех изученных частот воздействия. Проверка полной воспроизводимости была проведена при воздействии частоты 110 МГц повтором эксперимента. Относительное изменение константы составило 1.4 раза. Данные представлены в табл. 2 с учетом погрешности процесса титрования.

Табл. 1. Влияние различных частот облучения на сдвиг равновесия реакции омыления

Частота, МГц	Константа равновесия									
	Исходная	Сразу после облучения	Последующие сутки							
			1	2	3	4	5	6	7	8
30	5.8	7.3	6.6	7.3	7.3	7.3	9.2	9.2	12	12
40	5.8	7.3	6.6	8.1	8.1	8.1	9.2	7.3	12	10
50	5.8	7.3	8.1	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
60	5.8	7.3	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	10	15	15
70	5.8	8.1	9.2	9.2	9.2	8.1	7.6	8.1	10	10
80	5.8	7.3	8.1	9.2	-	8.1	8.1	9.2	11	11
90	7.3	7.3	8.1	8.1	10	7.3	6.6	8.6	9.8	9.8
100	7.3	8.1	8.1	10	7.3	7.3	8.1	9.8	9.8	9.8
110	7.3	8.1	8.1	10	8.1	7.3	6.6	9.2	9.2	9.2
120	7.3	6.6	10	7.3	7.3	7.0	8.1	8.1		
130	7.3	6.6	10	8.1	8.1	9.2	10	10		

Табл. 2. Относительное изменение константы равновесия в результате воздействия ВЧ поля различной частоты

Частота, МГц	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
Относительное изменение константы равновесия	2.1 ±0.1	1.8 ±0.1	1.6 ±0.1	2.6 ±0.1	1.8 ±0.1	2.0 ±0.1	1.3 ±0.1	1.3 ±0.1	1.3 ±0.1	1.1 ±0.1	1.4 ±0.1

Совершенно однозначно можно констатировать, что происходит смещение установившегося равновесия. Причем, почти во всех случаях, изменения наблюдаются сразу по окончании полевого воздействия.

Последующие наблюдения дают представления о разнонаправленных изменениях. Происходит как последующее уменьшение (на частотах 30 и 40 МГц), так и увеличение константы равновесия. Что крайне удивительно: изменения не носят монотонного характера. Скорее – это периодические процессы.

Подобные, очень растянутые во времени постэффекты, наблюдались в работах [9, 10] в отношении электромагнитного поля и хорошо известны для магнитного полевого воздействия [11].

Обнаруженная немонотонность временной зависимости свидетельствует о возникновении кооперативной когерентной динамики как следствие индуцированной электромагнитным полем надмолекулярной структуры воды.

Наиболее однозначно о процессах, которые могут иметь место при нетепловом полевого воздействия высказывается Зенин С.В. [12-14]. По его мнению, при полевого, а, особенно – когерентном воздействии в структуре кластеров и клатратов возникают нетипичные образования, которые вызывают изменения степени связности, подвижности и активности ионов H^+ и OH^- .

Заключение

Представленные выше результаты экспериментальных исследований подтверждают достаточно многочисленные данные о возможности инициировать нетепловым путем структурные изменения в водных растворах. Эти изменения, в свою очередь, инициируют изменение кинетической активности некоторых участников реакции, в первую очередь – протонов и ионов гидроксила. Глубина полевого воздействия зависит от частоты, что подтверждает ранее высказывавшиеся другими исследователями предположения о многоуровневом строении и иерархической неоднородности в структуре водных растворов.

Выводы

1. Впервые показано, что равновесие некоторых химических реакций в водных растворах может смещаться в результате нетермического полевого воздействия. Глубина смещения и скорость преобразований, для изученных реакций, зависит от частоты полевого воздействия.
2. Высказано предположение о механизме, вызывающем смещение равновесия некоторых химических реакций в водных растворах в результате нетермического полевого воздействия, который связан с надструктурной перестройкой водного раствора и изменением активности ионов водорода и гидроксила, являющихся непосредственным участником одной из элементарных стадий реакции.

Литература

- [1] Бокун В.Ч., Тарасенко В.А. и др. Химические процессы и химическая технология в радиочастотных полях. *Химическая физика*. **2002**. Т.21. №5. С.26-31.
- [2] Мокроусов Г.М., Горленко Н.П., Чемоданов Д.И. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск: «Изд-во Томского ун-та». **1988**. 128с.
- [3] Шадрин Г.Н., Шадрин А.А. и др. Влияние адсорбции валиномицина и скрещенных электромагнитных полей на электрические свойства границы раздела фаз. *Укр. хим. журн.* **1998**. Т.64. №11. С12-14.
- [4] Ризниченко Г.Ю., Плюснина Т.Ю. Нелинейные эффекты при воздействии слабого электромагнитного поля на биологические мембраны. *Журнал физической химии*. **1997**. Т.71. №12. С.2264-2269.
- [5] Фокин А.В., Казначеев В.П. Электромагнитные поля в биосфере. Биологическое действие электромагнитных полей. М.: Наука. **1984**. Т.2. 326с.
- [6] Духанин В.С. Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых химических реакций. *Автореф. дис.... канд. хим. наук*: 02.00.04. Москва. **1973**. 21с.
- [7] Шипунов Б.П., Стась И.Е. Применение маломощного высокочастотного электромагнитного поля для направленного изменения скорости гомогенных реакций. Сер. Хим и хим. технология. *Изв ВУЗов*. **2010**. Т.53. Вып.1. С.44-46.
- [8] Stas I.E., Ivonina T.S., Shipunov B.P. The Stripping Voltammetry In High Frequency Electromagnetic Field. *Electroanalysis*. **2005**. Vol.17. No.5. P.794-799.
- [9] Емец Б.Г. Замедленная релаксация водных растворов, подвергнутых электромагнитному воздействию. *Журнал физической химии*. **1997**. Т.71. №6. С.1143-1145.
- [10] Стась И.Е. Сидякина Н.И., Шипунов Б.П., Михайлова О.П. Влияние ВЧЭМ поля на электропроводность воды. Барнаул: Научно-практ. конф. «Питьевая вода Сибири». **2004**. С.33-34.
- [11] Классен В.И. Вода и магнит. М: Изд. «Наука». **1973**. С.21-30.
- [12] Зенин С.В., Тяглов Б.В.. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. *Журнал физической химии*. **1994**. Т.68. №4. С.636-641.
- [13] Зенин С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса. *Докл. РАН*. **1993**. Т.332. №3. С.328-329.
- [14] Зенин С.В., Тяглов Б.В.. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах. *Журнал физической химии*. **1994**. Т.68. №3. С.500-503.