

*Е.В. Кондратова, А.В. Тимирязев, Б.П. Шипунов, И.Е. Стась*  
**Смещение равновесия химической реакции  
в зависимости от частоты  
и времени облучения ВЧ-полем**

*E.V. Kondratova, A.V. Timiryazev, B.P. Shipunov, I.E. Stas*  
**Offset Balance of the Chemical Reaction  
due to the Frequency and Time of Exposure  
to High-frequency Field**

Изучено влияние высокочастотного электромагнитного поля малой мощности на смещение равновесия реакции гидролиза ацетоуксусного эфира. Обнаружено, что величина изменения константы равновесия зависит как от налагаемой частоты, так и от времени воздействия ВЧ-поля. Эффект развивается после облучения в течение 5–15 суток. Для изученных частот облучения временная зависимость носит специфический характер.

**Ключевые слова:** высокочастотное поле, константа равновесия, смещение гомогенного равновесия, нетермическое воздействие.

О том, что физические поля: магнитные, электрические, постоянные и переменные и так далее оказывают влияние на человека и животных, а также растения, известно давно, как и примеры использования различных физических полей, в том числе радиочастотных излучений, для объемного нагрева некоторых химических систем. Однако до сих пор достаточно дискуссионным представляется вопрос о специфическом «нетепловом» воздействии электромагнитных полей на скорость химических реакций [1; 2]. Довольно сложным является рассмотрение теоретической стороны этого вопроса в связи с многофункциональностью действия сил электромагнитного поля и сложностью структурных и надструктурных превращений, протекающих на микро- и макроуровнях в физико-химической системе [2; 3]. Также интересен вопрос о механизмах влияния слабых электромагнитных полей в так называемой электромагнитной экологии [4].

В сборнике А.В. Фокина и В.П. Казначеева «Электромагнитные поля в биосфере» рассматривается влияние магнитного поля на химические и биохимические процессы, в том числе на радикальные реакции как модельные системы. Большинство работ, как правило, посвящено изучению воздействия на скорость физико-химических процессов постоянного или переменного магнитного и электрического поля

The impact of the low-power high-frequency electromagnetic field has been studied in relation to the equilibrium shift of the hydrolysis reaction for acetoacetic ester. It has been found out that the volume for the change in the equilibrium constant depends both on the applied frequency and on the time of exposure. The effect develops following the exposure of 5–15 days. For the frequencies under study the time dependence is of specific nature.

**Key words:** high-frequency electromagnetic field, equilibrium constant, shift in homogenous equilibrium, non-thermal impact.

низкочастотного (от 0 до 1 МГц), либо сверхвысокочастотного (2,5 ... 6 ГГц) электромагнитного поля, в то время как частотный диапазон 30–200 МГц для экспериментов использовался крайне редко, хотя он относится к области теле- и радиовещания и без сомнения представляет интерес [5].

Проведенные ранее исследования дали возможность рассмотреть влияние высокочастотных полей указанного диапазона на скорость некоторых реакций [6]. Чтобы получить более обширную экспериментальную базу и выявить воздействие не только на скорость реакции, но и на константу равновесия, были осуществлены целенаправленные исследования.

В ходе предварительных опытов в качестве объекта исследования выбрана реакция гидролиза ацетоуксусного эфира, потому что ранее ее уже изучали [6] и было выявлено, что скорость реакции омыления зависит от частоты налагаемого поля и температуры. К тому же в реакции активные частицы – гидроксид-ионы, которые, как и протоны, являются составляющими элементами водной сетки.

Изучение влияния ВЧ-поля на равновесие в реакции омыления ацетоуксусного эфира проводилось следующим образом. Реакционная смесь, состоящая из раствора гидроксида натрия и ацетоуксусного эфира, помещалась в колбу с обратным холодильни-

ком и выдерживалась в термостате в течение 4 ч при температуре 65 °С, затем охлаждалась до комнатной температуры и выдерживалась в закрытой колбе в течение трех суток. После этого отобранные пробы смеси оттитровывались ежедневно раствором соляной кислоты. Об установлении равновесия судили по неизменности концентрации щелочи в смеси. Из равновесного раствора отбиралась проба 60 мл, помещалась в ВЧ-ячейку и облучалась полем определенной частоты в течение определенного времени. Источником ВЧ-излучения служил генератор Г4-119А. В качестве переменных параметров были выбраны несколько частот: 30, 110, 180 МГц и время облучения – 30, 60 и 90 мин на каждой из этих частот.

Сразу после облучения раствор оттитровывался и переливался в герметично закрытую посуду. Ежедневно из каждого раствора отбиралась проба и оттитровывалась. По полученным результатам титрования, исходя из эквивалентного отношения участвующих в реакции компонентов, рассчитывалось значение условной (концентрационной) константы равновесия. Поскольку все стехиометрические коэффициенты в реакции равны единице, константа не имеет размерности и ее значение приводится в относительных единицах.

Отраженные на рисунках 1–6 данные показывают, что время предоблучения и частота имеют сложное взаимовлияние на реакцию систему. Активация процесса смещения равновесия для каждой из изученных частот имеет разные время развития максимального эффекта и скорость изменения константы равновесия во времени. При этом можно отметить, что для большей экспозиции – 1,5 ч максимальное изменение константы равновесия существенно меньше, чем в случае меньших экспозиций.

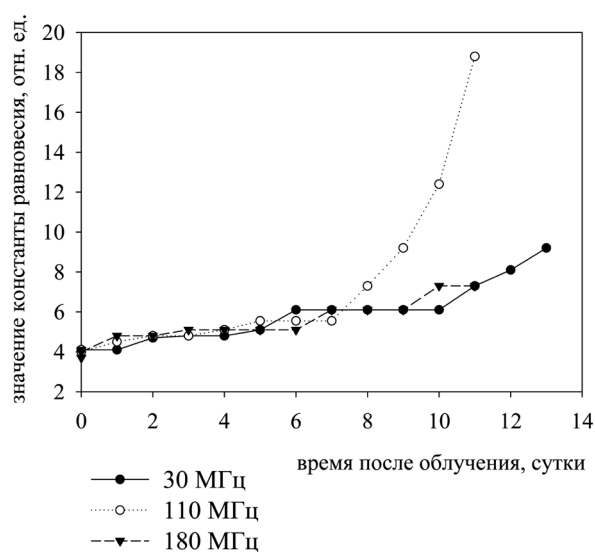


Рис. 1. Зависимость константы равновесия от времени после облучения раствора полем различной частоты в течение 0,5 ч

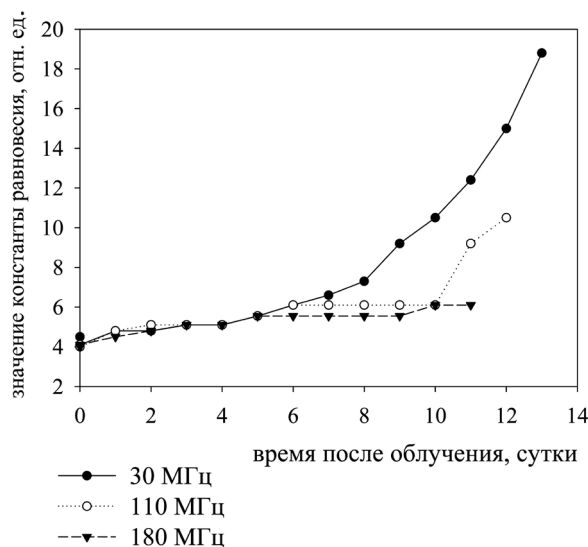


Рис. 2. Зависимость константы равновесия от времени после облучения раствора полем различной частоты в течение 1,0 ч

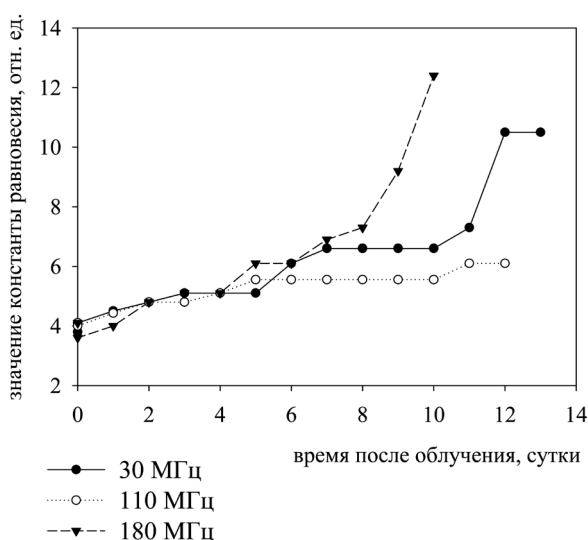


Рис. 3. Зависимость константы равновесия от времени после облучения раствора полем различной частоты в течение 1,5 ч

Сопоставление данных с позиций эффективности различного времени на определенной частоте облучения также показывает специфичность: на частоте 30 МГц эффект развивается быстрее после 60 мин, на частоте 110 МГц – за 30 мин, на 180 МГц – за 90 мин.

Сложная взаимосвязь между частотой полевого воздействия и временем может служить доказательством иерархической структуры раствора, в котором реализуется несколько надструктурных уровней организации, находящихся во взаимодействии и равновесии до полевого влияния. Вероятнее всего, это периодические процессы [7; 8], для которых значима не энтальпийная, а энтропийная составляющая.

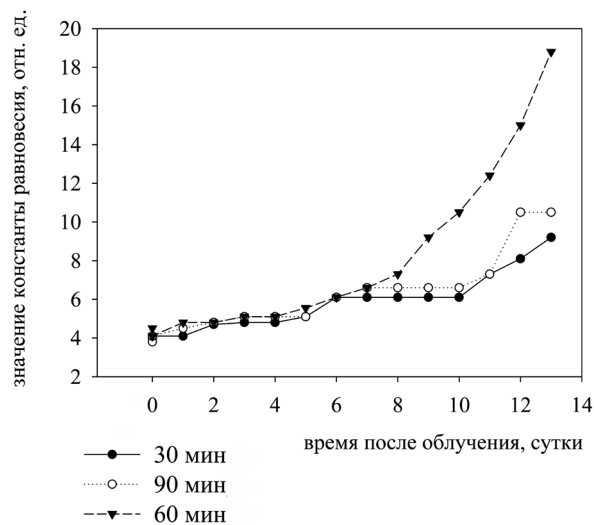


Рис. 4. Изменение константы равновесия во времени после облучения полем частотой 30 МГц в течение разного времени

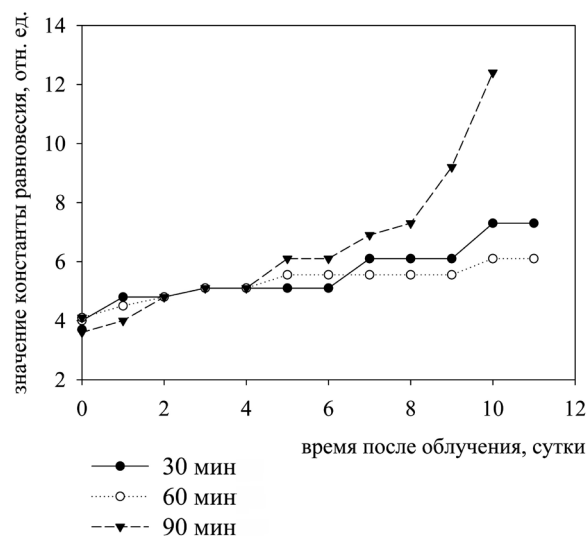


Рис. 6. Изменение константы равновесия во времени после облучения полем частотой 180 МГц в течение разного времени

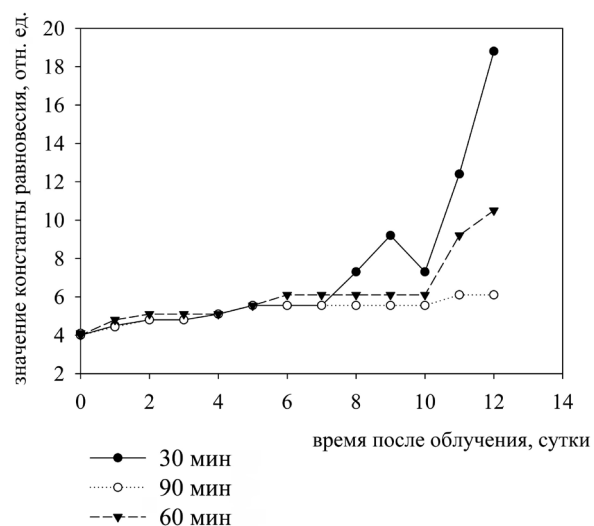


Рис. 5. Изменение константы равновесия во времени после облучения полем частотой 110 МГц в течение разного времени

Существующая немонотонность временной и частотной зависимости говорит о возникновении

кооперативной когерентной динамики как следствия индуцированной электромагнитным полем перестройки надмолекулярной структуры воды. По мнению С.В. Зенина и других исследователей, при полевом, а особенно когерентном воздействии в структуре кластеров и клатратов появляются нетипичные образования, которые вызывают изменения степени связности, подвижности и активности  $H^+$  и  $OH^-$  [9–12]. Также не оставляет сомнения тот факт, что ВЧ-поле действует на структурную организацию молекул воды, изменяя, по мнению [11], их «дипольную юстировку».

Полученные результаты подтверждают многочисленные данные о возможности инициировать нетепловым путем изменения в структуре водных растворов. Такие изменения также вызывают изменение кинетической активности участников реакции, таких как протоны и ионы гидроксила. Глубина полевого воздействия зависит от частоты, о чем свидетельствуют выдвинутые ранее предположения иных исследователей о многоуровневом строении и иерархической неоднородности в структуре водных растворов. Авторы отмечают, что за время наблюдения (2 недели) ни одна из систем так и не пришла к равновесному состоянию.

## Библиографический список

1. Бокун В.Ч., Тарасенко В.А. и др. Химические процессы и химическая технология в радиочастотных полях // Химическая физика. – 2002. – Т. 21, №5.
2. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле / под ред. Д.И. Чемоданова. – Томск, 1988.
3. Шадрин Г.Н., Шадрин А.А. и др. Влияние адсорбции валиномицина и скрещенных электромагнитных полей на электрические свойства границы раздела фаз // Украинский химический журнал. – 1998. – Т. 64, №11.
4. Ризниченко Г.Ю., Плюснина Т.Ю. Нелинейные эффекты при воздействии слабого электромагнитного поля на

биологические мембраны // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, №12.

5. Электромагнитные поля в биосфере. Т. II: Биологическое действие электромагнитных полей // отв. ред. А.В. Фокин, В.П. Казначеев. – М., 1984. – Т. 2.

6. Шипунов Б.П., Стась И.Е. Применение маломощного высокочастотного электромагнитного поля для направленного изменения скорости гомогенных реакций // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, вып. 1.

7. Емец Б.Г. Замедленная релаксация водных растворов, подвергнутых электромагнитному воздействию // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, №6.

8. Стась И.Е., Сидякина Н.И., Шипунов Б.П., Михайлова О.П. Влияние ВЧ ЭМ поля на электропроводность воды

// Питьевая вода Сибири : тез. докл. науч.-практ. конф. – Барнаул, 2004.

9. Зенин С.В., Тяглов Б.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, №4.

10. Зенин С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса // Докл. РАН. – 1993. – Т. 332, №3.

11. Niall J. English and Damian A. Mooney. Very Different Responses to Electromagnetic Fields in Binary Ionic Liquid-Water Solutions // J. Phys. Chem. B 2009, 113.

12. Зенин С.В., Тяглов Б.В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, №3.