

УДК 544.4 + 544.342

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МУТАРОТАЦИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ И ФРУКТОЗЫ*

© *Б.П. Шипунов***, *А.В. Рябых*

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049
(Россия), e-mail: sbp@mc.asu.ru*

Изучено опосредованное влияние высокочастотного электромагнитного поля диапазона 30–200 МГц малой мощности на скорость реакций мутаротации растворов D-глюкозы и на равновесие в растворах D-фруктозы и D-глюкозы. Растворы готовились с использованием как деионизованной воды, так и воды, подвергшейся воздействию высокочастотного электромагнитного поля. Контроль за процессом мутаротации проводился поляриметрически. Для оценки эффективности полевого воздействия были вычислены значения эффективных констант скорости реакции мутаротации. Установлено, что скорость мутаротации растворов D-глюкозы нелинейно уменьшается с ростом частоты электромагнитного поля. Изучено влияние предварительной обработки растворителя электромагнитным полем на равновесие в растворах фруктозы и глюкозы, подвергшихся полемому воздействию. Наблюдение проводилось в течение 30 суток. Обнаружено, что равновесное удельное вращение в растворе фруктозы в результате влияния электромагнитного поля смещается в сторону отрицательных значений, а в случае раствора глюкозы – не меняется. Предложено объяснение полученным результатам, которое основывается на предположении об изменении структурной организации растворителя – воды в результате действия высокочастотного электромагнитного поля, что может существенно изменить гидратационные взаимодействия участников реакции: углеводов и иона водорода.

Ключевые слова: углеводы, смещение химического равновесия, константа скорости, электромагнитное поле, скорость гомогенной химической реакции, мутаротация.

Введение

Природные моносахариды, глюкоза и фруктоза, – уникальные по своим свойствам вещества. Имея в своей структуре хиральный атом и проявляя оптическую активность, эти молекулы отличаются высокой гидратационной способностью благодаря наличию большого числа гидроксильных групп. Имеются и другие уникальные свойства, обеспечивающие раскрытие цикла в водном растворе и конформационные превращения молекул этих углеводов [1]. Авторы некоторых исследований [2] считают, что растворы углеводов являются хорошей моделью для исследования сольватационных процессов и состояний. Все эти особенности делают такие моносахариды, как глюкоза и фруктоза, крайне привлекательными для изучения изменения процессов гидратообразования в результате воздействия физических полей на воду и водные растворы. Чтобы оценить влияние растворителя, можно изучить кинетику реакции с участием углеводов в растворе [3]. Реакции, происходящие в водных растворах углеводов (например, мутаротация), катализируются кислотами [4, 5]. Ранее рассматривалось влияние электромагнитного поля на протекание кислотного гидролиза дисахарида – сахарозы [3], что указывает на участие воды во взаимодействии с молекулами углеводов и целесообразность оценки влияния ВЧ поля на гидратообразование с помощью подобных реакций. Установлено, что при воздействии электромагнитного поля на водные растворы электролитов в системах происходит

Шипунов Борис Павлович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии, e-mail: sbp@mc.asu.ru

Рябых Андрей Валерьевич – студент, e-mail: ryabykh.642@gmail.com

уменьшение степени гидратации ионов, что сказывается на их подвижности, в результате чего наблюдается изменение электропроводности растворов [7]. Следовательно, гидратная оболочка

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcrpm.2019034456s.

** Автор, с которым следует вести переписку.

иона гидроксония, который в данном случае выступает в качестве катализатора мутаротации, подвержена изменениям. Вследствие малого радиуса у иона водорода большая поверхностная плотность заряда, что вызывает достаточно сильную поляризацию [8] и образование крупной гидратной оболочки. Можно предположить, что при воздействии электромагнитного поля будет изменяться степень гидратации ионов водорода, что скажется на каталитической активности. Кроме изменения активности катализатора, может изменяться средняя степень гидратации молекул самих углеводов, поскольку сольватация происходит посредством гидрофильного взаимодействия между ОН-группами углеводов и кластерами воды, а также посредством гидрофобного взаимодействия (по СН- и СН₂- группам углевода). Указывается, что соотношение гидрофильности и гидрофобности молекул углевода зависит от стехиометрии – наличия аксиальных и экваториальных гидроксильных групп [9]. Предпочтительнее гидратируются экваториальные группы – поэтому равновесие смещается в сторону термодинамически стабильной смеси аномеров, характерной для данного углевода. Поскольку имеют место сольватационные эффекты между молекулами углевода и частицами растворителя, между ионами-катализаторами и растворителем, вода напрямую участвует в реакциях мутаротации. Также с учетом предположения об изменении гидратационного состояния оболочки катализатора [7], следовало ожидать некоторых изменений в кинетике мутаротации D-глюкозы в среде воды, подвергшейся воздействию высокочастотного электромагнитного поля, по сравнению с обычной деионизованной. Кинетические кривые можно зарегистрировать, изучая изменение угла вращения плоскополяризованного света, прошедшего через раствор [10]. Исследование эффектов воздействия на различные системы ВЧ поля достаточно актуально в связи с постоянным ростом источников таких полей и ростом времени контактов человека с такими источниками. Вопрос о механизмах воздействия слабых электромагнитных полей на человека встает в современном мире все более остро. Этим занимается так называемая «электромагнитная экология» [11]. Многочисленные подобные исследования представлены в сборнике [12], где рассматривается действие магнитного поля на химические и биохимические процессы, в том числе на радикальные реакции как модельные системы. Преобладающее число трудов посвящено изучению влияния на скорость физико-химических и биологических процессов низкочастотного (от 1 МГц) или сверхвысокочастотного (от 2 ГГц) электромагнитных полей [13–17]. В данном случае использовался диапазон 30–200 МГц, отвечающий диапазону радиосвязи и телевизионного вещания.

Цель данной работы – на основе данных об изменении скорости мутаротации D-глюкозы и инверсии D-фруктозы установить факт опосредованного влияния электромагнитного поля частотой 30–200 МГц на гидратационные состояния реагирующих веществ, в первую очередь – углеводов.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Для измерения угла вращения плоскости поляризации света использовали поляриметр марки СМ-2 с погрешностью измерения оптического вращения 0.02°. Источником излучения служила газоразрядная натриевая лампа с резонансной линией 589 нм. В работе использовали кювета длиной 200 мм. Для создания электромагнитных импульсов использовали ВЧ генератор Г4-119А. Пробу деионизованной воды помещали в ячейку аксиального типа, конструкция которой описана в [18]. Деионизованную воду получали с помощью мембранного деионизатора ДМЭ-1/Б. Удельная электропроводность очищенной воды составляла 3 ± 1 мкСм/см. Пробу воды подвергали воздействию поля с определенной частотой продолжалось непрерывно в течение 2 ч. После чего образцы воды переливали в колбы, герметизировались и выдерживались как минимум 1 неделю для развития эффекта, что было установлено ранее [19].

Для исследования кинетики мутаротации D-глюкозы выбрали следующие частоты (МГц): 30, 60, 90, 110, 140, 170 и 200, для которых ранее были отмечены эффекты в других реакциях. Навеску 5 г моногидрата D-глюкозы квалификации «ч.д.а.» помещали в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляли 0.5 мл хлороводородной кислоты в качестве катализатора и, начав отсчет времени, заполняли исследуемой водой, перемешивали и отмечали момент полного растворения глюкозы. В контрольном эксперименте использовали просто деионизованную воду для приготовления раствора. После приготовления раствором заполняли поляриметрическую трубку, предварительно ополоснув ее этим раствором, и измеряли угол вращения плоскости поляризации через определенные промежутки времени. При вычислении удельного вращения производили пересчет из моногидрата на чистую глюкозу. Температура растворов составляла 20 °С. Для исследования равновесия в растворе D-фруктозы готовили 10.0%-ные растворы D-фруктозы квалификации «ч.д.а.», которые затем подвергали воздействию ВЧ поля в течение 2 ч частотами (МГц): 30, 60, 90 и 170. Затем через равные

промежутки времени замеряли удельные вращения равновесной смеси. Сосуды с растворами хранили закрытыми без доступа света. Для сравнения провели опыт по изучению равновесия 10%-ного раствора D-глюкозы.

Реакция мутаротации глюкозы – это обратимая реакция первого порядка, поэтому сумму констант скоростей прямой и обратной реакций можно рассчитать по уравнению:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0 - c_p}{c_t - c_p}, \quad (1)$$

где c_0 , c_t , c_p – концентрации глюкозы в начальный момент, текущая концентрация и в момент равновесия соответственно.

Вместо концентраций в уравнение (1) можно подставить пропорциональные им углы вращения:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}, \quad (2)$$

где α_0 , α_t , α_∞ – углы вращения в начальный момент, текущий угол и в момент равновесия соответственно.

Константы скорости рассчитывались по уравнению (2) с использованием экспериментальных значений удельного вращения (табл. 1 электронного приложения). Доверительный интервал вычислялся согласно известной методике расчета по t-распределению ($p = 0.95$) [20].

Результаты и обсуждение

Как следует из данных, приведенных на рисунках 1 и 2, наблюдается достаточно отчетливая зависимость скорости мутаротации глюкозы от частоты электромагнитного поля.

В целом можно отметить, что наблюдается замедление мутаротации с ростом частоты поля. Основываясь на предположении изменения гидратной оболочки протона [7], можно предположить, что изменение степени гидратообразования как молекулы глюкозы, а вследствие этого также и конформационных гидратационных состояний углевода, так и иона гидроксония. Соответственно, это сказывается на каталитической активности иона. Такое окружение протона и углевода создает стерические затруднения при присоединении иона водорода к кислородному атому цикла глюкозы, в результате чего скорость мутаротации уменьшается.

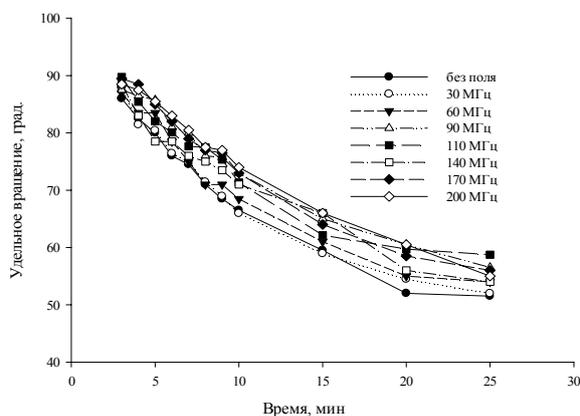


Рис. 1. Кинетические кривые изменения удельного вращения D-глюкозы для различных частот электромагнитного поля

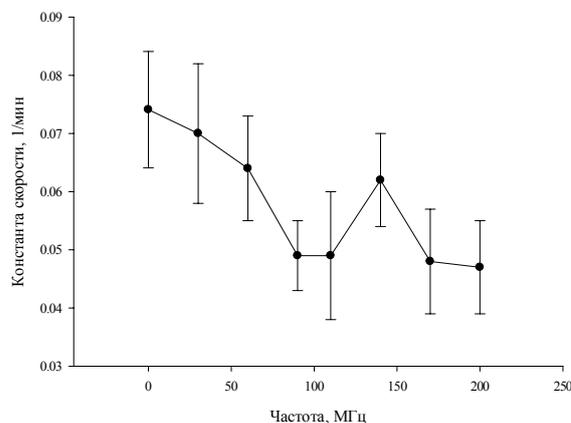


Рис. 2. Зависимость средней константы скорости мутаротации от частоты электромагнитного поля. Данные вынесены в таблицу 2 электронного приложения

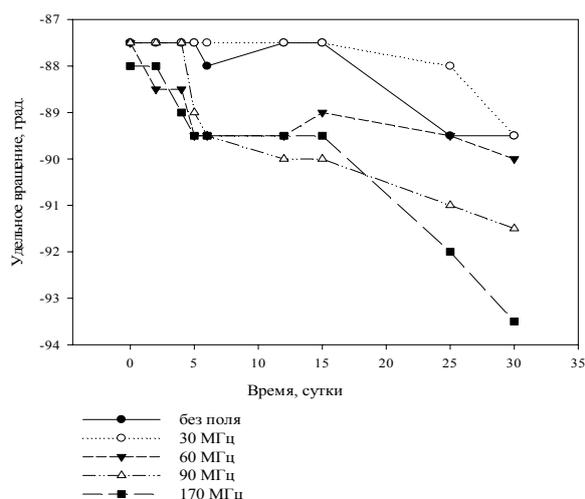


Рис. 3 Зависимость удельного вращения D-фруктозы от времени после приготовления для различных частот электромагнитного поля

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3, частотная зависимость в растворах фруктозы наблюдается более отчетливо, чем в случае глюкозы. В водной среде, не подвергнутой воздействию поля и для частоты 30 МГц, изменения в равновесии минимальны, а в случае 170 МГц – максимальны. При длительном стоянии растворов фруктозы отмечается смещение удельного вращения в отрицательные значения. Из этого факта можно сделать предположение, что воздействие ВЧ поля изменяет структурную организацию воды таким образом, что она оказывает действие не только на каталитическую активность гидроксония посредством конверсии гидратационных состояний иона водорода, но и на молекулы углевода в реакции мутаротации (глюкозы и фруктозы), и на селективность катализатора. Возможно, становятся энергетически выгодными другие пути мутаротации D-фруктозы, или ее изомеризации [21]. Как показал опыт, изменения в селективности заметны при длительном контакте катализатора и молекул фруктозы, когда как разница в каталитической активности при мутаротации глюкозы проявляется сразу. Это может указывать на то, что процесс гидратообразования в связи с разным соотношением конформационных продуктов, как результат взаимодействия с водой, различен для глюкозы и фруктозы. Стоит отметить, что изучить перемену каталитической активности гидроксония при мутаротации D-фруктозы нам не удалось ввиду быстроты процесса. Кроме этого был проведен эксперимент по изучению влияния электромагнитного поля на состояние равновесия в растворах D-глюкозы. Было установлено, что угол вращения для равновесного состава (52.5°) не смещается в течение 20 дней после приготовления. Это еще раз доказывает, что гидратационные процессы для фруктозы и глюкозы, а также связанные с ними эффекты и проявления при внешних воздействиях ВЧ поля, различны. Резюмируя полученные результаты, можно с уверенностью сделать заключение, что водные растворы глюкозы и фруктозы отчетливо откликаются на воздействие электромагнитного ВЧ поля, причем отклик достаточно специфичен для каждого вещества, что, в свою очередь, может быть связано с различием в структуре гидратных оболочек.

Электронный дополнительный материал

В дополнительном материале к статье представлены первичные экспериментальные данные по влиянию электромагнитного поля на мутаротацию глюкозы и равновесие в растворе фруктозы.

Список литературы

1. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев А.Б., Усов А.И., Чижов О.С., Шибяев В.Н. Химия углеводов. М.: Химия, 1966. 672 с.
2. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Антини Е.В. и др. Биологически активные вещества в растворе. Структура. Термодинамика. Реакционная способность. М.: Наука, 2001. 408 с.
3. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир, 1985. 264 с.
4. Ашмор П. Катализ и ингибирование. М.: Мир, 1966. 500 с.
5. Isbell H.S., Pigman W. Mutarotation of sugars in solution: part II: Catalytic processes, isotope effects, reaction mechanisms, and biochemical aspects // Adv. Carbohydr. Chem. 1969. Vol. 24. Pp. 14–65.

6. Шипунов Б.П., Тимирязев А.В., Кондратова Е.В. Влияние маломощного высокочастотного электромагнитного поля на скорость химических реакций и константу равновесия реакции мутаротации сахарозы и гидролиза ацетоуксусного эфира // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. №1. С. 105–109.
7. Han H.B., Guo B., Chai F. Influence of magnetic field on aqueous NaCl solutions: a foundational research on the desalination method based on the rotating electromagnetic effect // Manufacturing Engineering and Automation II. 2012. Vol. 591–593. Pp. 2608–2609. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.591-593.2607
8. Stillinger F.H., David C.W. Polarization model for water and its ionic dissociation products // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. N4. Pp. 1473 – 1484.
9. Miljkovic M. Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms and Stereoelectronic effects. New York: Springer, 2009. 543 p. DOI: 10.1007/978-0-387-92265-2.
10. Барковский В.Ф. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1972. 344 с.
11. 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.
12. Фокин А.В., Казначеев В.П. Электромагнитные поля в биосфере. Биологическое действие электромагнитных полей. М.: Наука, 1984. Т. 2. 326 с.
13. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П., Чемоданов Д.И. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск, 1988. 128 с.
14. Духанин В.С. Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых химических реакций: автореф. дис.... канд. хим. наук. М., 1973. 21 с.
15. Логинова О.Н., Шипунов Б.П., Сичкарева О.Г., Сафронова Н.В. Влияние электромагнитного поля высокой частоты на кинетику разложения пероксида водорода при каталитическом воздействии ионов кобальта и меди // Известия Алтайского государственного университета. 2010. С. 163–166.
16. Шаталов В.М. Механизм биологического действия слабых электромагнитных полей и эффекты дегазации крови *in vitro* // Биофизика. 2012. Т. 57. №6. С. 1034–1040.
17. Полевик Н.Д. Влияние поляризации электромагнитного излучения дециметрового диапазона на прорастание семян // Биофизика. 2013. Т. 58. №4. С. 697–703.
18. Stas I.E., Shipunov B.P., Ivonina T.S. The Stripping Voltammetry In High Frequency Electromagnetic Field // Electroanalysis. 2005. Vol. 17. N5. Pp. 794–799. DOI: 10.1002/elan.200303146.
19. Шипунов Б.П. Структурная организация и гомогенное равновесие в водных растворах. Влияние электромагнитного поля. Саарбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 104 с.
20. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М., 2013. 20 с.
21. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. М., 1970. Т. II. 800 с.

Поступила в редакцию 29 сентября 2018 г.

После переработки 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 15 мая 2019 г.

Для цитирования: Шипунов Б.П., Рябых А.В. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на мутаротацию водных растворов глюкозы и фруктозы // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 235–240. DOI: 10.14258/jcrpm.2019034456.

Shipunov B.P. , Ryabykh A.V. EFFECT OF HIGH-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELD ON THE MUTAROTATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF GLUCOSE AND FRUCTOSE*

Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: sbp@mc.asu.ru

The indirect influence of the high-frequency electromagnetic field of the 30–200 MHz low power range on the reaction rate of the mutation of D-glucose solutions and on the equilibrium in D-fructose and D-glucose solutions was studied. Solutions were prepared using both deionized water and water exposed to a high-frequency electromagnetic field. Control of the process of mutarotation was carried out polarimetrically. To assess the effectiveness of field exposure, the effective constants of the reaction rate of mutarotation were calculated. It has been established that the rate of mutarotation of D-glucose solutions non-linearly decreases with increasing frequency of the electromagnetic field. The effect of pretreatment of the solvent by an electromagnetic field on the equilibrium in solutions of fructose and glucose, which have been subjected to field exposure, has been studied. The

* Corresponding author.

observation was carried out for 30 days. It was found that the equilibrium specific rotation in the fructose solution as a result of the influence of the electromagnetic field shifts towards negative values, and in the case of glucose solution it does not change. An explanation of the results obtained is proposed, which is based on the assumption of a change in the structural organization of the solvent - water as a result of the high-frequency electromagnetic field, which can significantly change the hydration interactions of the reaction participants: carbohydrates and hydrogen ions.

Keywords: carbohydrates, chemical equilibrium shift, rate constant, electromagnetic field, homogeneous chemical reaction rate, mutarotation.

References

1. Kochetkov N.K., Bochkov A.F., Dmitriyev A.B., Usov A.I., Chizhov O.S., Shibayev V.N. *Khimiya uglevodov*. [Chemistry of carbohydrates]. Moscow, 1966, 672 p. (in Russ.).
2. Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Antini Ye.V. et al. *Biologicheskii aktivnyye veshchestva v rastvore. Struktura. Termodinamika. Reaktsionnaya sposobnost'*. [Biologically active substances in solution. Structure. Thermodynamics. Reactivity]. Moscow, 2001, 408 p. (in Russ.).
3. Shmid R., Sapunov V.N. *Neformal'naya kinetika. V poiskakh putey khimicheskikh reaktsiy*. [Informal kinetics. In search of chemical reactions]. Moscow, 1985, 264 p. (in Russ.).
4. Ashmor P. *Kataliz i ingibirovaniye*. [Catalysis and inhibition]. Moscow, 1966, 500 p. (in Russ.).
5. Isbell H.S., Pigman W. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 1969, vol. 24, pp. 14–65.
6. Shipunov B.P., Timiryazev A.V., Kondratova Ye.V. *Butlerovskiyee soobshcheniya*, 2011, vol. 24, no. 1, pp. 105–109. (in Russ.).
7. Han H.B., Guo B., Chai F. *Manufacturing Engineering and Automation II*, 2012, vol. 591–593, pp. 2608–2609. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.591-593.2607.
8. Stillinger F.H., David C.W. *J. Chem. Phys.*, 1978, vol. 69, no. 4, pp. 1473 – 1484.
9. Miljkovic M. *Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms and Stereoelectronic effects*. New York: Springer, 2009, 543 p. DOI: 10.1007/978-0-387-92265-2.
10. Barkovskiy V.F. *Fiziko-khimicheskiye metody analiza*. [Physico-chemical methods of analysis]. Moscow, 1972, 344 p. (in Russ.).
11. Rizinchenko G.Yu., Plyusnina T.Yu. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1997, vol. 71, no. 12, pp. 2264–2269. (in Russ.).
12. Fokin A.V., Kaznacheyev V.P. *Elektromagnitnyye polya v biosfere. Biologicheskoye deystviye elektromagnitnykh polya*. [Electromagnetic fields in the biosphere. The biological effect of electromagnetic fields]. Moscow, 1984, vol. 2, 326 p. (in Russ.).
13. Mokrousov G.M., Gorlenko N.P., Chemodanov D.I. *Fiziko-khimicheskiye protsessy v magnitnom pole*. [Physicochemical processes in a magnetic field]. Tomsk, 1988, 128 p. (in Russ.).
14. Dukhanin V.S. *Issledovaniye vliyaniya magnitnogo polya na gidratsiyu ionov v rastvorakh elektrolitov i na skorost' nekotorykh khimicheskikh reaktsiy: avtoref. dis.... kand. khim. nauk*. [Investigation of the effect of a magnetic field on ion hydration in electrolyte solutions and on the rate of some chemical reactions: abstract. dis Cand. Chem. sciences]. Moscow, 1973, 21 p. (in Russ.).
15. Loginova O.N., Shipunov B.P., Sichkareva O.G., Safronova N.V. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, pp. 163–166. (in Russ.).
16. Shatalov V.M. *Biofizika*, 2012, vol. 57, no. 6, pp. 1034–1040. (in Russ.).
17. Polevik N.D. *Biofizika*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 697–703. (in Russ.).
18. Stas I.E., Shipunov B.P., Ivonina T.S. *Electroanalysis*, 2005, vol. 17, no. 5, pp. 794–799. DOI: 10.1002/elan.200303146.
19. Shipunov B.P. *Strukturnaya organizatsiya i gomogennoye ravnesiye v vodnykh rastvorakh. Vliyaniye elektromagnitnogo polya*. [Structural organization and homogeneous equilibrium in aqueous solutions. The influence of an electromagnetic field]. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 104 p. (in Russ.).
20. *GOST R 8.736-2011 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy (GSI). Izmereniya pryamyie mnogokratnyie. Metody obrabotki rezul'tatov izmereniy. Osnovnyie polozheniya*. [GOST R 8.736-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements (GSI). The measurements are direct multiple. Methods for processing measurement results. The main provisions]. Moscow, 2013, 20 p. (in Russ.).
21. Fizer L., Fizer M. *Organicheskaya khimiya. Uglublennyy kurs*. [Organic chemistry. Advanced course]. Moscow, 1970, vol. II, 800 p. (in Russ.).

Received September 29, 2018

Revised April 15, 2019

Accepted May 15, 2019

For citing: Shipunov B.P., Ryabykh A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 235–240. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034456.