

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 535-39

ЭСТАФЕТНОЕ УСИЛЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАННОГО  
ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

© 2021 г. И. Ф. Русина<sup>a,\*</sup>, О. Т. Касаикина<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

\*e-mail: rusina939@mail.ru

\*\*e-mail: okasai@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 25.04.2021 г.

Исследованы особенности кинетики хемилюминесценции (CL) при окислении ненасыщенных углеводородов, затрудняющие применение чувствительного и информативного метода CL для анализа ключевых кинетических характеристик обрыва цепей на ингибиторах: 1) низкая интенсивность CL при окислении ненасыщенных субстратов; 2) наличие двух компонентов свечения: радикального ( $I_R$ ), которое подавляется ингибиторами радикальных процессов, и молекулярного ( $I_M$ ), на интенсивность которого ингибиторы не влияют. Предложен способ усиления интенсивности CL путем введения нафталина (Nph) для эстафетного переноса энергии возбуждения с электронно-возбужденного триплетного уровня эмиттера свечения на активатор — хелатный комплекс европия (ch-Eu). Низкая растворимость активатора свечения CL ch-Eu не обеспечивает достаточной интенсивности CL, ослабленной тушением самим ненасыщенным субстратом, а тандем Nph — ch-Eu, благодаря высокой растворимости нафталина и высокой константе скорости переноса энергии от триплета нафталина на ch-Eu, позволяет обеспечить конкуренцию и существенно повысить уровень свечения CL. Рассмотрен способ разделения компонент свечения ( $I_R$  и  $I_M$ ) и на примере окисления фенилциклоксена предложен алгоритм измерения кинетических характеристик реакций обрыва цепей окисления в ненасыщенных субстратах окисления — диспропорционирования пероксильных радикалов и их реакций с ингибиторами.

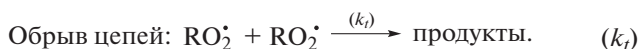
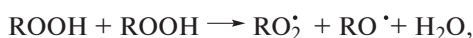
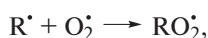
**Ключевые слова:** хемилюминесценция, окисление олефинов, свободные радикалы, ингибиторы, молекулярное свечение, эстафетный перенос энергии возбуждения

DOI: 10.31857/S0044453721110194

Ненасыщенные липиды являются структурными компонентами биологических мембран и необходимым компонентом здорового и лечебного питания. Поэтому задача сохранения и контроля качества легко окисляющихся ненасыщенных масел и маслосодержащих продуктов является актуальной. В этой связи большое внимание уделяется поиску эффективных антиоксидантов (АО) и антиоксидантных композиций преимущественно на основе природных антиоксидантов, а также разработке удобных инструментальных методов контроля содержания АО и измерения ключевых кинетических характеристик их ингибирующего действия в ненасыщенных субстратах [1–4]. Часто применяемые подходы, основанные на изучении влияния АО на кинетику поглощения  $O_2$  или накопления гидропероксидов (ROOH), дают, как правило, относительную оценку количества-эффективности АО [5–8]. В

работах [9–13] рассмотрены возможности применения методов, основанных на измерении хемилюминесценции (CL) в экзотермических реакциях рекомбинации — диспропорционирования пероксильных радикалов, для получения количественных характеристик ингибирующего действия индивидуальных антиоксидантов разных классов и оценки антиокислительной активности смесевых композиций антиоксидантов при окислении насыщенных и алкилароматических углеводородов. Известно, что окисление углеводородов и липидов (RH) развивается по цепному свободно-радикальному механизму, ключевыми стадиями которого являются инициирование, продолжение и обрыв цепи [5–12] (схема 1).

Здесь  $R^\bullet$ ,  $RO_2^\bullet$  — свободные радикалы, Y — инициатор, ROOH — гидропероксид, первичный



### Схема 1

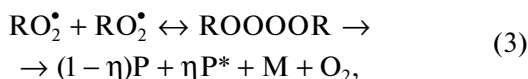
продукт окисления. Стационарная концентрация  $RO_2 \cdot$  в цепном процессе равна:

$$[RO_2 \cdot] = \sqrt{W_i/2k_t}, \quad (1)$$

а скорость окисления описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_p}{2k_t} [\text{RH}] \sqrt{W_i}. \quad (2)$$

В процессах окисления углеводородов источником СЛ является экзотермическая реакция обрыва цепей путем рекомбинации пероксильных радикалов ( $RO_2 \cdot$ ), протекающая через образование малоустойчивого промежуточного тетроксид-а с последующим распадом на молекулярные продукты с образованием эмиттера свечения  $P^*$  [9–13]:



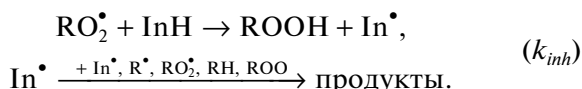
где  $M$  – молекула спирта,  $P$  – кетон. В этой реакции обычно выделяется энергия 420–500 кДж/моль, достаточная для возбуждения триплетного уровня молекулы карбонильного соединения  $P^*$  с испусканием кванта света СЛ в видимой области. Скорость реакции (3) равна:  $W_i = 2k_t[RO_2 \cdot]^2$ , и интенсивность СЛ пропорциональна квадрату концентрации пероксильных радикалов:

$$I \sim [RO_2 \cdot]^2 \sim W_i/2k_t. \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности зависит от величины  $k_t$  и факторов, характеризующих квантовые выходы возбуждения и излучения СЛ, влияние ее тушителей и активаторов (enhancer). Механизмы возникновения, активации и тушения СЛ в процессах окисления углеводородов детально рассмотрены в [9–13]. Для повышения общей интенсивности света в реакционную смесь обычно добавляют соответствующие люминофоры – активаторы, которые благодаря электронному триплет-триплетному переносу энергии возбуж-

дения от первичных возбужденных карбониллов ( $P^*$  с низким выходом фосфоресценции) на активатор с высоким квантовым выходом излучения. Эффективными усилителями-активаторами СЛ являются хелаты европия [9–14]. Обычно измерения СЛ проводят при практически постоянной скорости инициирования, заданной концентрацией инициатора, т.е. в условиях неразветвленной цепной реакции, когда скорости зарождения и разветвления цепей на  $ROOH$  много меньше скорости распада инициатора на радикалы.

Ингибиторы цепных реакций ( $InH$ ) уменьшают интенсивность СЛ за счет уменьшения концентрации  $RO_2 \cdot$  в реакциях:



При этом скорость окисления может быть описана уравнением [5, 6, 9, 12, 13]

$$W_{O_2} = \frac{k_p[\text{RH}]W_i}{k_{inh}f[InH]}, \quad (5)$$

где  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывающий, сколько обрывов цепей приходится на одну молекулу ингибитора и зависит от последующих реакций с участием радикала  $In \cdot$ . Значения  $k_{inh}$  и  $f$  количественно характеризуют активность ингибитора и зависят от природы ингибитора и окисляемого субстрата. Величины констант скорости реакций продолжения ( $k_p$ ) и обрыва ( $k_t$ ) цепей для многих углеводородов и родственных веществ можно найти в справочниках и базах данных [15, 16].

При постоянной  $W_i$  интенсивность СЛ характеризуется определенным для каждого углеводорода уровнем начальной интенсивности  $I_0 \sim W_i/2k_t$ . Для расчетов обычно используют относительную интенсивность свечения [9, 11, 12]:

$$i = I/I_0 = [RO_2 \cdot]^2/[RO_2 \cdot]_0^2. \quad (6)$$

Для вычисления величины  $k_{inh}$  из кинетических кривых СЛ с добавками ингибиторов используют несколько формул.

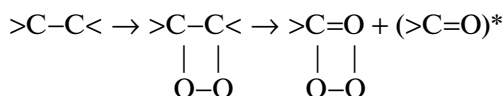
В случае достаточно больших концентраций ингибиторов, обеспечивающих заметные периоды торможения, величину  $k_{inh}$  можно рассчитать по тангенсу угла наклона касательной ( $\text{tg } \varphi$ ) к кинетической кривой СЛ на подъеме свечения в точке перегиба [9, 11, 12]:

$$k_{inh} = \frac{\sqrt{2k_t} \text{tg } \varphi}{\sqrt{W_i} 0.273}. \quad (7)$$

При невысоких  $W_i$ , обеспечивающих относительно длительное (десятки секунд) время жизни  $\text{RO}_2^*$ , и небольшой добавке ингибитора, снижающей концентрацию  $\text{RO}_2^*$  не более, чем в 3 раза, на высоко-чувствительных СЛ-установках, позволяющих надежно регистрировать начальный нестационарный участок кинетической кривой тушения СЛ после введения ингибитора, абсолютную величину  $k_{inh}$  можно сразу оценить по тангенсу угла касательной к началу СЛ-кривой ( $\text{tg } \alpha = di/dt|_{t=0}$ ) [12]:

$$k_{inh} = \text{tg } \alpha / 2[\text{InH}]_0. \quad (8)$$

Особенностью СЛ при окислении ненасыщенных соединений в присутствии ингибиторов является аномально высокое остаточное свечение, которое не удается подавить большими концентрациями эффективного ингибитора. Известно, что при окислении олефинов в реакции продолжения цепи пероксильные радикалы наряду с реакцией отрыва атома водорода с образованием  $\text{ROOH}$  могут присоединяться к двойной связи ( $>\text{C}=\text{C}<$ ), образуя диалкил- и полипероксиды [5, 6, 17–19]. В литературе [20–23] обсуждается образование циклических пероксидов, главным образом, диоксетанов, которые могут распадаться, с образованием карбониллов в возбужденном состоянии:



Распад циклических пероксидов может сопровождаться СЛ, интенсивность которой ( $I_M$ ), в отличие от реакции (3), не подавляется ингибиторами радикальных реакций. В этом случае предшественники эмиттера свечения не перехватываются ингибиторами – акцепторами радикалов. В [21] сопоставлены значения отношения  $I_M/I_R$  для 15 разных олефинов и отмечено, что уровень молекулярного свечения проявляется в большей степени в олефинах, имеющих сопряженные двойные связи в линейном фрагменте: в циклогексене – 2%, а в гексене-1 – 8%; наибольшие значения ~60% получены для норборнена и тетраметилэтилена. Однако, несмотря на дополни-

тельное молекулярное свечение, суммарная интенсивность СЛ при окислении ненасыщенных соединений, как правило, значительно ниже, чем при окислении насыщенных и алкилароматических углеводородов [9, 11, 12, 21].

В данной работе на примере окисления ряда ненасыщенных субстратов рассмотрены возможные модификации алгоритма измерения интенсивности СЛ в процессе ингибированного окисления, позволяющие использовать известные кинетические уравнения (7), (8) для расчета ключевых кинетических характеристик обрыва цепей – диспропорционирования пероксильных радикалов и их реакций с ингибиторами ( $k_t, k_{inh}, f$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты: ненасыщенные субстраты циклогексен и фенилциклогексен (Fluka),  $\beta$ -ионон и лимонен (Aldrich) (рис. 1); ингибиторы 6-гидрокси-2,2,5,7,8-пентаметилхроман ( $\text{InH}_1$ ) и 2,6-дитретбутил-4 метилфенол (ионол,  $\text{InH}_2$ ), нафталин (Nph) (Fluka), хлорбензол (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Активатор СЛ хелат европия ( $\text{ch-Eu}$ ) –  $\text{Eu}^{3+}$ -1,10-фенантролин-*трипс*-(теноил-трифторацетонат) синтезировали по методике [24] и перекристаллизовали из этанола. Инициатор азо-бис-изобутиронитрил (AIBN) очищали двойной перекристаллизацией из этанола.

Скорость инициирования при распаде инициатора равна  $W_i = 2ek_0 [\text{AIBN}]$ , где  $2ek_0 = 1.2 \times 1.58 \times 10^{15} \exp(-129000/(RT)) \text{ c}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль К})$  [9, 12].

Окисление ненасыщенных субстратов (LH) проводили кислородом воздуха непосредственно в термостатированном при 60°C сосуде фотометрической СЛ-установки с фотоумножителем ФЭУ-38 (область чувствительности в видимой области спектра 310–660 нм), аналогично [11, 12, 23, 25]. Реакционная смесь (“хемилюминесцентный коктейль” [13]) представляла собой растворенные в хлорбензоле LH, AIBN, ( $\text{ch-Eu}$ ), нафталин, в которую вводили раствор ингибитора в хлорбензоле.

Скорость инициирования дополнительно контролировали по величине периода индукции  $\tau_{0.5}$ , времени восстановления интенсивности СЛ по мере расходования ингибитора до уровня  $0.5I_{R0}$  после введения известного количества сильного ингибитора хромана ( $\text{InH}_1$ ), для которого стехиометрический коэффициент ингибирования  $f$  равен 2

$$W_i = f[\text{InH}_1]_0/\tau_{0.5}. \quad (9)$$

Для усиления интенсивности СЛ в ненасыщенных субстратах наряду с хелатом европия ( $\text{ch-Eu}$ ) использовали добавки нафталина (Nph). Специ-

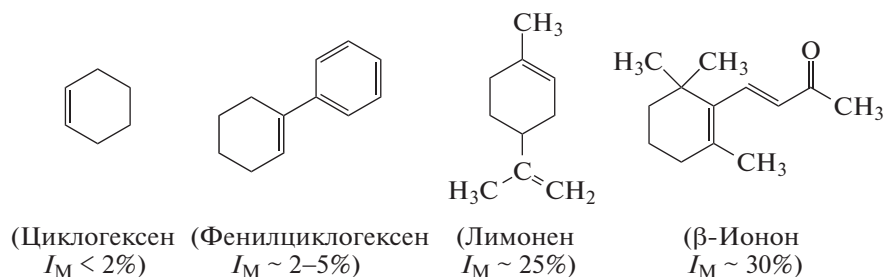
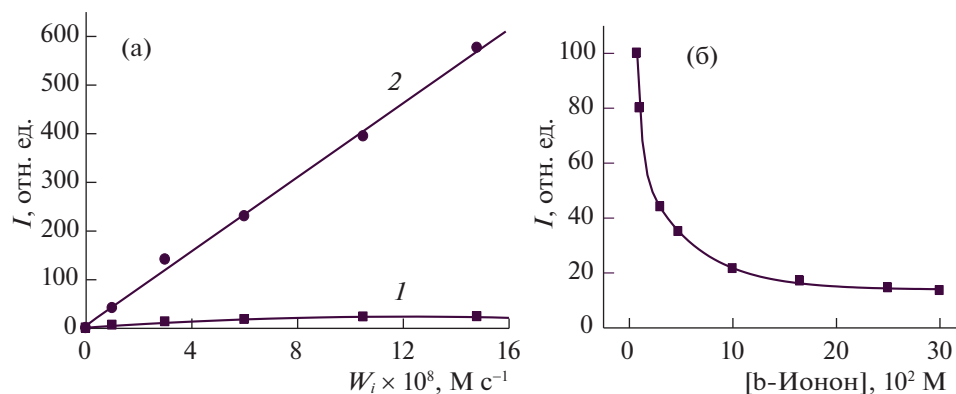


Рис. 1. Структурные формулы олефинов.

Рис. 2. Зависимости интенсивности CL: а – при окислении 0.09 М  $\beta$ -ионона от скорости инициирования, 60°C; б – от концентрации  $\beta$ -ионона, 60°C,  $W_i = 5 \times 10^{-9}$  М/с; активаторы: а – (1) ch-Eu, 0.004 М (1); ch-Eu, 0.004 М + Nph, 0.31 М (2); б – ch-Eu, 0.001 М + Nph, 0.31 М.

альными опытами было показано, что нафталин и хелат европия раздельно и при совместном введении не изменяют скорость поглощения кислорода при окислении субстратов и являются нейтральными добавками для физического усиления свечения CL.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление ненасыщенных субстратов сопровождается очень слабой CL. На рис. 2 на примере  $\beta$ -ионона показано, что при его окислении в широком диапазоне изменения  $W_i$  с максимальной концентрацией активатора – ch-Eu ( $5 \times 10^{-3}$  М), интенсивность CL остается низкой (рис. 2а, 1). Эту ситуацию удалось преодолеть добавкой нафталина (Nph), известного конкурирующего переносчика энергии возбуждения, взятого в концентрации, в несколько раз превышающей концентрацию  $\beta$ -ионона (рис. 2а, 2). На рис. 2б показано, что интенсивность CL, даже усиленная добавкой Nph, уменьшается с увеличением концентрации  $\beta$ -ионона. Аналогичное уменьшение интенсивности CL с ростом концентрации ненасыщенного субстрата окисления наблюдается при окислении лимонена и отмечалось в литера-

туре [9, 19, 21] для других ненасыщенных углеводородов.

Уменьшение интенсивности CL с ростом концентрации ненасыщенных субстратов (ЛН) указывает на безызлучательную дезактивацию эмиттера CL самим ЛН. К сожалению, концентрация ch-Eu в “хемилюминесцентном коктейле” ограничена его низкой ( $5 \times 10^{-3}$  М) растворимостью, тогда как использованный для усиления интенсивности CL нафталин хорошо растворяется в органических растворителях.

Схема 2 иллюстрирует конкурентные процессы передачи энергии возбуждения с первичного эмиттера  $P^*$  на активатор ch-Eu (последовательность III), тушение CL ненасыщенным субстратом (последовательность IV) и эстафетный механизм (последовательность – II) передачи энергии возбуждения от  $P^*$  через нафталин на активатор ch-Eu, успешно конкурирующий с дезактивацией свечения на ЛН. Конкуренция нафталина и ЛН обеспечивается за счет большой резонансной константы переноса энергии на разрешенный триплетный уровень нафталина, а высокая константа скорости переноса энергии от триплета нафталина на ch-Eu (последовательность II) [22, 23, 26, 27] обеспечивает общее увеличение интен-

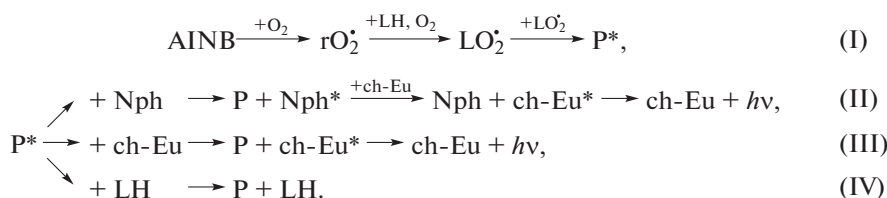


Схема 2

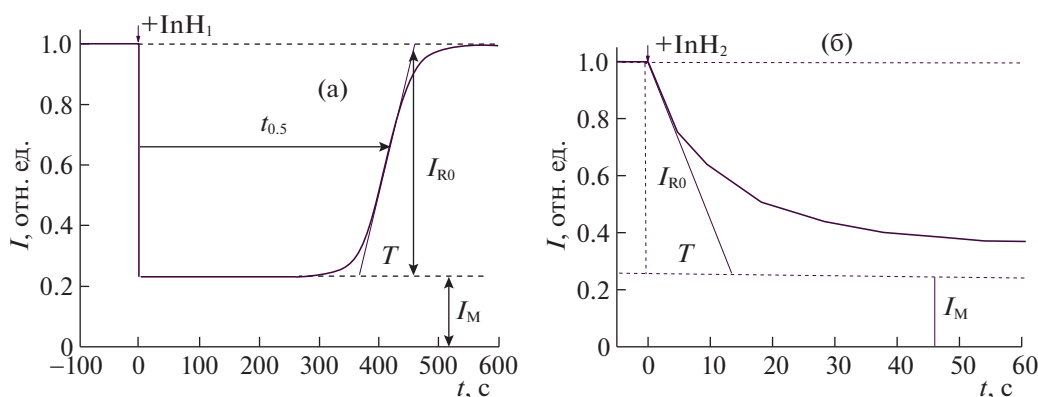


Рис. 3. Кинетика CL при окислении лимонена (1.55 M) в растворе хлорбензола с последовательными добавками ингибиторов: а –  $\text{InH}_1$ , хроман, 0.0006 мМ; б –  $\text{InH}_2$ , ионол, 0.0011 мМ;  $W_i = 2.9 \times 10^{-9} \text{ Mc}^{-1}$ ; активаторы: ch-Eu 0.001 M + нафталин, 0.31 M; 60°C. Уровень молекулярного свечения отмечен пунктиром ( $I_R = I - I_M$ ).

сивности CL. При этом следует использовать минимальную концентрацию LH, обеспечивающую полную замену радикалов инициатора на радикалы  $\text{LO}_2^*$  (последовательность I), при которой имеет место пропорциональность интенсивности CL ( $I_0$ ) и  $W_i$  (4) (см. рис. 2а).

На рис. 3а приведены кинетические кривые CL в иницированном окислении ненасыщенного углеводорода лимонена с добавками сильного ингибитора хромана ( $\text{InH}_1$ ) и более слабого ионола,  $\text{InH}_2$  (рис. 3б). Видно, что в присутствии  $\text{InH}_1$  имеет место четко выраженный период индукции, по окончании которого (после полного израсходования ингибитора) интенсивность CL выходит на практически первоначальный уровень. Наблюдаемая CL включает компоненту, интенсивность которой, равная  $I_M = 0.24I_0$ , не подавляется ингибитором (рис. 3а). При добавке  $\text{InH}_1$  интенсивность CL первоначально уменьшается на величину ( $I_{R0}$ ). Специальными опытами было показано, что величина  $I_{R0}$  увеличивается, а величина  $\tau_{0.5}$  уменьшается пропорционально скорости образования свободных радикалов ( $W_i$ ). Интенсивность остаточного свечения  $I_M$  сильно зависит от природы LH (см. рис. 1) и температуры. Так, при окислении лимонена (1.55 M) при температурах 40, 50 и 60°C доля молекулярного свечения составляет 10, 15 и 24% от общей (начальной) ин-

тенсивности CL соответственно. Уровень молекулярного свечения проявляется в большей степени в LH, имеющих сопряженные двойные связи в боковом фрагменте. В циклогексене и фенилциклогексене, не имеющих ненасыщенных связей в боковой цепи, доля молекулярного свечения не превышает 2.5%.

Из рис. 3а видно, что временные масштабы изменений радикальной и молекулярной составляющих CL сильно различаются, и в течение времени изменения  $I_R$  величина  $I_M$  практически постоянна. Это позволяет экспериментально определять и вычитать  $I_M$  из суммарной интенсивности CL:

$$\begin{aligned} I_R &= I - I_M, & I_{R0} &= I_0 - I_M \\ \text{и} & & i &= (I - I_M)/(I_0 - I_M). \end{aligned} \quad (10)$$

На рис. 3а показано, как на кривой изменения CL с добавкой сильного ингибитора определяются период индукции  $\tau_{0.5}$  и  $\text{tg } \varphi = 1/T$ , где  $T$  – время, отсекаемое касательной к точке перегиба CL кривой на пунктирной линии, определяющей интенсивность молекулярного свечения  $I_M$ . Используя величину  $\tau_{0.5}$  по формуле (9), можно уточнить скорость иницирования радикалов, заданную инициатором, а с использованием величины  $\text{tg } \varphi$  вычислить  $k_{inh}$  по формуле (7). Необходимо отметить, что  $\text{tg } \varphi \sim k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$ , поэтому для вычислений по формуле (7) необходимо знать

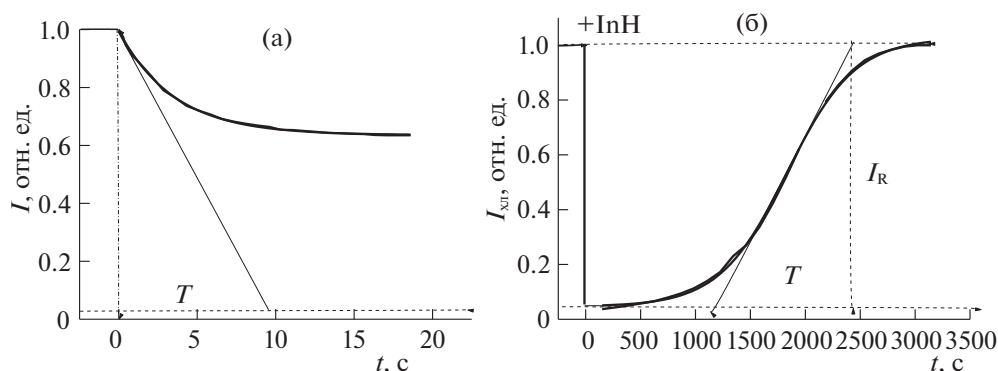


Рис. 4. Кинетические кривые CL при окислении 0.2 М фенилциклогексена в хлорбензоле с добавками ионола; активатор ch-Eu 0.001 М + нафталин, 0.31 М, 60°C; уровень молекулярного свечения отмечен пунктиром ( $I_{R0} = I_0 - I_M$ ): а –  $1.8 \times 10^{-6}$  М InH<sub>2</sub>,  $W_i = 1.5 \times 10^{-8}$  М с<sup>-1</sup>; б –  $7.3 \times 10^{-5}$  М InH<sub>2</sub>,  $W_i = 7.5 \times 10^{-8}$  М с<sup>-1</sup>.

величину константы скорости квадратичного обрыва цепей  $k_t$  при окислении ЛН.

На рис. 3б представлено уменьшение интенсивности CL при добавке ингибитора умеренной активности, взятого в небольшом количестве, обеспечивающем неглубокое тушение CL, когда можно применить уравнение (8) для определения  $k_{inh}$ . Практически определение  $\text{tg } \alpha = di/dt$  может быть сведено к измерению величины отрезка времени  $T$  от момента вброса ингибитора до пересечения касательной к началу кинетической кривой с уровнем молекулярного свечения (пунктирная линия, положение которой определено предшествующим вбросом хрома, рис. 3а):

при  $T = 16$  с и  $[\text{InH}_2] = 1.1 \times 10^{-6}$  М,  $k_{inh} = 1/(2 \times 16 \times 1.1 \times 10^{-6}) = 2.8 \times 10^4$  (М с)<sup>-1</sup>.

На рис. 4 представлены кинетические кривые CL при окислении фенилциклогексена с добавками ионола, иллюстрирующие предлагаемую схему проведения измерений констант скорости обрыва цепей на ингибиторе (рис. 4а) и квадратичного обрыва цепей  $k_t$  (рис. 4б).

– Сначала в реакционную смесь, содержащую инициатор, ЛН, активаторы – хелат европия и нафталин, растворенные в хлорбензоле, вводится сильный ингибитор хроман и измеряются уровни радикального  $I_{R0}$  и молекулярного  $I_M$  (отмечены пунктирной линией) свечения (см. рис. 3а). По периоду индукции уточняется величина скорости инициирования по формуле (9).

Вводится ингибитор умеренной активности, для которого из кинетической кривой CL в нестационарном режиме ингибирования при низких  $W_i$  можно рассчитать абсолютную величину  $k_{inh}$  по уравнению (8), измерив наклон касательной к началу кривой CL (рис. 3б и рис. 4а). Практически можно измерить величину отрезка времени  $T$  от момента вброса ингибитора до пересечения

касательной с уровнем молекулярного свечения (рис. 4а):

$$k_{inh} = 1/(2 \times 9 \times 1.8 \times 10^{-6}) = 3.1 \times 10^4 \text{ (М с)}^{-1}.$$

– При более высоких значениях  $[\text{InH}]$  и  $W_i$  (рис. 4б) определяется тангенс угла наклона касательной в точке перегиба на выходе кривой CL из периода индукции ( $\text{tg } \varphi = 1/T$ , рис. 4б), пропорциональный отношению  $k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$ ,

$$\text{tg } \varphi = 1/1240 = 8.06 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

При измеренной  $k_{inh}$  можно вычислить константу скорости квадратичного обрыва цепей  $k_t$  по уравнению:

$$2k_t = \{(0.273k_{inh}W_i^{0.5})/\text{tg } \varphi\}^2.$$

Для фенилциклогексена  $2k_t = 7.5 \times 10^6$  (М с)<sup>-1</sup>.

В таблице 1 представлены константы скорости реакции квадратичного обрыва цепей и обрыва на ингибиторе ( $k_{inh}$ ), полученные из анализа кинетических кривых CL при тушении ионолом и хроманом, для ряда ненасыщенных соединений

Примечательно, что  $\beta$ -ионон, содержащий карбонильную группу, способную образовывать водородные связи, в том числе с неэранированными фенолами [5, 8, 12], в отличие от остальных ненасыщенных углеводородов демонстрирует более низкие значения  $k_{inh}$  с хроманом, тогда как величины  $k_{inh}$  в реакции с ионолом близки для всех исследованных ненасыщенных соединений.

Таким образом, низкая растворимость активатора свечения ch-Eu, обычно применяемого для усиления интенсивности CL в процессах окисления, не обеспечивает достаточной интенсивности CL, ослабленной тушением самим ненасыщенным субстратом.

Усиление регистрируемой CL путем эстафетного переноса энергии возбуждения с эмиттера свечения на ch-Eu с использованием посредника

**Таблица 1.** Константы скорости реакции квадратичного обрыва цепей и обрыва на ингибиторе ( $k_{inh}$ ) для ряда ненасыщенных соединений

Соединение/ингибитор	$*k_{inh} \times 10^{-4}$ (М с) <sup>-1</sup>	$*k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$ (М с) <sup>-0.5</sup>	$*2k_t \times 10^{-6}$ , (М с) <sup>-1</sup>
Циклогексен/ионол	2.7	13.0	4.3
Циклогексен/хроман	530	2650	4.0
$\beta$ -Ионон/ионол	2.2	12.5	3.1
$\beta$ -Ионон/хроман	360	1850	3.8
Лимонен/ионол	2.8	10.5	7.0
Лимонен/хроман	550	2010	7.5
Фенилциклогексен/ионол	3.1	11.3	

\* Ошибка в определении констант не превышает 15%.

нафталина (Nph), а также разделение двух видов свечения ( $I_R$  и  $I_M$ ), расширяет возможности применения метода и позволяет использовать кинетический аппарат обработки данных по интенсивности СЛ в процессах окисления в присутствии ненасыщенных соединений для определения ключевых кинетических характеристик реакций обрыва цепей на ингибиторах и квадратичной гибели пероксильных радикалов.

Авторы выражают благодарность профессору Васильеву Ростиславу Федоровичу и д.х.н Цаплеву Юрию Борисовичу за обсуждение статьи и ценные рекомендации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России 0082-2018-0006, № АААА-А18-118020890097-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguerre M., Bayrasy C., Panya A. et al. // Crit Rev Food Sci. Nutr.* 2014. V. 55. № 2. P. 183. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.650335>
2. *Maldonado O.S., Lucas R., Comelles F. et al. // Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 7268.
3. *Ruiz-Ruiz J.C., Ortiz-Vazquez E.L., Segura-Campos M.R. // Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017. V. 57. P. 1423.
4. *Song C., Shieh C., Wu Y. et al. // Progress in Lipid Research.* 2016. V. 62. P. 41.
5. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. 1965. М.: Наука, 375 с.
6. *Frankel E.N. Chapter 1: Free radical oxidation. Lipid oxidation (2<sup>nd</sup> ed.), Philadelphia, USA: Woodhead-Publishing.* 2012.
7. *Abdalla A.E., Roozen J.P.* Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. // *Food Chem.* 1999. V. 64. P. 323.
8. *Kancheva V., Slavova-Kazakova A., Fabbri D. et al. // Ibid.* 2014. V. 157. P. 263–274.
9. *Шляпникох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. 1966. М.: Наука, 300 с.
10. *Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Докл. АН СССР.* 1964. Т. 156. № 6. С. 1402.
11. *Fedorova G.F., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Veprintsev T.L. // ARKIVOC.* 2007. P. 163.
12. *Русина И.Ф., Карпунин О.Н., Касаикина О.Т. // Химическая физика.* 2013. Т. 32. № 8. С. 49.
13. *Fedorova G.F., Lapina V.A., Menshov V.A. et al. // Photochemistry and Photobiology.* 2019. <https://doi.org/10.1111/php.13058>
14. *Dawson W.R., Kropp J.L. and Windsor M.W. // J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 2410.
15. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions. Boca Raton: CRC press, 2000. P. 289.
16. *Denisov E.T., Denisova T.G., Trepalin S.V., Drozdova T.I.* Database of Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry. Taylor and Francis, Boca Raton, 2005.
17. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений М.: Химия, 1990. 240 с.
18. *Рубайло В.Л., Маслов С.А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Наука, 1989. 222 с.
19. *Budilarto E.S., Kamal-Eldin A. // Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2015. V. 117. P. 1095.
20. *Беляков В.А., Филиппова Т.В., Заседателев С.Ю., Блюмберг Э.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. № 5. С. 1485.
21. *Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Кинетика и катализ.* 2004. Т. 45. № 5. С. 655.
22. *Васильев Р.Ф., Трофимов А.В. // Там же.* 2009. Т. 50. № 4. С. 62.
23. *Belyakov V.A., Fedorova G.F., Vasil'ev R.F. // Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993. V. 72. P. 73.
24. *Wildes P.D., White E.H. // J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 6286.
25. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Изв. АН. Сер. хим.* 1983. Т. 32. P. 2709.
26. *Wilson T. // Int. Rev. of Phys. Chem. Ser. 2. Chemical Kinetics.* 1976.
27. *Timmins G.S., dos Santos R.E., Whitwood A.C. et al. // Chem. Res. Toxicol.* 1997. V. 10. P. 1090.