

Молекулярная хемилюминесценция терпинолена

© Васильев Ростислав Федорович, Вепринцев Тимур Львович,
Наумов Владимир Владимирович, Трофимов*⁺ Алексей Владиславович
и Федорова Галина Федоровна

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Ул. Косыгина, 4.
г. Москва, 119334. Россия. Тел.: (8495) 939-7358. E-mail: avt_2003@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: терпинолен, хемилюминесценция, окисление, кинетика.

Аннотация

Исследовали кинетику хемилюминесценции в модельной системе термического свободнорадикального окисления терпинолена при температурах 60 и 70 °С и влияние на нее антиоксиданта (α -токоферола). Использование светофильтров показало, что хемилюминесценция происходит в синей области спектра, что характерно для молекул, содержащих кетонные группы в электронно-возбужденном состоянии. Кинетические кривые хемилюминесценции, полученные при введении в данную модельную систему высокоактивного антиоксиданта токоферола, принципиально отличаются от кривых в системах с другими субстратами (например, этилбензолом) тем, что момент введения антиоксиданта не сопровождается резким снижением интенсивности свечения, обусловленным резким снижением концентраций свободных радикалов. Такой характер кинетики можно объяснить незначительным вкладом свободно-радикального механизма хемилюминесценции в общую интенсивность излучения системы. После введения в систему токоферола наблюдается плавное постепенное снижение интенсивности хемилюминесценции, объясняющееся постепенным термическим превращением промежуточного продукта окисления (предположительно диоксетана) по безрадикальному механизму с образованием электронно-возбужденного продукта, в последствии излучающего квант света (*молекулярная* хемилюминесценция). Пологий спад интенсивности хемилюминесценции продолжается в течение периода индукции, во время которого расходуется антиоксидант (токоферол), препятствующий развитию цепного процесса благодаря связыванию свободных радикалов. Затем рост интенсивности свечения возобновляется с той же скоростью, которая была до введения в модельную систему токоферола. Кинетическая схема, использованная для компьютерного моделирования исследуемого процесса состояла из 18 элементарных реакций и включала следующие стадии: 1) зарождение свободных радикалов, 2) продолжение цепей окисления с образованием перекисей, 3) разветвление цепей окисления за счет распада гидроперекисей, 4) изомеризацию перекисного радикала в диоксетановый радикал, 5) продолжение цепей окисления с образованием диоксетанов, 6) обрыв цепей окисления (включая диспропорционирование перекисных радикалов, сопровождающееся хемилюминесценцией), 7) термический безрадикальный распад диоксетанов с последующей *молекулярной* хемилюминесценцией. Использованная кинетическая схема оказалась достаточной для объяснения полученных результатов, подтверждая предположение о том, что излучение происходит главным образом по *молекулярному* (безрадикальному) механизму.