

УДК 535.379 : 544.431.7

## ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТА ЕВРОПИЯ НА КИНЕТИКУ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2024 г. В. В. Наумов<sup>1</sup>, Г. Ф. Федорова<sup>1</sup>, Т. Л. Вепринцев<sup>1</sup>,  
О. И. Яблонская<sup>1</sup>, А. В. Трофимов<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, Россия

\*E-mail: avt\_2003@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024;  
после доработки 24.04.2024;  
принята в печать 20.05.2024

Химически инертный люминофор — усилитель хемилюминесценции 1,10-фенантролин-трис(теноил-трифторацетонат) трехвалентного европия на порядок усиливает интенсивность свечения при инициированном окислении липидных образцов растительного происхождения (подсолнечное масло). Введение в хемилюминесцентную систему усилителя приводит к изменению характера кинетики, убирая характерные пики на кинетических кривых по окончании периода индукции процесса окисления, но не изменяя величины самого периода индукции. При помощи математического компьютерного моделирования на основе кинетической схемы из 23 элементарных реакций показано, что указанные различия можно объяснить непропорциональным увеличением введенным люминофором квантовых выходов хемилюминесценции от нескольких электронно-возбужденных продуктов (эмиттеров света), образующихся в процессе окисления.

**Ключевые слова:** хемилюминесценция, 1,10-фенантролин-трис(теноил-трифторацетонат) трехвалентного европия, растительные липиды, свободно-радикальное окисление, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X24110072

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование хемилюминесценции, сопровождающей окислительные взаимодействия, важно прежде всего для изучения действия активных форм кислорода в большом разнообразии химических и биологических систем, а также механизмов влияния антиоксидантов различной природы на процессы окисления в этих системах [1–11]. В биологических системах и процессах антиоксиданты (биоантиоксиданты) могут как выступать в роли непосредственных перехватчиков активных форм кислорода, так и влиять на редокс-чувствительные сигнальные пути [12, 13]. Понимание особенностей механизмов и кинетического поведения таких процессов, в том числе, в присутствии биоантиоксидантов, способствует разработке эффективных аналитических и биоаналитических подходов, расширяя арсенал методов фотоники биологических объектов с люминесцентных [14–16] до хеми- и биолюминесцентных [17].

Чувствительность хемилюминесцентных методов исследования окислительных и других химических процессов повышается на порядки при использовании усилителей свечения — люминесцирующих веществ, не вступающих в химическое взаимодействие с компонентами реакционной смеси, но увеличивающих квантовые выходы хемилюминесценции за счет переноса (миграции) энергии с электронно-возбужденных продуктов реакции на молекулу люминофора [18–20]. Применение химически инертных усилителей свечения оказывается весьма полезным при исследовании кинетики хемилюминесцентных реакций, так как приводит к многократному (на порядки) увеличению интенсивности излучения, не меняя наблюдаемого кинетического профиля изучаемого процесса. Однако при наличии в системе нескольких эмиттеров хемилюминесценции (продуктов, образующихся в электронно-возбужденном состоянии, способных излучать фотоны), можно предполо-

жить, что суммарный эффект усиления будет меняться в зависимости от структуры и свойств этих веществ. Ранее в опытах без применения усилителей нами было показано что при окислении таких многокомпонентных липидных образцов растительного происхождения, какими являются образцы подсолнечного масла, образуются несколько эмиттеров хемилюминесценции [21].

Поэтому в настоящей работе нами проведено сравнительное изучение кинетики хемилюминесценции при инициированном окислении подсолнечного масла в присутствии усилителя свечения и без него. Для интерпретации полученных результатов использован метод компьютерного математического моделирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

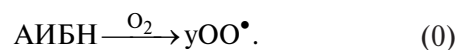
Методика измерения интенсивности хемилюминесценции и экспериментальная установка описаны в работах [22–24]. Исследуемая система содержала 2%-ный или 4%-ный раствор подсолнечного масла в хлорбензоле. Окисление проводили при температуре 60 °С. В качестве источника свободных радикалов использовали инициатор 2,2'-азо-диизобутиронитрил (АИБН) [22, 25–27]. Полученная при этом скорость зарождения свободных радикалов (скорость инициирования) составляла  $1 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ .

В качестве усилителя хемилюминесценции использовали люминофор 1,10-фенантролин-трис(теноил-трифторацетонат) трехвалентного европия (хелат европия) в концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л [28]. Этот хелатный комплекс европия испускает свет в узкой спектральной полосе в районе 613 нм, которой соответствует 80% испускаемых квантов люминесценции [29]. Специальными опытами по окислению углеводородов было установлено отсутствие химического взаимодействия хелата европия с компонентами реакционной смеси [30–32]. Математическое моделирование кинетики проводили по методике, представленной в работах [33–36]. Значения констант скорости элементарных реакций, использованные в расчетах, были взяты из работ [22, 26, 37–39] и пересчитаны к температурам, при которых проводились эксперименты. В случае отсутствия литературных данных были использованы оценки, основанные на аналогии с другими процессами и данных по реакционной способности реагирующих частиц [26].

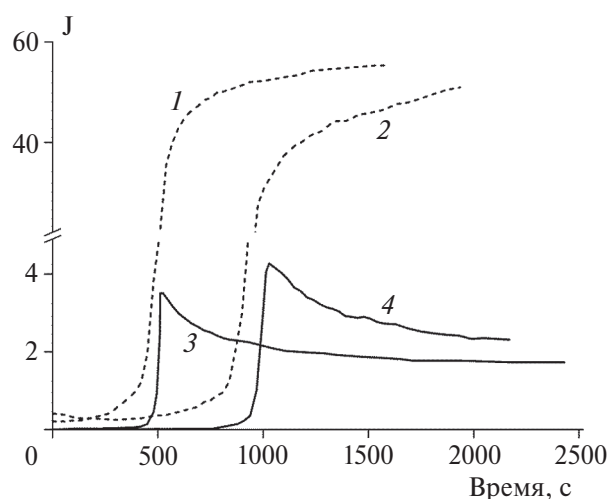
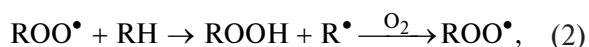
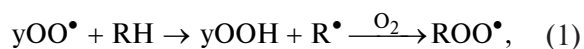
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кинетика хемилюминесценции при инициированном окислении подсолнечного масла в хлорбензоле в присутствии люминофора и без него. Видно, что введение хелата европия не влияет на величину периодов индукции окисления, но сильно изменяет форму и масштаб кинетических кривых. Характерные пики интенсивности по окончании периодов индукции, получавшиеся в отсутствие люминофора, исчезают (сглаживаются) при его наличии. Поскольку хелат европия химически инертен [30–32], мы предположили различную степень усиления свечения от различных эмиттеров хемилюминесценции в его присутствии. Для подтверждения этого предположения была использована математическая модель, в основу которой положена кинетическая схема процесса окисления, использованная нами ранее [21] для описания кинетики хемилюминесценции в данной системе в отсутствие активатора. Эта схема включает в себя приведенные ниже элементарные реакции (NRP – нереакционноспособный продукт, АОН – антиоксидант).

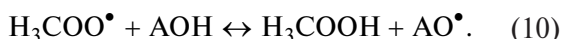
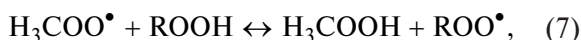
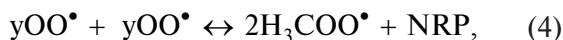
Стадия зарождения свободных радикалов:



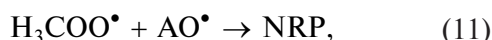
Продолжение цепей окисления и превращения свободных радикалов:



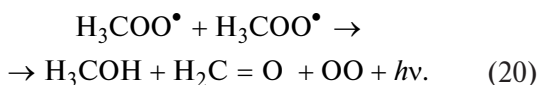
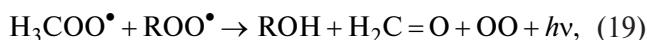
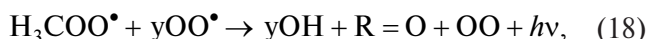
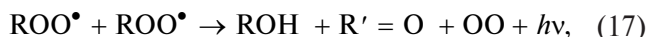
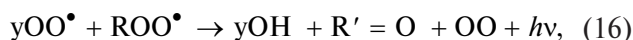
**Рис. 1.** Кинетика интенсивности ( $J$ ) хемилюминесценции при инициированном окислении подсолнечного масла в присутствии хелата европия (1, 2) и без него (3, 4). Концентрация масла – 2% (1, 3) и 4% (2, 4) по объему.



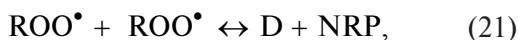
Безызлучательный обрыв цепей окисления:



Хемилюминесцентные реакции:



В настоящей работе кинетическая схема была дополнена реакциями, учитывающими образование (рис. 2) диоксетанов (D) и молекулярную хемилюминесценцию при их распаде [40–45]:



В целях моделирования было сделано предположение, что основными окисляющимися компонентами в подсолнечном масле являются триглицериды, содержащие остатки линолевой кислоты (63.4%), поскольку именно эти вещества наиболее подвержены окислению [46, 47]. С учетом их содержания в масле в качестве исходной концентрации субстрата окисления RH были

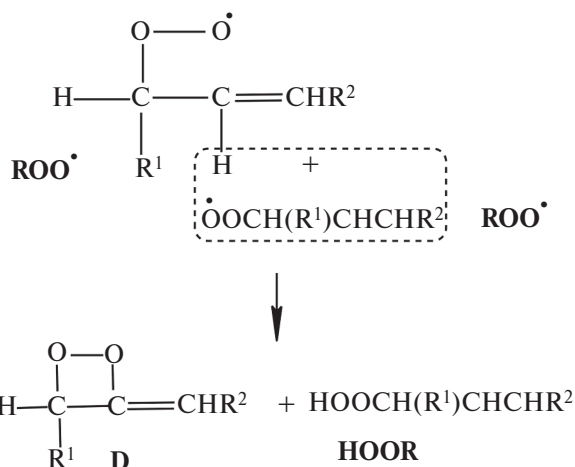


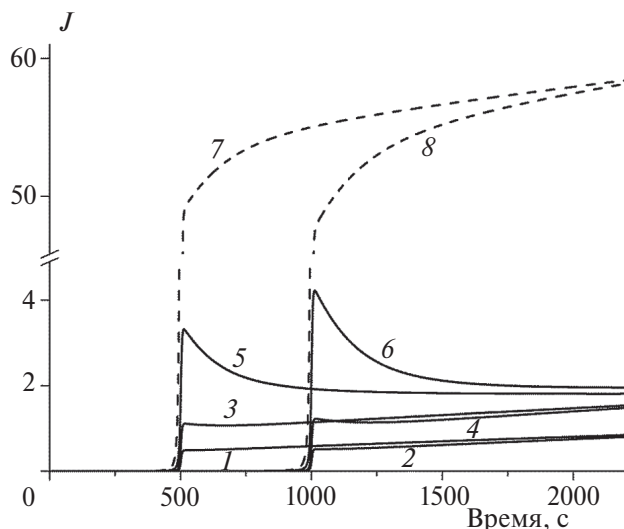
Рис. 2. Схема образования диоксетана (D) при диспропорционировании перекисных радикалов.

приняты значения 0.0134 и 0.0268 М для 2%-ных и 4%-ных растворов масла соответственно [21]. Концентрация присутствующего в масле природного антиоксиданта АОН была подобрана исходя из величины периодов индукции на кинетических кривых в соотношении  $[AOH]_0 = 1.87 \cdot 10^{-3} \cdot [RH]_0$ . Значения констант скорости варьировали в пределах 1–2 порядков. Ниже приведены значения, использованные для построения графиков модельных кинетических кривых (рис. 3–5): (1) 100, (2) 50, (3)  $1.5 \cdot 10^4$ , (–3)  $1 \cdot 10^5$ , (4)  $5 \cdot 10^7$ ; (5)  $1 \cdot 10^3$ , (6)  $1.2 \cdot 10^5$ , (–6)  $1 \cdot 10^5$ , (7)  $2 \cdot 10^4$ , (–7)  $1 \cdot 10^5$ , (8)  $2 \cdot 10^6$ , (–8)  $1 \cdot 10^4$ , (9)  $3 \cdot 10^6$ , (–9)  $2 \cdot 10^4$ , (10)  $1 \cdot 10^7$ , (–10)  $5 \cdot 10^3$ , (11)  $1 \cdot 10^8$ , (12)  $1 \cdot 10^4$ , (13)  $1 \cdot 10^8$ , (14)  $1 \cdot 10^8$ , (15)  $1 \cdot 10^3$ , (16)  $5 \cdot 10^5$ , (17)  $5 \cdot 10^6$ , (18)  $2 \cdot 10^7$ , (19)  $1 \cdot 10^7$ , (20)  $1 \cdot 10^6$ , (21)  $1 \cdot 10^4$ , (22)  $1 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , (23)  $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Исследовали зависимость формы кинетических кривых хемилюминесценции от соотношения квантовых выходов хемилюминесцентных реакций. При этом подразумевалось соотношение, в котором  $J$  – интенсивность хемилюминесценции,  $\eta_i$  – квантовый

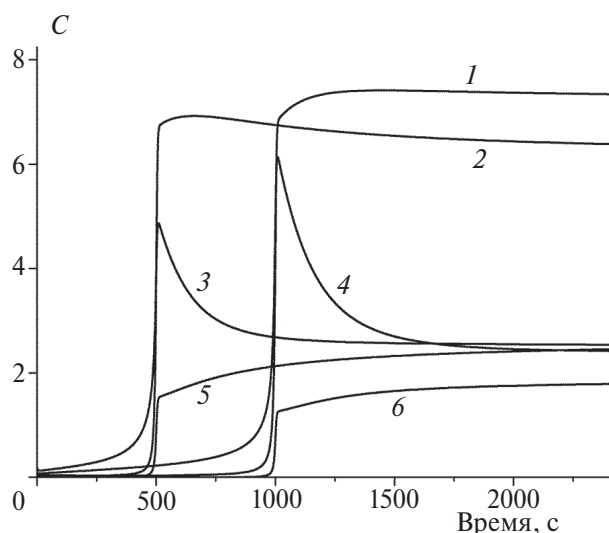
$$J = \sum_i \eta_i w_i,$$

выход хемилюминесценции  $i$ -й реакции в отн. ед.,  $w_i$  – скорость реакции ( $i$ ). Параметры  $\eta_i$  варьировали в пределах трех порядков.

Модельные кинетические кривые хемилюминесценции, представленные на рис. 3, иллюстрируют зависимость формы этих кривых от величины квантовых выходов отдельных хемилюминесцентных реакций  $\eta_i$ . Видно, что характерные пики свечения образуются лишь при относи-

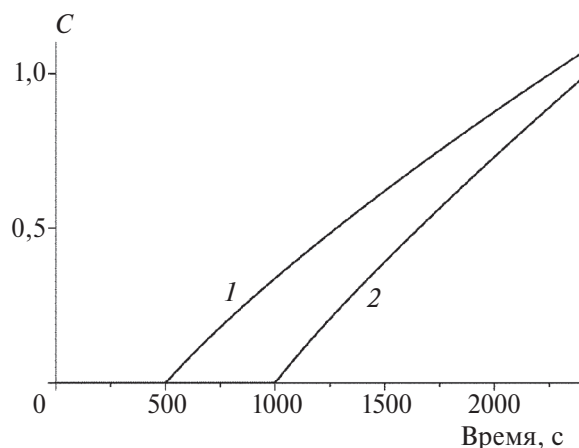


**Рис. 3.** Модельные кинетические кривые интенсивности ( $J$ ) хемилюминесценции в присутствии хелата европия (7, 8) и без него (1–6) при инициированном окислении 2%-ного (1, 3, 5, 7) и 4%-ного (2, 4, 6, 8) растворов растительного масла в хлорбензоле и квантовых выходах  $\eta_i$  (в отн. ед.) реакций (16), (17), (18), (19), (20), (23), соотносящихся как: 31 : 4 : 4 : 4 : 4 : 2.1 · 10<sup>4</sup> (1, 2); 135 : 7 : 7 : 7 : 7 : 3.3 · 10<sup>4</sup> (3, 4); 1000 : 1 : 1 : 1 : 1 : 0.5 · 10<sup>4</sup> (5, 6); 500 : 500 : 250 : 850 : 50 : 25 · 10<sup>4</sup> (7, 8).



**Рис. 4.** Изменения концентраций ( $C$ ) перекисных радикалов ( $\cdot 10^8$  M) при компьютерном математическом моделировании кинетики окисления 2%-ного (2, 3, 5) и 4%-ного (1, 4, 6) растворов подсолнечного масла в хлорбензоле; 1, 2 –  $[ROO\cdot]$ ; 3, 4 –  $[yOO\cdot]$ ; 5, 6 –  $[H_3COO\cdot]$ .

тельно высоком квантовом выходе хемилюминесценции в реакции (16). Представляет интерес сопоставление кинетики хемилюминесценции (рис. 1 и 3) с результатами компьютерного математического моделирования кинетики переки-



**Рис. 5.** Модельная кинетика образования диоксетанов ( $C = 10^7$  [D] M) при инициированном окислении 2%-ного (1) и 4%-ного (2) растворов растительного масла в хлорбензоле.

сных радикалов, представленными на рис. 4. Характерные пики на кинетических кривых по окончании периодов индукции зависят только от концентрации изобутиронитрил-перекисных радикалов, чем объясняется наличие аналогичных пиков на кинетических кривых хемилюминесценции в отсутствие активатора (рис. 1, 3), возникновение которых происходит синхронно с изменениями концентрации изобутиронитрил-перекисных радикалов (рис. 4).

Кинетические кривые образования диоксетанов, представленные на рис. 5, показывают, что накопление этих продуктов по реакциям (21) и (22) начинается в развивающемся при высоких концентрациях свободных радикалов цепном процессе перекисного окисления по окончании периодов индукции, в течение которых происходит расходование антиоксиданта АОН по реакциям (8)–(11) и (13)–(15). Термический распад диоксетана, сопровождающийся хемилюминесценцией, происходит весьма медленно ввиду низкого значения константы скорости реакции (23) [20, 43, 44]. Возникающая при термическом распаде диоксетанов молекулярная хемилюминесценция [40–45] по реакции (23) не влияет на образование пиков хемилюминесценции, так как сразу по окончании периодов индукции концентрация диоксетанов крайне мала (рис. 5) и может вносить заметный вклад в суммарную хемилюминесценцию системы лишь при относительно высоких квантовых выходах реакции (23) (рис. 3).

Введение хелата европия не влияет на величину периодов индукции, но увеличивает общую ин-



тенсивность свечения и изменяет форму кинетических кривых, сглаживая пики хемилюминесценции по окончании периодов индукции за счет непропорционального изменения квантовых выходов отдельных реакций (рис. 3).

Эффективность переноса энергии на молекулу акцептора — усилителя хемилюминесценции сильно зависит от мультиплетности донора энергии — первичного электронно-возбужденного продукта хемилюминесцентной реакции [19, 20, 43]. Поэтому отсутствие пиков на кривых, полученных в экспериментах в присутствии люминофора, с учетом того, что в реакциях (16) и (17) в возбужденном состоянии образуется один и тот же продукт:  $R'=O^*$ , указывает на то, что в этих реакциях преобладающие мультиплетные состояния (S или T) этого кетона различны.

Сопоставление рис. 1 и 3 показывает, что результаты компьютерного математического моделирования хорошо согласуются с результатами эксперимента, подтверждая, таким образом, обоснованность сделанных предположений и адекватность разработанной схемы, описывающей кинетику хемилюминесценции при инициированном окислений подсолнечного масла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в окисляющуюся систему усилителя хемилюминесценции приводит не только к увеличению на порядок общей интенсивности свечения, но и к изменению характера кинетики. При этом характерные пики на кинетических кривых по окончании периода индукции процесса окисления исчезают, но не изменяется величина самого периода индукции. Разработанная кинетическая схема из 23 элементарных реакций дала возможность показать, что указанные различия являются следствием непропорционального увеличения с помощью хелата европия квантовых выходов хемилюминесценции от нескольких электронно-возбужденных продуктов (эмиттеров света), образующихся в процессе окисления.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках (госзадания по теме № 001201253314).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vassil'ev R.F. // Progress in Reaction Kinetics / Ed. Porter G. V. 4. Oxford: Pergamon Press, 1967. P. 305.

2. Chemical and Biological Generation of Excited States / Eds. Adam W., Cilento G. N.Y.: Acad. Press, 1982.
3. Adam W., Trofimov A.V. // The Chemistry of Peroxides Ed. Rappoport Z. V. 2. Part 2. Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. 2006. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. Chapter 15. P. 1171.
4. Васильев Р.Ф., Трофимов А.В., Цаплев Ю.Б. // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 91; <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n02ABEH004064>
5. Цаплев Ю.Б., Трофимов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3715-3>
6. Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V. et al. // Photochem. Photobiol. 2017. V. 93. P. 579; <https://doi.org/10.1111/php.12689>
7. Fedorova G.F., Menshov V.A., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F. // Analyst. 2009. V. 134. P. 2128; <https://doi.org/10.1039/B905059K>
8. Русина И.Ф., Вепринцев Т.Л., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
9. Меньшов В.А., Кънчева В.Д., Яблонская О.И., Трофимов А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020114>
10. Naumov V.V., Trofimov A.V., Fedorova G.F. et al. // Intern. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. 8486; <https://doi.org/10.3390/ijms24108486>
11. Zhigacheva I.V., Rusina I.F., Krikunova N.I. et al. // Ibid. 2023. V. 24. 13172; <https://doi.org/10.3390/ijms241713172>
12. Saha S., Saso L., Trofimov A.V., Yablonskaya O.I. // Biomedicines. 2023. V. 11. 1377; <https://doi.org/10.3390/biomedicines11051377>
13. Balansky R., La Maestra S., Kancheva V.D. et al. // Food Chem. Toxicol. 2021. V. 155. 112383; <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112383>
14. Разумов В.Ф. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 14; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020139>
15. Колыванова М.А., Климович М.А., Дементьева О.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010065>
16. Яковлева М.А., Радченко А.Ш., Костюков А.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 20; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020169>
17. Volodyaev I., Trofimov A., Vladimirov Yu.A. // Ultra-Weak Photon Emission from Biological Systems / Eds. Volodyaev I., van Wijk E., Cifra M., Vladimirov Yu.A., AG, Cham: Springer Nature Switzerland, 2023. P. 131; [https://doi.org/10.1007/978-3-031-39078-4\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-031-39078-4_10)
18. Vassil'ev R.F. // Nature. 1962. V. 196. P. 668; <https://doi.org/10.1038/196668a0>
19. Vassil'ev R.F. // Ibid. 1963. V. 200. P. 773; <https://doi.org/10.1038/200773b0>
20. Fedorova G.F., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Vepintsev T.L. // ARKIVOC. 2007. № 8. P. 163.

- <https://doi.org/10.1002/chin.200709275>
21. Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Наумов В.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 36.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20060126>
22. Шляпнитох В.Я., Карпунхин О.Н., Постников Л.М. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
23. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 355.
24. Васильев Р.Ф., Вепринцев Т.Л., Долматова Л.С. и др. // Там же. 2014. Т. 55. № 2. С. 157;  
<https://doi.org/10.7868/S0453881114020154>
25. Van Hook J.P., Tobolsky A.V. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 779;  
<https://doi.org/10.1021/ja01537a006>
26. Kancheva V.D., Dettori M.A., Fabbri D. et al. // Antioxidants. 2021. V. 10. P. 624;  
<https://doi.org/10.3390/antiox10040624>
27. Vasvari G., Kuramshin E.M., Holly S. et al. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3810;  
<https://doi.org/10.1021/j100324a026>
28. Dawson W.R., Kropp J.L., Windsor M.W. // Ibid. 1966. V. 45. P. 2410.  
<https://doi.org/10.1063/1.1727955>
29. Wildes P.D., White E.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6286;  
<https://doi.org/10.1021/ja00752a058>
30. Наумов В.В., Федорова Г.Ф., Васильев Р.Ф. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 24;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21020126>
31. Fedorova G.F., Lapina V.A., Menshov V.A. et al. // Photochem. Photobiol. 2019. V. 95. P. 780;  
<https://doi.org/10.1111/php.13058>
32. Belyakov V.A., Vasil'ev R.F. // Ibid. 1970. V. 11. P. 179;  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1970.tb05986.x>
33. Mendes P. // Comput. Appl. Biosci. 1993. V. 9. P. 563.
34. Mendes P. // Trends Biochem. Sci. 1997. V. 22. P. 361;  
[https://doi.org/10.1016/s0968-0004\(97\)01103-1](https://doi.org/10.1016/s0968-0004(97)01103-1)
35. Mendes P., Kell D.B. // Bioinformatics. 1998. V. 14. P. 869;  
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/14.10.869>
36. Hoops S., Sahle S., Gauges R. et al. // Ibid. 2006. V. 22. P. 3067.  
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>
37. Denisov E.T. Liquid-Phase Reaction Rate Constants. N.Y.: Springer, 2012.
38. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. Boca Raton: CRC Press, 2000.
39. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, 2005.
40. Беляков В.А., Филиппова Т.В., Заседателев С.Ю., Блюмберг Э.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 7. С. 1485.
41. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Там же. 1983. № 12. С. 2709.
42. Timmins G.S., Dos Santos R.E., Whitwood A.C. et al. // Chem. Res. Toxicol. 1997. V. 10. № 10. P. 1090;  
<https://doi.org/10.1021/tx970075p>
43. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстиков Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов. М.: Наука, 1990.
44. Adam W., Beinhauer A., Hauer H. // Handbook of Organic Photochemistry / Ed. Scaiano J.C. V. 2. Boca Raton: CRC Press, Inc, 1989. P. 271.
45. Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Mielke K., Adam W. // Photochem. Photobiol. 1995. V. 62. P. 35.
46. Рогинский В.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 546.
47. Yanishlieva N., Popov A. // Rev. Franc. Corps Gras. 1973. V. 20. P. 11.

# INFLUENCE OF EUROPIUM CHELATE ON THE CHEMILUMINESCENCE KINETICS DURING FREE-RADICAL OXIDATION OF LIPID SAMPLES OF VEGETABLE ORIGIN

V. V. Naumov<sup>1</sup>, G. F. Fedorova<sup>1</sup>, T. L. Veprintsev<sup>1</sup>,  
O. I. Yablonskaya<sup>1</sup>, A. V. Trofimov<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

\*E-mail: avt\_2003@mail.ru

The chemically inert luminophore, chemiluminescence enhancer 1,10-phenanthroline-tris(thenoyl-trifluoroacetate) of trivalent europium, increases the intensity of the light emission by an order of magnitude during the initiated oxidation of lipid samples of vegetable origin (sunflower oil). The introduction of the light enhancer into the chemiluminescence system leads to altering the kinetic profile, removing characteristic peaks on the kinetic curves at the end of the induction period of the oxidation process, but without changing the induction period itself. With the mathematical computer modeling based on a kinetic scheme of 23 elementary reactions, it was shown that the observed kinetic behavior can be rationalized by a disproportionate increase in quantum yields of chemiluminescence derived from different electronically excited products (light emitters) formed during the oxidation process.

**Keywords:** chemiluminescence, 1,10-phenanthroline-tris(thenoyl-trifluoroacetate) of trivalent europium, vegetable lipids, free-radical oxidation, kinetics.

## REFERENCES

1. R.F. Vasil'ev, In: Progress in Reaction Kinetics (G. Porter, Ed.). V. 4. Pergamon Press. Oxford. 1967. P. 305.
2. W. Adam, G. Cilento (Eds), Chemical and Biological Generation of Excited States. Academic Press. New York. 1982.
3. W. Adam, A.V. Trofimov, In: The Chemistry of Peroxides (Z. Rappoport, Ed.). V. 2. Part 2. Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. 2006. John Wiley & Sons Ltd.. Chichester. Chapter 15. P. 1171.
4. R.F. Vasil'ev, A.V. Trofimov, Yu.B. Tsaplev, Russ. Chem. Rev. **79**, 77 (2010).  
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n02ABEH004064>
5. Yu.B. Tsaplev, A.V. Trofimov, Russ Chem Bull **72**, 73 (2023).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3715-3>
6. G.F. Fedorova, V.A. Menshov, A.V. Trofimov, et al., Photochem. Photobiol. **93**, 579 (2017).  
<https://doi.org/10.1111/php.12689>
7. G.F. Fedorova, V.A. Menshov, A.V. Trofimov, R.F. Vasil'ev, Analyst **134**, 2128 (2009).  
<https://doi.org/10.1039/B905059K>
8. I.F. Rusina, T.L. Veprintsev, R.F. Vasil'ev, Russ. J. Phys. Chem. B. **16** (1), 50 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
9. V.A. Menshov, V.D. Kancheva, O.I. Yablonskaya, A.V. Trofimov, Russ. J. Phys. Chem. **15** (1), 108 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010231>
10. V.V. Naumov, A.V. Trofimov, G.F. Fedorova, et al., Int. J. Mol. Sci. **24**, 8486 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/ijms24108486>
11. I.V. Zhigacheva, I.F. Rusina, N.I. Krikunova, et al., Int. J. Mol. Sci. **24**, 13172 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/ijms241713172>
12. S. Saha, L. Saso, A.V. Trofimov, O.I. Yablonskaya, Biomedicines. **11**, 1377 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/biomedicines11051377>
13. R. Balansky, S. La Maestra, V.D. Kancheva, et al., Food Chem. Toxicol. **155**, 112383 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112383>
14. W.F. Razumov, Russ. J. Phys. Chem. B **17** (1), 36 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312301027X>
15. M.A. Kolyvanova, M.A. Klimovich, O.V. Dement'eva, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17** (1), 206 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010062>
16. M.A. Yakovleva, A.Sh. Radchenko, A.A. Kostyukov et al., Russian Journal of Physical Chemistry B. **16** (1), 90 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312201033X>
17. I. Volodyaev, A. Trofimov, Yu.A. Vladimirov // In: Ultra-Weak Photon Emission from Biological Systems (I. Volodyaev, E. van Wijk, M. Cifra, Yu.A. Vladimirov, Eds.). 2023. Springer Nature Switzerland AG. Cham. 2023. P. 131.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-031-39078-4\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-031-39078-4_10)
18. R.F. Vasil'ev, Nature **196**, 668 (1962).  
<https://doi.org/10.1038/196668a0>
19. R.F. Vasil'ev, Nature **200**, 773 (1963).  
<https://doi.org/10.1038/200773b0>
20. G.F. Fedorova, A.V. Trofimov, R.F. Vasil'ev, T.L. Veprintsev, ARKIVOC № 8, 163 (2007).  
<https://doi.org/10.1002/chin.200709275>
21. R.F. Vasil'ev, V.D. Kancheva, V.V. Naumov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **14** (3), 479–482 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030264>

22. V.Ya. Shlyapintokh, O.N. Karpukhin, L.M. Postnikov, et al., *Chemiluminescence Techniques in Chemical Reactions*, New York: Consultants Bureau, 1968.
23. V.A. Belyakov, R.F. Vasil'ev, G.F. Fedorova, *Kinetics and Catalysis* **45**, 329 (2004).  
<https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000032165.13080.c6>
24. R.F. Vasil'ev, T.L. Veprintsev, L.S. Dolmatova, et al., *Kinetics and Catalysis* **55**, 148 (2014).  
<https://doi.org/10.1134/S0023158414020153>
25. J.P. Van Hook, A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 779 (1958).  
<https://doi.org/10.1021/ja01537a006>
26. V.D. Kancheva, M.A. Dettori, D. Fabbri, et al., *Antioxidants* **10**, 624 (2021).  
<https://doi.org/10.3390/antiox10040624>
27. G. Vasvari, E.M. Kuramshin, S. Holly, et al., *J. Phys. Chem.* **92**, 3810 (1988).  
<https://doi.org/10.1021/j100324a026>
28. W.R. Dawson, J.L. Kropp, M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **45**, 2410 (1966).  
<https://doi.org/10.1063/1.1727955>
29. P.D. Wildes, E.H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6286 (1971).  
<https://doi.org/10.1021/ja00752a058>
30. V.V. Naumov, G.F. Fedorova, R.F. Vasil'ev, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (1), 6 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010243>
31. G.F. Fedorova, V.A. Lapina, V.A. Menshov, et al., *Photochem. Photobiol.* **95**, 780 (2019).  
<https://doi.org/10.1111/php.13058>
32. V.A. Belyakov, R.F. Vasil'ev, *Photochem. Photobiol.* **11**, 179 (1970).  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1970.tb05986.x>
33. P. Mendes, *Comput. Appl. Biosci.* **9**, 563 (1993).
34. P. Mendes, *Trends Biochem. Sci.* **22**, 361 (1997).  
[https://doi.org/10.1016/s0968-0004\(97\)01103-1](https://doi.org/10.1016/s0968-0004(97)01103-1)
35. P. Mendes, D.B. Kell, *Bioinformatics* **14**, 869 (1998).  
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/14.10.869>
36. S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, et al., *Bioinformatics* **22**, 3067 (2006).  
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>
37. E.T. Denisov, *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*, Springer New York, New York, 2012.
38. E.T. Denisov, V.V. Azatyan, *Inhibition of Chain Reactions*, CRC Press, Boca Raton, 2000.
39. E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. CRC Press, Boca Raton, 2005.
40. V.A. Belyakov, T.V. Filippova, S.Yu. Zasedatelev, E.A. Blyumberg, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **28**, 1381 (1979).
41. V.A. Belyakov, R.F. Vasil'ev, G.F. Fedorova, *Russ. Chem. Bull.* **32**, 2429 (1983). <https://doi.org/10.1007/BF00954469>
42. G.S. Timmins, R.E. Dos Santos, A.C. Whitwood, et al., *Chem. Res. Toxicol.* **10**, 1090 (1997).  
<https://doi.org/10.1021/tx970075p>
43. G.L. Sharipov, V.P. Kazakov, G.A. Tolstikov, *Chemistry and Chemiluminescence of 1,2-Dioxetanes* (in Russian), Nauka, Moscow, 1990.
44. W. Adam, A. Beinhauer, H. Hauer, In: *Handbook of Organic Photochemistry*, V. 2 (J.C. Scaiano (Ed.)), CRC Press, Boca Raton, 1989. P. 271.
45. A.V. Trofimov, R.F. Vasil'ev, K. Mielke, W. Adam, *Photochem. Photobiol.* **62**, 35 (1995).  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1995.tb05235.x>
46. V.A. Roginskii, *Kinetics and Catalysis* **31**, 475 (1990).
47. N. Yanishlieva, A. Popov, *Rev. Franc. Corps Gras.* **20**, 11 (1973).