

## ОБРАЗОВАНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© Е. А. Савельев, А. Д. Черепанова, В. Н. Сапунов

Российский химико-технологический университет им. Д. М. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9  
E-mail: savevgenii@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 марта 2023 г.

После доработки 8 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

*Изучены пути образования легких продуктов в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха в барботажной колонне. Эти вещества непрерывно удаляются из реактора под действием высокой температуры и при постоянной подаче воздуха. Для исследования использовали два вида сырья с различным содержанием эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот (метиловые эфиры жирных кислот оливкового и подсолнечного масел). Помимо кислот и альдегидов, которые составляют основную часть легколетучих продуктов, были обнаружены соединения, содержащие эфирные группы. Анализ методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР показал наличие в образцах эфиров муравьиной кислоты. В работе предложен механизм образования формиатов, включающий взаимодействие альдегидов и гидропероксидов в реакционном объеме по реакции Байера–Виллигера.*

Ключевые слова: окисление кислородом воздуха; метиловые эфиры жирных кислот; ненасыщенные жирные кислоты; эфиры муравьиной кислоты; муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S0044461823010127; EDN: HVNQCUCU

Установление состава и строения легких продуктов играет важную роль при изучении процессов окисления, протекающих при превращениях по радикальному механизму. Авторами ряда исследований было зафиксировано образование формиатов при окислении различных ненасыщенных соединений, например *цис,цис*-6,9-октадиена (амилформиат, гексилформиат и октилформиат) [1], триолеина и трилинолеина (гексиловый, октиловый и *транс*-2-октениловый эфиры муравьиной кислоты) [2, 3]. Образующиеся эфиры являются вторичными продуктами окисления, поскольку их образованию предшествует накопление в реакционной среде первичных продуктов — гидропероксидов, которые, по-видимому, выступают в роли интермедиатов. Несмотря на многочисленные работы в области изучения процессов окисления ненасыщенных соединений, авторы не предложили механизма образования формиатов в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

Цель работы — изучение пути образования формиатов в процессе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

### Экспериментальная часть

Исходные реагенты: метанол (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), КОН (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), пропанол-2 (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), спирт этиловый (96.0 об%, ООО «ТехноХимЭкспорт»),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД»),  $\text{HCl}$  (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»),  $\text{NaHCO}_3$  (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД»),  $\text{CaSO}_4$  (99.0 мас%, ООО ТД «ХИММЕД»),  $\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная (удельная электрическая проводимость не более  $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , ООО ТД «ХИММЕД»), дейтерированный хлороформ (99.9 мас%, Merck), ацетат аммония (х.ч., Sisco Research Laboratories), ацетонитрил (ос.ч., Merck), уксусная кислота ледяная (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»).

Исходные метиловые эфиры жирных кислот получали путем переэтерификации глицериновых эфиров растительных масел с метанолом при щелочном катализе КОН в массовом соотношении 100/10/1 соответственно при 40–50°C в течение 3 ч. После окончания реакции смесь разделяли в делительной

**Таблица 1**  
Состав исходных смесей метиловых эфиров жирных кислот

| Исходное сырье                                    | Компонент, мас%     |                   |                   |                   |                   |
|---------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                                   | C <sub>16/0+1</sub> | C <sub>18/0</sub> | C <sub>18/1</sub> | C <sub>18/2</sub> | C <sub>18/3</sub> |
| Метиловые эфиры жирных кислот оливкового масла    | 12.6                | 2.7               | 77.2              | 6.9               | 0.6               |
| Метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла | 6.7                 | 3.1               | 25.1              | 65.1              | 0.0               |

воронке (1 сут). Нижний глицериновый слой сливали, а верхний, содержащий метиловые эфиры жирных кислот, очищали с помощью молекулярной дистилляции KDL 1 BASIC VERSION 2007 (UIC GmbH) при 170°C и 20 Па. Составы исходных смесей метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел приведены в табл. 1.

Окисление метиловых эфиров жирных кислот проводили в условиях диффузионного контроля [4] в соответствии с методикой [5] в барботажной колонне (120 мл рабочего объема), оснащенной обратным водяным холодильником, при 110°C и подаче воздуха 25 мл·с<sup>-1</sup>. Температуру в реакторе поддерживали с помощью термообмотки, которая подключалась к контрольно-измерительному прибору. Контроль температуры осуществляли термопарой. После водяного холодильника на линии отходящего воздуха устанавливали ледяную ловушку для дополнительной конденсации соединений, уносимых газовым потоком. Это позволило собрать суммарное количество легколетучей фракции в количестве ~5 мас% от загрузки исходного сырья.

Кислотное число (КЧ) определяли в соответствии со стандартной методикой\* методом кислотно-основного титрования образцов 0.2 М водным раствором КОН с применением автоматического потенциометрического титратора Аквилон АТП-02 (АО «Аквилон») при тщательном перемешивании магнитной мешалкой. Для регистрации кривой титрования и точки эквивалентности использовали программное обеспечение Titrate 39 5.0. Base.

Содержание эфирных групп определяли в соответствии с методикой\*\* кислотно-основным титрованием 0.2 М раствором HCl избытка КОН после гидролиза образца 0.1 М раствором КОН в этиловом спирте с применением автоматического потенциометрического титратора при тщательном перемешивании магнитной мешалкой.

Концентрацию двойных связей определяли в соответствии с методикой\*\*\* титрованием стандартным водным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделившегося иода до исчезновения окраски.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли с помощью Фурье-спектрометра Nicole 380 (Thermo Scientific). Основные технические характеристики: спектральный диапазон на пропускание 4000–400 см<sup>-1</sup>, спектральный диапазон на приставке НПВО 4000–650 см<sup>-1</sup>, спектральное разрешение 1 см<sup>-1</sup>, пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел ±0.5 см<sup>-1</sup>, отношение сигнал/шум не менее 1500.

<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектры регистрировали на приборе AVANCE III 400 (Bruker) при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ компании Bruker. Рабочая частота для ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C — 300 МГц и 75 МГц соответственно. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе. Идентификацию групп веществ легких фракций, собранных в ледяную ловушку при окислении метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, проводили по данным сигнал–функциональная группа литературных источников [6–8]. Особое внимание уделяли области 9.50–10.00 ppm, характерной для альдегидов, ввиду их крайне малого количества в реакционной массе, выгружаемой из реактора.

Разделение смеси продуктов проводили на приборе для высокоэффективной жидкостной хроматографии (Bischoff) с хроматографической колонкой Cosmosil Packed Column 5 C18-MS-II 4.6 × 75 мм (Nacalai tesque). Подвижная фаза А — водные растворы 0.001 моль·дм<sup>-3</sup> уксусной кислоты и 0.005 моль·дм<sup>-3</sup> ацетата аммония; подвижная фаза Б — ацетонитрил. Общее время анализа — 25 мин. Соотношение компонентов А и Б изменялось градиентно и составляло 80/20 (0.00–1.00 мин), 5/95 (10.00–20.00 мин) и 80/20 (20.50–25.00 мин). Скорость потока подвижной фазы — 0.4 мл·мин<sup>-1</sup>, температура термостата — 25°C.

\* ISO 660:2020. Animal and vegetable fats and oils — Determination of acid value and acidity.

\*\* ISO 709:2001. Essential oils — Determination of ester value.

\*\*\* ISO 3961:2018. Animal and vegetable fats and oils — Determination of iodine value.

Кислоты, растворенные в водных фракциях, нейтрализовали в стакане с мешалкой при медленном добавлении насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$  до прекращения образования газа. После окончания реакции соли просушивали и определяли массу сухого остатка. При нейтрализации водной фазы, полученной при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла, образовалось 2.38 г солей, в случае окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла — 1.20 г. Исходя из известного количества кислот и масс полученных солей были рассчитаны молекулярные массы кислот. Отклонение расчетной и теоретической массы сухих солей не превышает 3 мас% в обоих случаях.

$$(x - 1 + 23)n_{\text{кислот}} = m_{\text{солей}}, \quad (1)$$

где  $x$  — молекулярная масса кислоты ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  $n_{\text{кислот}}$  — общее количество кислот в водной фазе (моль),  $m_{\text{солей}}$  — масса полученных солей при нейтрализации (г).

### Обсуждение результатов

В ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел в ледяной ловушке наблюдали накопление двухфазной смеси, состоящей из органического (верхний) и водного (нижний) слоев.

Собранные в ледяную ловушку органические и водные фазы разделили путем отстаивания в пробирках в течение 1 сут. Верхние слои отделили и просушили с помощью  $\text{CaSO}_4$ . Поскольку сырье представляет собой соединения, характеризующиеся малым давлением насыщенных паров (низкой летучестью), в ледяной ловушке маловероятно накопление большого количества исходных метиловых эфиров жирных кислот.

При сравнении ИК-спектров органических фаз легких фракций, полученных в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел, установили, что существенные различия наблюдаются лишь в области  $977 \text{ см}^{-1}$ . Это полоса характерна для двойных связей, несовпадение интенсивностей сигналов согласуется с различиями величин иодного числа в пробах. Разница в положении пика  $1720\text{--}1711 \text{ см}^{-1}$  обусловлена различием строения соединений, обладающих карбонильной группой. Следует отметить, что для исходных метиловых эфиров жирных кислот не характерно наличие сигналов в области  $977 (>\text{C}=\text{C}<)$  и  $1720 \text{ см}^{-1} (>\text{C}=\text{O})$ .

В обеих пробах установлено наличие насыщенных ( $9.75 \text{ ppm}$ ) и  $\alpha$ -ненасыщенных ( $9.50 \text{ ppm}$ ) альдегидов (табл. 2), механизм образования которых подробно представлен в работах [9, 10]. В свою очередь сигнал в области  $9.78\text{--}9.80 \text{ ppm}$ , согласно результатам исследований [11], соответствует 4-оксо-*транс*-2-алкеналям, низкомолекулярным короткоцепочечным  $n$ -алканалям.

По результатам анализа образца, полученного при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установили наличие нонановой и октановой кислот в равных количествах. Это согласуется с равным количеством образующихся изомерных форм гидропероксидов, путь их образования представлен на схеме (I) [12]. Присутствие кислот также подтверждается сигналом в области  $180.00 \text{ ppm}$ , характерным для  $-\text{COOH}$  групп,\* и титриметрически (табл. 3). Образование кислоты с девятью атомами углерода объясняется процессами разрыва двойных связей при  $\text{C}_9=\text{C}_{10}$  через промежуточное образование гидропероксида и альдегида — нонанала [12]. В свою очередь образование октановой кислоты непосредственно сопряжено с протекающими процессами изомеризации положения двойной связи [13]. Ввиду того что накопление октановой и нонановой кислот связано с образованием октанала и нонанала соответственно, логично предположить, что в смеси содержатся именно эти альдегиды.

Согласно данным литературных источников, альдегиды способны вступать в реакцию Байера–Виллигера с надкислотами [14, 15], в том числе при окислении кислородом воздуха [16], пероксидом водорода [17] и органическими гидропероксидами [18, 19], с образованием эфиров муравьиной кислоты. Характерным для формиатов на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах является сигнал в области  $8.05\text{--}8.10 \text{ ppm}$ , соответствующий протону в кислотном остатке.\*\* Окисление альдегидов в формиаты протекает по механизму, описанному в работе G. R. Krow [20].

Следует отметить, что в реакцию Байера–Виллигера могут вступать и ненасыщенные альдегиды.

\* Pretsch E., Biilmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo: Springer, 2000. P. 136.

\*\* Pretsch E., Biilmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo: Springer, 2000. P. 220–221.

Таблица 2

Основные сигналы ЯМР-спектров легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел

| Спектр ЯМР      | Химический сдвиг сигнала (область), ppm | Функциональная группа                                 |
|-----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $^1\text{H}$    | 0.80                                    | $-\text{CH}_3$                                        |
|                 | 1.27                                    | $-\text{CH}_2-$                                       |
|                 | 1.57                                    | $\beta\text{-CH}_2-$                                  |
|                 | 2.00–2.50                               | $\alpha\text{-CH}_2-$                                 |
|                 | 3.64                                    | $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$                     |
|                 | 4.05–4.15                               | $\text{HCOO}-\text{CH}_2-$                            |
|                 | 8.05–8.10                               | $\text{HC}(\text{O})\text{O}-$                        |
|                 | 9.50                                    | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$     |
|                 | 9.75                                    | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{H}$ |
|                 | 14.08                                   | $-\text{CH}_3$                                        |
| $^{13}\text{C}$ | 22.70                                   | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$                            |
|                 | 25.07                                   | $\beta\text{-CH}_2-$                                  |
|                 | 29.00–31.50                             | $-\text{CH}_2-$                                       |
|                 | 34.06                                   | $\alpha\text{-CH}_2-$                                 |
|                 | 51.40                                   | $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$                     |
|                 | 64.10                                   | $\text{HC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$            |
|                 | 133.03                                  | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$     |
|                 | 158.00                                  | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$     |
|                 | 161.50                                  | $\text{HC}(\text{O})\text{O}-$                        |
|                 | 170.40                                  | $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$                     |
|                 | 180.00                                  | $-\text{COOH}$                                        |

Согласно работе Z. Pikh, на первом этапе взаимодействия альдегидов с надкислотой образуются  $\alpha$ -ненасыщенные формиаты, на втором — эпоксипроизводные сложных эфиров [15]. Однако характерные пики

ненасыщенной связи в подобных соединениях (6.86 и 4.67 ppm) и при оксирановом цикле (4.63 и 3.30 ppm) не обнаружены в обоих образцах.

При изучении  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектра легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла не удалось установить наличие в смеси  $\text{C}_9$  — альдегидов, однако обнаружили  $\alpha$ -октеналь — слабые сигналы в областях 158.00 ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$ ) и 133.03 ppm ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$ ) [9, 10].

Наличием в образце легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла ненасыщенных альдегидов объясняется большая величина иодного числа по сравнению с образцом, полученным при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла (табл. 2). В изученных образцах не были обнаружены  $\alpha$ -ненасыщенные эфиры — 120.69 ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ); 149.27 ppm ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ) и  $\alpha$ -ненасыщенные кислоты — 122.22 ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ), 149.92 ppm ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ).

Поскольку в изученных образцах обнаружены альдегиды, логично было предположить и наличие в исследованных смесях второго продукта разрыва двойной связи — метилового эфира оксокислот [9]. Одновременное присутствие на ЯМР-спектрах сигналов, соответствующих сложноэфирной и альдегидной группам, позволяет сделать вывод об образовании метиловых эфиров оксокислот в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

Исходя из строения образующихся в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот альдегидов, можно предположить структуру образующихся эфиров муравьиной кислоты, путь их образования приведен на схеме (II).

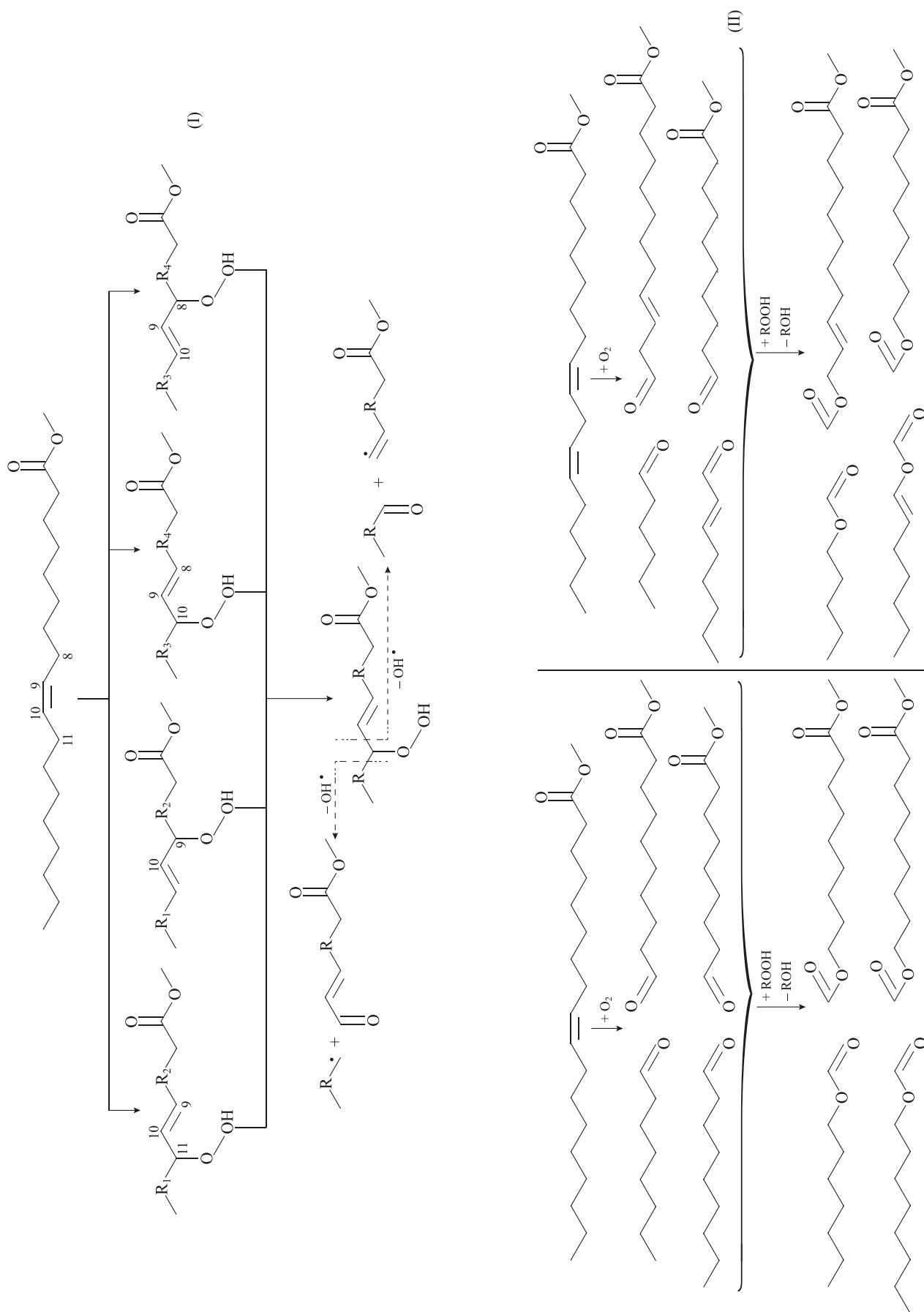
На  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах образца легких веществ, образовавшихся при окислении метиловых эфиров жирных кислот, были обнаружены слож-

Таблица 3

Характеристики легких фракций, образовавшихся при окислении 150 г метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного и оливкового масел при 110°C и подаче воздуха 25 мл·с<sup>-1</sup> до 95% конверсии двойных связей

| Образец                                           | Слой         | Масса, г | Кислотное число, мг КОН/г | Иодное число, г/100 г | Эфирное число, мг КОН/г | Окраска |
|---------------------------------------------------|--------------|----------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|---------|
| Метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла | Органический | 6.5      | 117                       | 24                    | 125                     | Желтая  |
|                                                   | Водный       | 3.0      | 280                       | —                     | —                       | б/ц     |
| Метиловые эфиры жирных кислот оливкового масла    | Органический | 4.0      | 157                       | 3                     | 180                     | б/ц     |
|                                                   | Водный       | 10.0     | 190                       | —                     | —                       | б/ц     |

Примечание. «—» — не измеряли, б/ц — бесцветная.



ные эфиры муравьиной кислоты. Изучение спектров чистых веществ\* дало объяснение сигналам в областях 8.05–8.10 (НСОО—CH<sub>2</sub>—), 4.05–4.15 ppm (НСОО—CH<sub>2</sub>—). На <sup>13</sup>C ЯМР-спектрах продуктов окисления оливкового масла общими для эфиров муравьиной кислоты являются сигналы атомов углерода в составе формиатной группы (161.50 ppm) и α-углеродного атома (64.10 ppm). Из-за того что метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла представляют собой сырье с большей степенью ненасыщенности исходных соединений, в ходе их окисления образуется большой спектр продуктов. Поэтому не все вещества из представленных на схеме выше удалось идентифицировать как индивидуальные.

Следует обратить внимание на существенное различие в окраске органических фаз собранных образцов (табл. 3). Наблюдаемое различие объясняется большим количеством α-ненасыщенных альдегидов в продуктах окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, что подтверждено методом ЯМР-спектроскопии и титриметрически (табл. 3 — иодное число). Цветность таких соединений обусловлена наличием сопряженной системы между двойной связью в α-положении и кислородом в карбонильной группе [21]. Также окраска может являться следствием образования малых количеств продуктов конденсации альдегидов в кислотной среде (КЧ = 117–157 мг КОН/г) [22], в том числе в процессе окисления масел [23].

В ходе изучения собранных образцов легких фракций окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел большой интерес вызвало высокое значение кислотного числа у водных фаз — 190 и 280 мг КОН/г (табл. 3). Ввиду того что остальные вещества обладают малой растворимостью в воде, логично предположить, что в водной фазе из органических соединений растворены преимущественно кислоты. Следует принимать во внимание, что эти кислоты хорошо растворимы в воде, следовательно, относятся к низшим карбоновым кислотам C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, которые полностью растворимы в воде в отличие от ограниченно растворимых кислот C<sub>5</sub>+. \*\*

\* <https://spectrabase.com> / Open access Spectral Database, 2023.

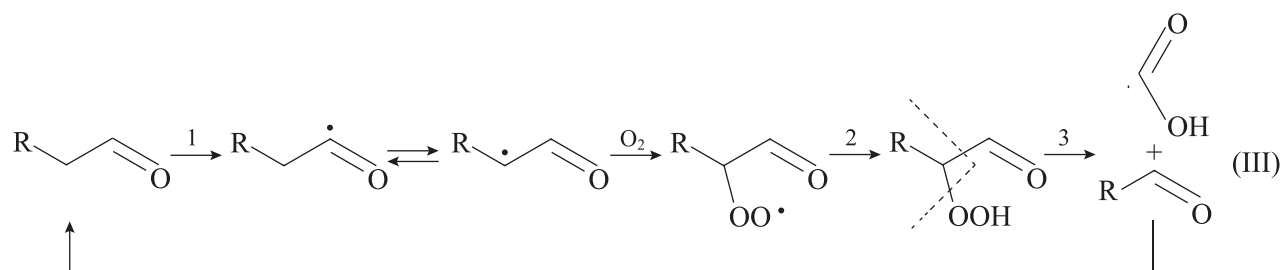
\*\* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> / National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information, 2023.

Результаты расчетов говорят о наличии в образце водной фазы легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла муравьиной кислоты (молекулярная масса — 46 г·моль<sup>-1</sup>), в случае метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла — уксусной кислоты (молекулярная масса — 60 г·моль<sup>-1</sup>).

Согласно результатам множества исследований, в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот растительных масел молекулярным кислородом отмечается образование преимущественно муравьиной и в меньшей мере уксусной среди кислот в составе легколетучих продуктов при хранении метиловых эфиров соевого, пальмового масла и их смесей [24], изучении стабильности масел и биодизелей методом Rancimat [25]. Согласно результатам работы [26], скорости образования муравьиной и уксусной кислот намного больше, чем скорости образования других кислот при окислении метиловых эфиров жирных кислот. При этом независимо от состава исходного сырья (соотношение моно-, ди- и полиненасыщенных эфиров) кислоты C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> являются преобладающими продуктами. Как уже отмечалось ранее, образование кислот в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот непосредственно связано с образованием гидропероксидов и разрывом связей в их молекулах. Однако данным механизмом не объясняется наличие в образцах кислот с одним и двумя атомами углерода. Авторами работ [26–29] предполагается, что путь образования муравьиной кислоты представляет собой циклический процесс окисления альдегидов. На первом этапе (1) происходит образование двух резонансных форм карбонильных радикалов, один из которых превращается в α-гидропероксид (2). Последний в свою очередь распадается (3) с образованием муравьиной кислоты [схема (III)].

Помимо описанного выше пути образования муравьиной кислоты в условиях проведения наших экспериментов необходимо учитывать и гидролиз эфиров на границе раздела органической и водной фаз в ледяной ловушке, что может приводить к дополнительному образованию кислоты. Однако в органической фазе спирты обнаружены не были. Следовательно, данной реакцией можно пренебречь.

В свою очередь причиной образования уксусной кислоты может являться атака по β-углероду молекулы альдегида, что предполагает более сложное резонансное равновесие в цепном механизме, предложенном M. Loury [27, 29].



### Выводы

Существенное различие состава легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного и оливкового масел заключается в большем количестве  $\alpha$ -ненасыщенных альдегидов, образование которых непосредственно связано с наличием двух двойных связей в молекуле метилового эфира линолевой кислоты. Сложные эфиры муравьиной кислоты образуются в ходе взаимодействия между альдегидами и гидропероксидами по реакции Байера–Виллигера. Помимо указанных выше соединений в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот образуются низкомолекулярные водорастворимые кислоты  $C_1$ – $C_2$ . Среди продуктов установлено наличие муравьиной кислоты в случае мононенасыщенного сырья и уксусной кислоты в случае высокого содержания диненасыщенного компонента в исходном сырье. В ходе проведенного исследования изучены пути превращений гидропероксидов и спектр образующихся легких продуктов при окислении метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004). Измерения ИК-спектров выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Савельев Евгений Алексеевич

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1671-7108>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/97646645>

Черепанова Анна Дмитриевна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2158-4255>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/236367797>

Сапунов Валентин Николаевич, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/73459170>

### Список литературы

- [1] Horvat R. J., Mcfadden W. H., Ng H., Lee A., Fuller G., Applewhite T. H. Volatile products from room temperature autoxidation of cis,cis-6, 9-octadecadiene. Analysis by combined gas chromatography-mass spectrometry // J. Am. Oil Chem. Soc. 1969. V. 46. N 6. P. 273–276. <https://doi.org/10.1007/bf02545002>
- [2] May W. A., Peterson R. J., Chang S. S. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods: IX. Identification of the volatile decomposition products of triolein // J. Am. Oil Chem. Soc. 1983. V. 60. N 5. P. 990–995. <https://doi.org/10.1007/bf02660214>
- [3] Chang S. S., Peterson R. J., Ho C. T. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods // J. Am. Oil Chem. Soc. 1978. V. 55. N 10. P. 718–727. <https://doi.org/10.1007/bf02665369>
- [4] Сапунов В. Н., Юдаев С. А., Черепанова А. Д., Ивашкина Е. Н., Воронов М. С., Козловский Р. А. Особенности процесса эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот в барботажном реакторе // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 697–704. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050114> [Sapunov V. N., Cherepanova A. D., Voronov M. S., Kozlovskiy R. A., Yudaev S. A., Ivashkina E. N. Features of epoxidation of fatty acid methyl esters in a bubble reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 5. P. 704–711. <https://doi.org/10.1134/s1070427220050110>].
- [5] Cherepanova A., Savell'ev E., Alieva L., Kuznetsova I., Sapunov V. A new green method for the production polyvinylchloride plasticizers from fatty acid methyl esters of vegetable oils // J. Am. Oil Chem. Soc. 2020. V. 97. N 11. P. 1265–1272. <https://doi.org/10.1002/aocs.12415>
- [6] Guillén M. D., Ruiz A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2008. V. 110. N 1. P. 52–60. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600299>
- [7] Sacchi R., Falcigno L., Paduano A., Ambrosino M. L., Savarese M., Degiulio B., Addeo F., Paolillo L. Quantitative evaluation of the aldehydes formed in heated vegetable oils using high resolution proton-NMR spectroscopy // Riv. Ital. Sostanze Grasse. 2006. V. 82. P. 257–263.

- [8] Alexandri E., Ahmed R., Siddiqui H., Choudhary M., Tsiakoulis C., Gerothanassis I. High resolution NMR spectroscopy as a structural and analytical tool for unsaturated lipids in solution // *Molecules*. 2017. V. 22. N 10. P. 1663–1690. <https://doi.org/10.3390/molecules22101663>
- [9] Guillén M. D., Goicoechea E. Toxic oxygenated  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and their study in foods: A Review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2008. V. 48. N 2. P. 119–136. <https://doi.org/10.1080/10408390601177613>
- [10] Frankel E. N. Lipid oxidation. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 89–90.
- [11] Moumtaz S., Percival B. C., Parmar D., Grootveld K. L., Jansson P., Grootveld M. Toxic aldehyde generation in and food uptake from culinary oils during frying practices: Peroxidative resistance of a monounsaturate-rich algae oil // *Sci. Reports*. 2019. V. 9. N 1. P. 4125–4146. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39767-1>
- [12] Frankel E. N. Chemistry of autoxidation: Mechanism, products and flavor significance // Eds D. B. Min, T. H. Smouse. Flavor chemistry of fats and oils. Champaign, III // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985. P. 1–34.
- [13] Flitsch S., Neu P. M., Schober S., Kienzl N., Ullmann J., Mittelbach M. Quantitation of aging products formed in biodiesel during the rancimat accelerated oxidation test // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 9. P. 5849–5856. <https://doi.org/10.1021/ef501118r>
- [14] Перкель А. Л., Воронина С. Г., Боркина Г. Г. Роль реакции Байера–Виллигера в процессах жидкофазного окисления органических соединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 5. С. 779–786. EDN: RPTCOF [Perkel A. L., Voronina S. G., Borkina G. G. The role of the Baeyer–Villiger reaction in the liquid-phase oxidation of organic compounds // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 5. P. 779–786. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2137-0>].
- [15] Pikh Z., Nebesnyi R., Ivasiv V., Pich A., Vynnytska S. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. Chem. Technol.* 2016. V. 10. N 4. P. 401–411. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.401>
- [16] Lehtinen C., Brunow G. Factors affecting the selectivity of air oxidation of 2-ethylhexanal, an  $\alpha$ -branched aliphatic aldehyde // *Org. Process. Res. Dev.* 2000. V. 4. P. 544–549. <https://doi.org/10.1021/op000045k>
- [17] Hassall C. H. The Baeyer–Villiger oxidation of aldehydes and ketones // *Org. React.* 2011. V. 9. P. 73–106. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or009.03>
- [18] Yaremenko I. A., Vil' V. A., Demchuk D. V., Terent'ev A. O. Rearrangements of organic peroxides and related processes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. V. 12. P. 1647–1748. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.162>
- [19] Гольдман О. В., Перкель А. Л., Смирнова Т. Я., Фрейдин Б. Г. О превращении высших  $\alpha$ -дикетонатов под действием некоторых пероксидных продуктов окисления алканов // *ЖПХ*. 1984. Т. 57. № 8. С. 1830–1835.
- [20] Krow G. R. The Baeyer–Villiger oxidation of ketones and aldehydes // *Org. React.* 1993. V. 43. P. 251–798. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or043.03>
- [21] Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 55–60.
- [22] Garland R. M., Elrod M. J., Kincaid K., Beaver M. R., Jimenez J. L., Tolbert M. A. Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 35. P. 6863–6878. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.009>
- [23] Abreu I., Da Costa N. C., van Es A., Kim J.-A., Parasar U., Poulsen M. L. Natural occurrence of aldol condensation products in valencia orange oil // *J. Food Sci.* 2017. V. 82. N 12. P. 2805–2815. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13948>
- [24] Souza P. T., Silva W. L. G., Meirelles A. J. A., Tubino M. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography // *Fuel*. 2021. V. 289. P. 119943–119949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119943>
- [25] deMan J. M., deMan L. Automated AOM test for fast stability // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984. V. 61. N 3. P. 534–536. <https://doi.org/10.1007/BF02677024>
- [26] Souza P. T., Ansolin M., Batista E. A. C., Meirelles A. J. A., Tubino M. Kinetic of the formation of short-chain carboxylic acids during the induced oxidation of different lipid samples using ion chromatography // *Fuel*. 2017. V. 199. N 1. P. 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.093>
- [27] Loury M. Possible mechanisms of autoxidative rancidity // *Lipids*. 1972. V. 7. P. 671–675. <https://doi.org/10.1007/bf02533075>
- [28] Котельникова Т. С., Воронина С. Т., Перкель А. Л. Образование муравьиной кислоты и циклогексилформата в процессе окисления циклогексана // *ЖПХ*. 2006. Т. 79. № 3. С. 424–428. EDN: HTBGFV [Kotel'nikova T. S., Voronina S. G., Perkel' A. L. Formation of formic acid and cyclohexyl formate in oxidation of cyclohexane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 3. P. 416–420. <https://doi.org/10.1134/s1070427206030165>].
- [29] deMan J. M., Tie F., deMan L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1987. V. 64. N 7. P. 993–996. <https://doi.org/10.1007/bf02542435>