

УДК 547.915:544.47

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Д. Ю. Ющенко^а, *, З. П. Пай^а, Ю. В. Ученова^а, Т. Б. Хлебникова^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: dyy@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей реакции каталитического окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода, протекающего в двухфазной системе (водная фаза—органическая фаза) в присутствии бифункционального катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. Для выбранных условий реакции установлены первые порядки по катализатору, субстрату и окислителю. Значение энергии активации для температурного интервала 313–353 К составляет 47 ± 3 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель равен $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: олеиновая кислота, метиловый эфир олеиновой кислоты, эпоксиды, пероксокомплексы вольфрама, пероксид водорода, гомогенный и межфазный катализ

DOI: 10.31857/S0453881123030127, **EDN:** FYIBGQ

ВВЕДЕНИЕ

Одни из наиболее ценных компонентов природной биомассы — жирные кислоты (ЖК), область использования которых постоянно расширяется [1]. В связи с этим они являются объектами исследования многих научных коллективов во всем мире [2]. Так, по реакции этерификации ЖК метанолом в присутствии катионнообменных смол [3] либо фосфорно-вольфрамовой кислотой в присутствии оксида калия и кремнезема [4] возможен синтез метиловых эфиров ЖК — компонентов биодизельного топлива [5]. Получаемые путем окисления жирных кислот и/или их метиловых эфиров эпоксиды востребованы в качестве стабилизаторов и пластификаторов полимеров

[6]. При этом, несмотря на известные из литературы решения для окисления алкенильной группы ненасыщенных жирных кислот до соответствующих эпоксидов, поиск новых более эффективных методов, а также установление кинетических закономерностей реакции окисления остаются актуальными [7]. Одним из первых исследований этих реакций стала работа Д. Сверна (D. Swern), опубликованная в 1944 г., где в роли субстрата выступала олеиновая кислота (ОК), а в качестве окислителя — пербензойная кислота [8]. Впоследствии для окисления ОК до эпоксидов использовали как пероксокислоты, так и пероксид водорода в присутствии гомогенных [9] или гетерогенных катализаторов [10]. К недостаткам последних относится протекание реакции разложения пероксида водорода наряду с основной реакцией, но его можно устранить практически полностью, перейдя к жидкофазным системам. Среди них в качестве наиболее удобных для эпоксидирования ЖК можно выделить вольфрамсодержащие системы на основе пероксокомплексов вольфрама. Элегантным решением в этом случае является использование бифункциональных металлокомплексных катализаторов состава $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, содержащих органический катион (Q) и сочетающих в себе функции межфазного и гомогенного катализа [11].

Сокращения и обозначения: МОК — метиловый эфир олеиновой кислоты; Cat — (*N*-метил-*N,N,N*-триоктил)-тетра-кисоксодипероксовольфрамофосфат $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; [Cat] — концентрация, моль/л; *T* — температура, К; *t* — время реакции, мин; *W* — скорость реакции, моль/(л мин); *r_{пр}* — число оборотов мешалки, об/мин; *A* — предэкспоненциальный множитель, $\text{л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$; *l* — порядок реакции по катализатору, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; *m* — порядок реакции по окислителю, H_2O_2 ; *p* — порядок реакции по субстрату, МО; *E_{ак}* — кажущаяся энергия активации, кДж/моль; *k_{obs}* — константа скорости реакции образования эпоксида метилового эфира олеиновой кислоты, $\text{л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$; ЖК — жирные кислоты; МЭОК — эпоксид метилового эфира олеиновой кислоты; МОК — метиловый эфир олеиновой кислоты.

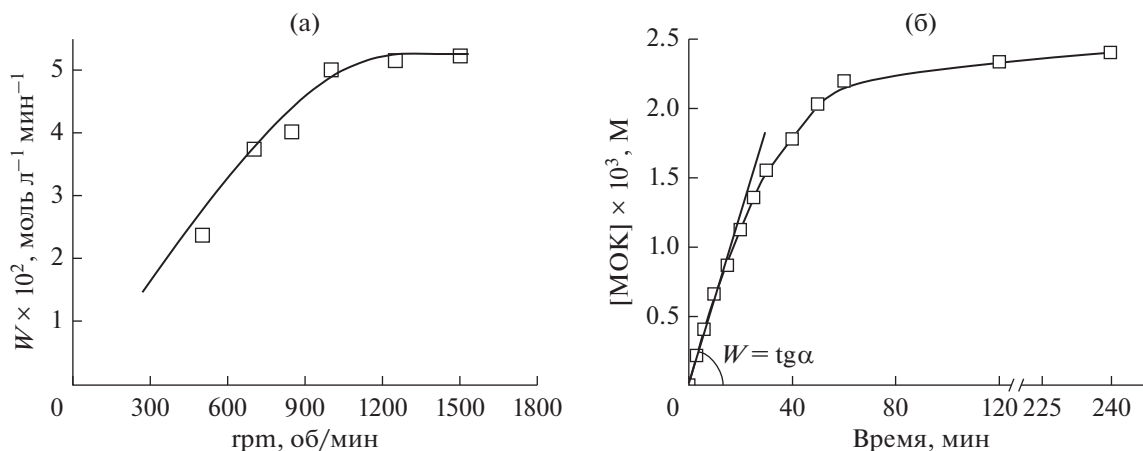


Рис. 1. Зависимость скорости образования МЭОК от числа оборотов мешалки rpm (а); кинетическая кривая образования МЭОК от времени (б). Условия реакции: $T = 333 \text{ K}$, количество субстрата — 10.12 ммоль, окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 , $[\text{Cat}]/[\text{MOK}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$.

В работах [12, 13] были проведены первичные исследования и установлены базовые соотношения компонентов реакционной смеси для окисления пероксидом водорода как олеиновой кислоты (ОК), так и ее метилового эфира (МОК) в условиях межфазного катализа. В частности, на примере реакции окисления МОК пероксидом водорода было показано, что в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ выход эпоксида может достигать около 85% при полной конверсии субстрата. Хотя детального изучения кинетических закономерностей процесса не проводилось, именно эти полученные в работах [12, 13] данные являются одними из ключевых при масштабировании процесса каталитического эпоксилирования для создания промышленной технологии. Поэтому целью настоящей работы было детальное изучение кинетических закономерностей осуществления каталитической реакции окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода до соответствующего эпоксида, протекающей без использования дополнительных растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе применяли метиловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат) (96%, “Alfa Aesar”), пероксид водорода (“ос. ч. 8-4”, 35%, ООО “Лета”). Для синтеза катализаторов использовали гетерополиоксидную кислоту $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“Panreac”) и аммонийную соль $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\text{Cl}$ (Aliquat® 336, “Alfa Aesar”). Растворители — дихлорметан и этилацетат (“х. ч.”).

ИК-спектроскопия. ИК-спектр комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 (“Shimadzu”,

Япония) в области $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ между Zn-Se-стеклами.

^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопия. ^1H и ^{31}P ЯМР-спектры комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ регистрировали на спектрометре AV-300 (“Bruker”, Германия) в C_6D_6 (рабочие частоты: 300.13 МГц для ^1H , 121.49 МГц для ^{31}P) для растворов веществ. В качестве внешнего стандарта для спектров ^1H использовали сигналы протонов (0 м. д.) тетраметилсилана (ТМС). Спектры ЯМР ^{31}P с подавлением гетероядерного резонанса записывали относительно H_3PO_4 (0 м. д.) как внешнего стандарта.

Синтез комплекса $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. Синтез осуществляли в соответствии с описанной методикой [11], его строение подтверждали методами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) и ЯМР-спектроскопии.

Фурье-ИКС. $\nu \text{ max (cm}^{-1}\text{)}$: 3523.9, 2961.7, 2860.2, 1726.4, 1565.9, 1483.6, 1467.1, 1378.0, 1091.5, 1058.5, 974.0, 888.9, 855.9, 846.2, 723.3, 650.9, 628.6, 590.9, 576.0, 549.3, 523.5.

ЯМР. ^1H , δ (ppm): 4.29 (s, 1H), 3.20 (m, 5H), 2.94 (m, 10H), 1.39 (m, 78H), 1.03 (m, 20H), 0.29 (s, 2H); ^{31}P NMR, δ (ppm): 4.41 (m).

Методика окисления МОК. Исследование каталитической активности проводили в реакторе объемом 15 мл, оборудованном термостатированной рубашкой, обратным холодильником и магнитным активатором перемешивания. Частота вращения активатора была выбрана таким образом, чтобы она не оказывала влияния на скорость реакции окисления (рис. 1а).

Для термостатирования использовали термостат LT-205a (“Loip”, Россия), теплоноситель — вода. Перемешивание реакционной смеси вы-

полняли с помощью магнитной мешалки RCT basic ("IKA", Германия). Реакцию окисления осуществляли в соответствии с описанной ранее методикой [12]. Начальную скорость (W) реакции образования эпоксида метилового эфира олеиновой кислоты (МЭОК) определяли по тангенсу угла наклона касательной на начальном участке кинетической кривой зависимости концентрации МЭОК от времени (рис. 16).

Количественный анализ. Количественный анализ реакционных смесей проводили с применением хроматографа ГХ-1000 ("Хромос", Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографирования: $T_{\text{колонок}} = 200^\circ\text{C}$ (5 мин), затем нагрев со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 250°C ; $T_{\text{дет.}} = 280^\circ\text{C}$, $T_{\text{исп.}} = 330^\circ\text{C}$, газ-носитель – He ($p = 1 \text{ кг}/\text{см}^2$). Время выхода МОК – 6.6 мин, эпоксида МЭОК – 14.9 мин. Колонка DB-Wax, $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ ("Agilent Technologies", США). Для идентификации МЭОК использовали метод ГХ-МС-спектроскопии на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 ("Shimadzu", Япония). Условия хроматографирования: колонка GsBP1-MS, $30 \text{ м} \times$

$\times 0.32 \text{ мм}$; $T_{\text{исп.}} = 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{колонок}} = 50^\circ\text{C}$ (3 мин), затем нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 300°C (10 мин) (общее время – 25.5 мин); газ-носитель – He, поток – $50 \text{ см}/\text{с}$, сброс – 1 : 50, $T_{\text{дет.}} = 300^\circ\text{C}$, температура ионного источника $T_{\text{ион. ист.}} = 290^\circ\text{C}$, интервал сканирования – 0.2 с, определяемые m/z – 35–500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предшествующих исследований было показано, что катализаторы на основе пероксидных комплексов вольфрама в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами эффективны при окислении различных субстратов, а именно циклоалкенов, спиртов до карбоновых кислот, ненасыщенных жирных кислот до эпоксидов, а также третичных аминов до соответствующих N-оксидов [11]. Как уже отмечалось выше, целью настоящей работы является детальное изучение основных кинетических закономерностей реакции каталитического (Cat) окисления пероксидом водорода МОК (1) до соответствующего эпоксида МЭОК (2) (схема 1).

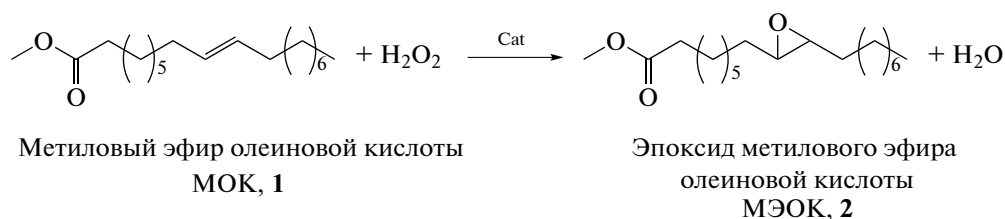


Схема 1. Каталитическое окисление метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода.

Первоначально было установлено, что режим перемешивания реакционной смеси при $r_{pm} > 900 \text{ об}/\text{мин}$ не влияет на скорость реакции эпексидирования – кривая выходит на плато

(рис. 1а). Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили при скорости перемешивания $1000 \text{ об}/\text{мин}$. В этом случае выражение для скорости образования МЭОК имеет вид:

$$W = A[\text{Cat}]^l [\text{H}_2\text{O}_2]^m [\text{МОК}]^p e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \quad (1)$$

где W – скорость реакции образования МЭОК моль/л, A – предэкспоненциальный множитель, $\text{л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$, l , m , p – порядки реакции по катализатору, окислителю и субстрату, $E_{\text{ак}}$ – кажущаяся энергия активации, $\text{кДж}/\text{моль}$, R – газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, T – температура, К .

Зависимость скорости реакции образования МЭОК от концентрации катализатора

Для определения оптимальной концентрации катализатора была получена кинетическая

зависимость $W = f[\text{Cat}]$, где W – скорость реакции, $[\text{Cat}]$ – концентрация катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$. Концентрацию катализатора варьировали в интервале $(1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ М}$ ($[\text{МОК}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$).

Порядок реакции (l), найденный по наклону логарифмической аноморфозы для концентраций катализатора в интервале $(1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ М}$, равен единице, а наблюдаемая скорость реакции образования МЭОК увеличивается с повышением концентрации катализатора в реакционной смеси (рис. 2).

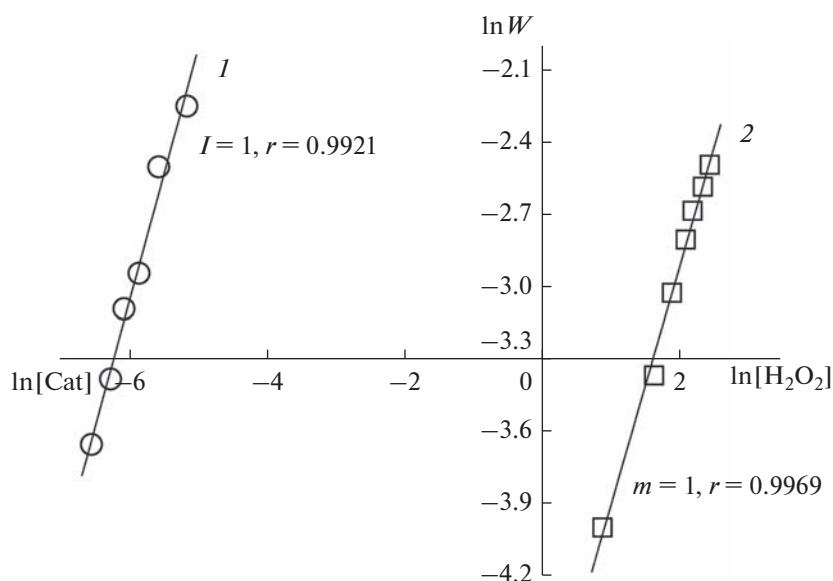


Рис. 2. Анаморфозы зависимостей $\ln W$ от $\ln [\text{Cat}]$ (1) и $\ln W$ от $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ (2). Условия: $T = 333 \text{ K}$, количество субстрата – 10.1 ммоль, окислитель – 35% раствор H_2O_2 ; $I - f[W] \sim [\text{Cat}]$, $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$, $[\text{Cat}] = (1.5\text{--}5.8) \times 10^{-3} \text{ M}$; $2 - f[W] \sim [\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{МОК}]/[\text{Cat}] = 1000$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{--}12 \text{ M}$.

Зависимость скорости образования МЭОК от концентрации пероксида водорода

С целью определения порядка реакции по окислителю в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$ была изучена кинетическая зависимость скорости реакции образования МЭОК от концентрации пероксида водорода $W = f[\text{H}_2\text{O}_2]$. Из полученных данных (рис. 2) следует, что порядок реакции по пероксиду водорода (m) для интервала концентраций пероксида водорода 2–12 М равен единице. Также показано, что скорость реакции увеличивается с ростом концентрации окислителя, а в отсутствие перок-

сида водорода реакция с образованием МЭОК не протекает [13].

Порядок реакции образования МЭОК по субстрату

Порядок реакции образования МЭОК по субстрату определяли следующим образом. В соответствии с уравнением (1) скорость реакции образования МЭОК зависит от концентраций катализатора, предэкспоненциального множителя и энергии активации. В случае постоянных концентрации катализатора и температуры реакции выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$W = \frac{d[\text{МОЭК}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{МОК}]^p, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \quad (2)$$

где величина $k_{\text{obs}} = A[\text{Cat}]e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}$ (л моль⁻¹ мин⁻¹) является постоянной при фиксированных значениях концентрации катализатора и температуры. Учитывая, что соотношение $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$ в ходе реакции, выражение (2) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{МОЭК}]}{dt} &= \\ &= k_{\text{obs}}([\text{МОК}]_0 - [\text{МОЭК}]) \times \\ &\times (2[\text{МОК}]_0 - [\text{МОЭК}]), \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где величина $[\text{МОК}]_0$ начальная концентрация метилового эфира олеиновой кислоты. Аналитическое решение этого уравнения показывает, что линейные зависимости в координатах $\ln\left(\frac{[\text{МОК}]_0}{[\text{МЭОК}] - [\text{МОК}]_0} - 1\right)$ от времени t указывают на первый порядок по субстрату (вставка на рис. 3), а величина тангенса угла наклона зависимости $\ln k_{\text{obs}} - 1000/T$ (рис. 3) соответствует константе

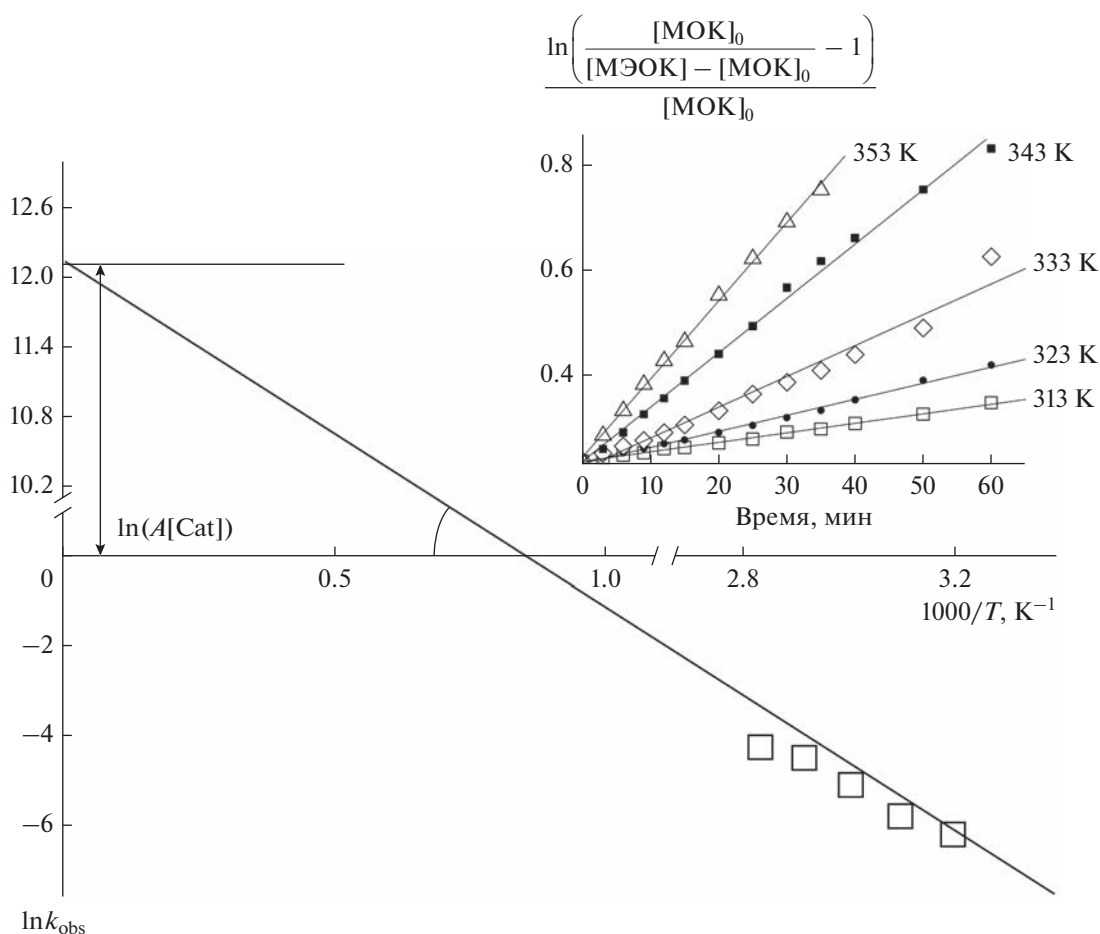


Рис. 3. Аррениусовская зависимость $\ln k_{\text{obs}} - 1000/T$ образования МЭОК при окислении МОК пероксидом водорода. На вставке: зависимость образования МЭОК от времени t при разных температурах. Условия реакции: $T = 313\text{--}353 \text{ K}$, количество субстрата — 10.12 ммоль, окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 , $[\text{Cat}]/[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$.

скорости реакции $k_{\text{obs}} = A[\text{Cat}]e^{\frac{-E_{\text{ак}}}{RT}}$ (л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$) образования МЭОК.

Таким образом, анализ полученных графических зависимостей подтверждает первые порядки (l , m и p) по катализатору, окислителю и субстрату для каталитической реакции окисления МОК пероксидом водорода в температурном интервале 313–353 K (рис. 3), а также возрастание константы скорости образования МЭОК с повышением температуры (табл. 1).

Значение кажущейся энергии активации $E_{\text{ак}}$, найденное из температурной зависимости констант скорости реакции по анаморфозе (рис. 3), где $E_{\text{ак}} = -R(\Delta \ln k_{\text{obs}}/\Delta(T^{-1}))$, составляет 47 ± 3 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя, определенное по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, равно $A[\text{Cat}] = (1.8 \pm 0.2) \times 10^5$ л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$ (рис. 3).

Учитывая, что в выражении $A[\text{Cat}]$ концентрация катализатора постоянна, значение предэкспоненциального множителя можно определить,

как $A = (6.0 \pm 0.3) \times 10^7$ л 2 моль $^{-2}$ мин $^{-1}$, следовательно, выражение для скорости образования МЭОК в интервале $[\text{МОК}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$ и $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ принимает следующий вид:

Таблица 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости образования МЭОК от температуры реакционной смеси*

№	Температура, K	k_{obs} , л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$
1	313	0.002 ± 0.0004
2	323	0.003 ± 0.0005
3	333	0.006 ± 0.0005
4	343	0.011 ± 0.0007
5	353	0.014 ± 0.0007

* Условия реакции: $[\text{Cat}]/[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1000/2000$, количество субстрата — 10.12 ммоль, окислитель — 35% водный раствор H_2O_2 .

$$W = 6 \times 10^7 [\text{Cat}] [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{МОК}] e^{\frac{-47000}{RT}}, \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (4)$$

Известные из литературы значения энергии активации для этой реакции составляют 51–53 кДж/моль ($T = 35\text{--}50^\circ\text{C}$) при окислении в присутствии гетерополиоксидной кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в сочетании с различными фосфониевыми катионами [9] и 85 кДж/моль ($T = 15\text{--}30^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [14]. В последнем случае реакцию проводили в стальном автоклаве при избыточном давлении (40 psi) в инертной атмосфере (азот). Возможно, наблюдаемые отличия в значениях энергии активации в [14] и в настоящей работе обусловлены разными механизмами реакции эпексидирования для интервалов температур $15\text{--}30^\circ\text{C}$ (85 кДж/моль, [14]) и $40\text{--}80^\circ\text{C}$ (47 кДж/моль, настоящая работа).

Сравнение найденного значения $E_{\text{ак}} = 47$ кДж/моль с величиной энергии активации для реакции образования N-оксида (37 кДж/моль), определенной при каталитическом окислении пероксидом водорода N-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [15], демонстрирует их сопоставимость, а, следовательно, можно предположить, что в реакциях окисления разных субстратов (третичных аминов и алкенов) активная форма катализатора идентична. Установленные первые порядки реакции по субстрату, катализатору и окислителю позволяют сделать предположение о том, что окисление МОК также протекает в соответствии с предложенными ранее в работах [9, 11, 15] схемами.

Таким образом, учитывая, что W(VI) является относительно слабым окислителем, реакция окисления МОК в присутствии катализатора протекает по пероксометаллатному механизму, когда степень окисления металла не меняется, и в отсутствие H_2O_2 не происходит стехиометрического окисления, в отличие от оксометаллатного механизма [16].

Реакция протекает через следующие основные стадии:

- образование комплекса в органической фазе при взаимодействии субстрата с катализатором, содержащим активные пероксгруппы;
- образование целевого продукта МЭОК и неактивной оксо-формы ($\text{W}=\text{O}$) катализатора;
- регенерация катализатора путем взаимодействия оксо-формы с H_2O_2 на границе раздела фаз (водная/органическая).

Предполагаемый механизм окисления согласуется с наблюдаемым первым порядком реакции по пероксиду водорода и указывает на наличие

лишь одной стадии, где происходит расход окислителя — стадии регенерации катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение каталитической реакции окисления метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе в присутствии металлокомплексного катализатора состава $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ до соответствующего эпоксида можно осуществлять без использования дополнительных органических растворителей. При этом исследование формальной кинетики для выбранных граничных параметров (соотношение $[\text{МОК}]/[\text{Cat}] \approx 550\text{--}2100$ и $[\text{МОК}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0.5\text{--}3.8$ в температурном интервале от 313 до 353 К) показало, что реакция имеет первые порядки по катализатору, субстрату и окислителю. Определенные для этих условий значения предэкспоненциального множителя и энергии активации составляют $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и 47 ± 3 кДж/моль соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности успешного расширения области использования катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и его применения для окисления различных полифункциональных субстратов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН, проект АААА-А21-121011390007-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerone M., Smith T.K. // Front. Nutr. 2021. V. 8. P. 1.
2. Biermann U., Bornscheuer U.T., Feussner I., Meier M.A.R., Metzger J.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 37. P. 20144.
3. Отопкова К.В., Есипович А.Л., Кананов Е.А., Чарыкова Т.А., Байдаченко В.Е., Рябова Т.А. // Кинетика и катализ. 2022. V. 63. № 6. P. 749.
4. Singh H., Ali A. // Кинетика и катализ. 2022. V. 63. № 6. P. 772.
5. Belousov A.S., Esipovich A.L., Kanakov E.A., Otopkova K.V. // Sust. Energy Fuels. 2021. V. 5. № 18. P. 4512.

6. Wypych G. // *PVC Degrad. Stab.* 2015. P. 287.
7. Meng Y., Taddeo F., Aguilera A.F., Cai X., Russo V., Tolvanen P., Leveneur S. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 7. P. 765.
8. Swern D., Findley T.W., Scanlan J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. № 11. P. 1925.
9. Musik M., Janus E., Pelech R., Sałaciński Ł. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 9. P. 1058.
10. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынец А.В., Макаров Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2019. V. 60. № 1. P. 66.
11. Pai Z.P., Chesalov Y.A., Berdnikova P. V., Uslamin E.A., Yushchenko D.Y., Uchenova Y. V., Khlebnikova T.B., Bal-takhinov V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 604. P. 117786.
12. Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Fedoseeva L.A., Mattsat Y.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 9.
13. Pai Z.P., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Parmon V.N. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 1.
14. Maiti S.K., Snavely W.K., Venkitasubramanian P., Hagberg E.C., Busch D.H., Subramaniam B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 7. P. 2514.
15. Yushchenko D.Y., Pai Z.P., Khlebnikova T.B. // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. № 7. P. 2025.
16. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A. // *Catal. Today*. 2000. V. 57. № 1–2. P. 157.

Kinetics of Catalytic Oxidation of Oleic Acid Methyl Ester

D. Yu. Yhshchenko¹*, Z. P. Pai¹, U. V. Uchenova¹, and T. B. Khlebnikova¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentiev, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: dyy@catalysis.ru

The results of studying the kinetics of the reaction of catalytic oxidation of oleic acid methyl ester with hydrogen peroxide in a two-phase system (aqueous phase-organic phase) in the presence of a bifunctional catalyst of the composition $[(\text{Oct})_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ are presented. For the selected reaction conditions, the first orders of catalyst, substrate and oxidizer are established. The value of the activation energy for the temperature range 313–353 K is 47 ± 3 kJ/mol, and the pre-exponential multiplier is $(6.0 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: oleic acid, oleic acid methyl ester, epoxides, tungsten peroxocomplexes, hydrogen peroxide, homogeneous and heterogeneous catalysis