

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ****З. М. Комаренська, О. І. Макота, Л. П. Олійник, Ю. Яковенко**

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

zoryana.m.komarenska@lpnu.ua

**ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ Mo₂V
В РЕАКЦІЇ β-ЕТИЛАЛІЛ-α-ЕТИЛАКРИЛАТУ
З ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ**<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.001>

Досліджено кінетичні закономірності процесів активації каталізатора в реакції епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом трет-бутилу у присутності Mo₂V. Показано, що активація каталізатора на початку процесу епоксидування переважно відбувається за одночасної дії на нього гідропероксиду трет-бутилу й олефіну. Здатність до комплексоутворення з реагентами і продуктами реакції в неактивованого каталізатора значно нижча, ніж в активованого, й епоксид утворюється фактично тільки на активованій формі каталізатора. Показано, що процес активування каталізатора описується топохімічним рівнянням Аврамі – Єрофєєва і містить дві послідовні стадії – зародкоутворення і формування нової активної в реакції епоксидування фази.

Ключові слова: окиснення; епоксидування; кінетичні закономірності; каталізатор; β-етилаліл-α-етилакрилат.

Вступ

Селективне окиснення олефінів до бажаних продуктів, таких як епоксиди, дуже потрібне в хімічній промисловості. Залишається складним завдання досягнення високої селективності для виробництва епоксидів. У виробництві епоксидів каталізатори відіграли незамінну й унікальну роль. У цьому огляді простежено історичний прогрес каталізаторів на основі молібдену в епоксидуванні алкенів і окреслено перспективу майбутніх проблем. Продемонстровано ефективні каталізатори, зокрема розчинні комплекси молібдену, поліоксометалатні каталізатори, молібденовімісні металоорганічні каркаси, каталізатори на основі молібдену на основі кремнезему, каталізатори із використанням молібдену на основі полімерів, магнітні каталізатори на основі молібдену, ієрархічні каталізатори на основі молібдену, каталізатори на основі молібдену на основі графену, що містять молібденкаталізатори, каталізатори фотокаталізованого епоксидування та деякі

інші системи. Розглянуто ефекти різних розчинників і окиснювачів, а також узагальнено механізми епоксидування. Викладено проблеми та перспективи подальшого покращення каталітичних характеристик під час епоксидування алкенів [1].

У цих роботах описано синтез комплексів молібдену, іммобілізованих на носії з кремнезему, та їх ефективність у реакції епоксидування циклогексену з використанням трет-бутилгідропероксиду як окиснювача. Методи визначення характеристик продемонстрували, що природа введених видів молібдену помітно залежить від використовуюваного розчинника. Ці каталізатори демонструють хорошу продуктивність, хоча тривалі експерименти показали їх дезактивацію. Каталізатори епоксидування циклогексену на основі пористих ароматичних каркасів також демонструють хороші результати [2, 3].

Ще в одній роботі матеріали SBA-15 були функціоналізовані за допомогою постсинтетичної методології з основами молібдену Шиффа

для забезпечення каталітичної активності в реакціях епоксидування. Це дослідження містить детальну характеристику процесу побудови іммобілізованих комплексів молібден-основа Шиффа, а також використання отриманих матеріалів у окисненні 1-октену в присутності органічних гідропероксидів. Ці матеріали показали високу внутрішню каталітичну активність під час епоксидування 1-октену органічними гідропероксидами за різноманітних умов, хоча як розчинник реакції, так і природа органічного гідропероксиду істотно впливали на каталітичну активність цих гетерогенних речовин. Тоді як неполярні розчинники забезпечували хороший вихід епоксиду з високою ефективністю використання окиснювача, полярні розчинники пригнічували каталітичну активність нанесених основ Мо-Шиффа. Ці результати пояснили конкуренцією з розчинником, коли він полярний, за зв'язування з металевими центрами, що дає змогу уникнути утворення циклу гідропероксо-метал та епоксидування олефіну. Описані тут каталізatori демонструють хорошу придатність до повторного використання з низьким розпадом каталітичної активності після першого повторного використання [4].

Досліджено іммобілізацію комплексів на основі молібдену на дендримерно-функціональованому оксиді графену та їх каталітичну активність для епоксидування алкенів. Каталізatori демонструють відмінний результат під час епоксидування алкенів з високою конверсією, кращою селективністю та хорошою рециркуляцією [5].

Аактивоване вугілля порівняно з МСМ-41 демонструє переваги для іммобілізації дитіокарбаматного комплексу молібдену як гетерогенного каталізатора епоксидування. Два гетерогенні каталізatori були розроблені ковалентним закріпленням молібден-дитіокарбаматного комплексу на мезопористому кремнеземі (МСМ-41) та активованому вугіллі (АС). Ці гетерогенні каталізatori використано для епоксидування олефінів з *трет*-бутилгідропероксидом (ТВНР) як окиснювачем, вони продемонстрували високу ефективність і легке відновлення. Ці каталізatori можна повторно використовувати п'ять разів без видимої втрати їхніх каталітичних характеристик. Також обговорено вплив природи носіїв МСМ-41 та АС на каталітичну активність на основі їх гідрофобного та гідрофільного характеру [6].

Розглянуто селективне епоксидування циклогексену молекулярним киснем на каталізatori з нанопористого Au, інтегрованого з наночастинками MoO_3 . Ці синтезовані каталізatori $\text{MoO}_3/\text{pr-Au}$ показали високу селективність 58–73 % для виробництва оксиду циклогексену із конверсією 4–11 % циклогексену з використанням молекулярного кисню як окиснювача. Порівняно з $\text{MoO}_3/\text{pr-Au}$, селективність виробництва оксиду циклогексену на чистому каталізatori pr-Au становить лише 6 % за тих самих каталітичних умов [7].

Якщо епоксидування октену-1, *b*-етилаліл-*a*-етилакрилату в присутності неактивованих форм цих каталізatori вивчено достатньо детально [8–11], то стадію активації практично не вивчали. Тому доцільно дослідити процес активації детальніше, а саме каталітичну активність Mo_2V у реакції взаємодії *b*-етилаліл-*a*-етилакрилату з *трет*-бутилгідропероксидом.

Метою дослідження є вивчення каталітичної активності Mo_2V у реакції взаємодії *b*-етилаліл-*a*-етилакрилату з *трет*-бутилгідропероксидом.

Матеріали та методи досліджень

Дослідження здійснено на основі процесу гідропероксидного епоксидування *b*-етилаліл-*a*-етилакрилату в присутності Mo_2V .

В роботі використано: *b*-етилаліл-*a*-етилакрилат, одержаний за реакцією Тіщенко із *a*-етилакролеїну в присутності ізопропілату алюмінію як каталізатора. Чистоту продукту перевіряли хроматографічно. ГПТБ отримували взаємодією пероксиду водню з *трет*-бутанолом у присутності сірчаної кислоти [12]. Гідропероксид використовували свіжоперегнаним з чистотою більше ніж 99,5 %, визначеною йодометрично. Інертним розчинником слугував толуол. Використано борид молібдену складу Mo_2V , марки “ч” з питомою поверхнею 220 м²/кг, визначеною методом десорбції азоту.

Методики одержання і очищення інших реагентів, проведення експерименту, аналізу реакційної суміші й опрацювання кінетичних кривих детально описано в роботах [13, 14].

Реакцію вивчали за температури 383 К.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 наведено типову кінетичну криву витрати ГПТБ під час епоксидування ЕАЕА у присутності Mo_2V . Видно, що крива має S-подібний вигляд, характерний для автокаталітичних реакцій. Таке збільшення швидкості реакції в часі у присутності гетерогенного каталізатора можна пояснити кількома причинами: а) дрібнодисперсний каталізатор на повітрі може набувати вигляду агрегатів з великою кількістю первинних частинок, які в рідкому середовищі, під впливом розчинника, можуть руйнуватися, що призведе до збільшення ефективної площі поверхні гетерогенного контакту, а отже, і збільшення швидкості реакції; б) гетерогенний каталізатор частково розчиняється у реакційному середовищі, а гомогенна форма розчиненого каталізатора активна в реакції епоксидування, тому нагромадження гомогенної форми каталізатора у реакційному середовищі сприятиме збільшенню швидкості реакції в часі; в) під дією реагентів у часі відбувається модифікація поверхні каталізатора, зростає його активність і, відповідно, швидкість реакції; г) продукти реакції – трет-бутиловий спирт і епоксид активують процес і збільшення їх концентрації у часі приводить до зростання швидкості.

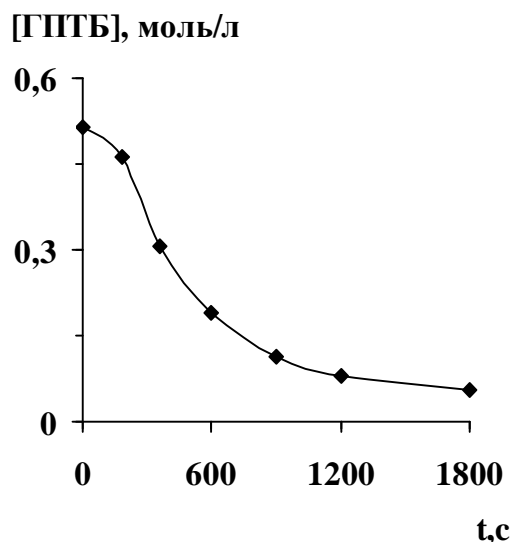


Рис. 1. Типова кінетична крива витрати гідропероксиду трет-бутилу під час епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом трет-бутилу в присутності Mo_2V .
 $[Kt]_0 = 0,3 \text{ м}^2/\text{л}$, $[ГПТБ]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$,
 $[ЕАЕА]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$, $T = 383 \text{ К}$

Якщо наявність періоду автоприскорення зумовлена першою причиною, то витримування каталізатора із перемішуванням у розчиннику (толуен) або у суміші розчинника і реагентів (олефін або гідропероксид) повинно приводити до редиспергування вихідного каталізатора, а отже, усувати або суттєво зменшувати період індукції. Експериментальні дані свідчать, що попереднє витримування каталізатора у розчиннику або його сумішах з окремими реагентами не впливає на період індукції. Отже, збільшення швидкості реакції, що спостерігається, не пов'язане з процесом редиспергування дрібнодисперсного каталізатора.

Якщо збільшення швидкості процесу епоксидування в початковий момент реакції пов'язане з накопиченням гомогенної фази, тоді після відділення гетерогенної фази через певний час (час, за який досягається максимальна швидкість процесу, якщо $[Kt]_0 = 0,3 \text{ м}^2/\text{л}$, $[ГПТБ]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[ЕАЕА]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$, $T = 383 \text{ К}$, дорівнює 6 хв) гідропероксид повинен витратитися зі швидкістю, співрозмірною зі швидкістю процесу в присутності твердої фази. Однак після відділення гетерогенної фази з реакційної маси гідропероксид практично не витрачається (рис. 2, крива 3).

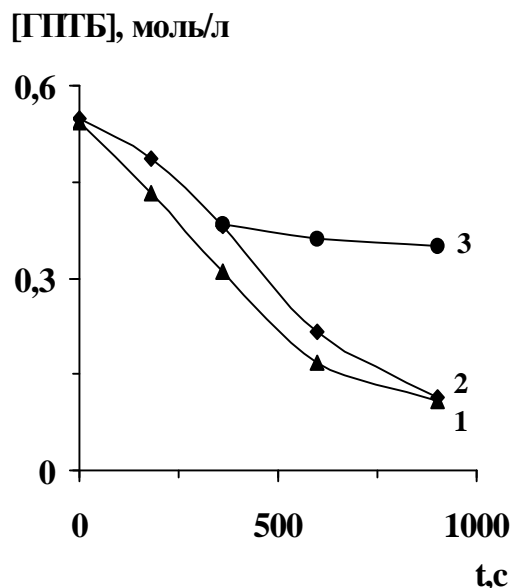


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування ЕАЕА у присутності модифікованого (1) і вихідного каталізатора Mo_2V (2) та у присутності гомогенної фази вихідного каталізатора (3). $[Kt]_0 = 0,3 \text{ м}^2/\text{л}$,
 $[ГПТБ]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[ЕАЕА]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$, $T = 383 \text{ К}$

Якщо відділений через 6 хв гетерогенний катализатор використати в реакції з новою порцією вихідних реагентів, то процес відбуватиметься фактично без індукційного періоду (рис. 2, крива 1), зі швидкістю, практично співрозмірною зі швидкістю процесу на невідфільтрованому катализаторі після індукційного періоду.

Наведені дані свідчать, що наявність індукційного періоду на початку реакції не пов'язана з накопиченням активної гомогенної фази катализатора, а пояснюється, найімовірніше, процесом модифікації поверхні катализатора.

Якщо в модифікації поверхні катализатора бере участь один із реагентів, то витримування катализатора певний час із цим реагентом перед додаванням другого повинно приводити до зникнення або істотного зменшення індукційного періоду. Однак попереднє витримування катализатора за температури реакції протягом 6 хв, як окремо з гідропероксидом третбутилу, так і окремо з етилалілетилакрилатом, не приводить, після введення в реакційну суміш другого реагенту, до усунення чи суттєвого зменшення "індукційного періоду". Це свідчить, що модифікація катализатора, якщо вона відбувається, здійснюється лише за сумісної дії гідропероксиду трет-бутилу й етилалілетилакрилату, або ж автокатализ викликають продукти реакції. Однак той факт, що катализатор, виділений із реакційної суміші після закінчення реакції та використаний у реакції повторно, з новою порцією вихідних реагентів, проявляє практично таку саму активність, як і катализатор після періоду індукції (рис. 3, крива 1), свідчить на користь гіпотези про модифікацію поверхні катализатора. Ці результати також вказують, що прискорення реакції в часі не пов'язане з автокатализом процесу продуктами реакції. У випадку автокаталізу індукційний період повинен бути однаковим у випадку як свіжого, так і повторно використаного катализатора.

Отже, можна зробити висновок, що процес епоксидування починається із активації поверхні катализатора і подальший перебіг реакції відбувається на поверхні активованого катализатора. Це підтверджують також закономірності зміни кон-

центрації гідропероксиду в часі у координатах $\ln[\text{ГПТБ}] = f(t)$ (рис. 4).

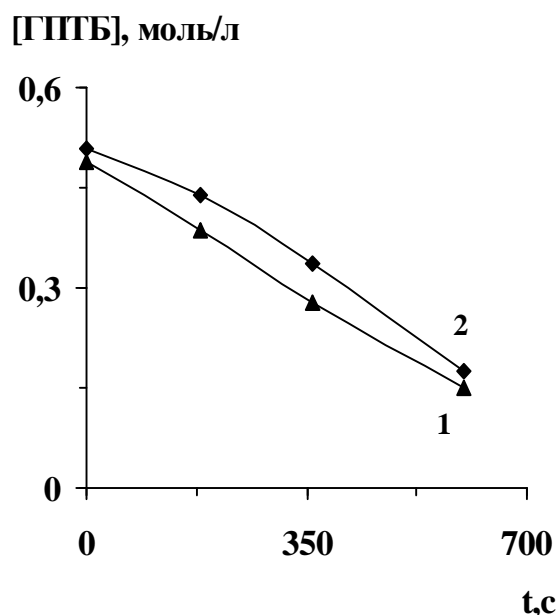


Рис. 3. Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності вихідної гетерогенної форми катализатора (2) та катализатора, використаного повторно після закінчення реакції (1). $[K_m]_0 = 0,3 \text{ м}^2/\text{л}$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$, $T = 383 \text{ К}$

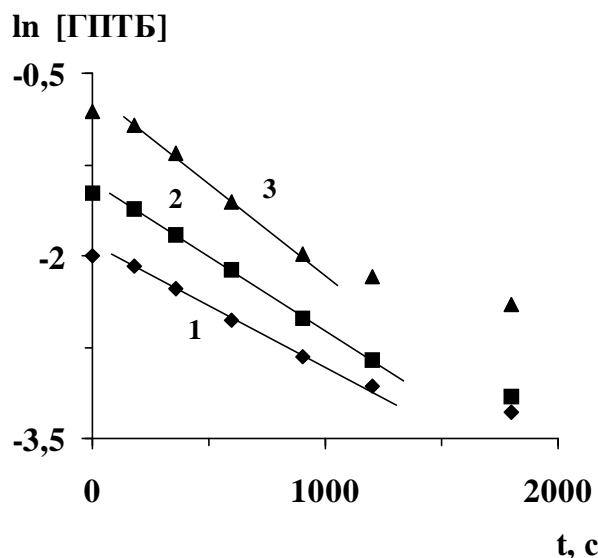


Рис. 4. Залежність логарифма поточної концентрації гідропероксиду трет-бутилу від часу реакції за початкової концентрації гідропероксиду моль/л: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,4. $[K_m]_0 = 0,3 \text{ м}^2/\text{л}$, $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$, $T = 383 \text{ К}$

Одержані залежності $\ln [\text{ГПТБ}]$ від часу умовно можна поділити на три ділянки.

Перша ділянка кривої характеризує початковий період збільшення швидкості реакції витрачання ГПТБ, який передбачає активацію каталізатора і, частково, паралельний процес епоксидування.

Друга ділянка залежності логарифма поточної концентрації гідропероксиду трет-бутилу від часу реакції фактично лінійна, задовільно описується рівнянням першого порядку і характеризує епоксидування на активованому каталізаторі. За цей період, залежно від умов реакції, досягається конверсія гідропероксиду 60–90 % і селективність утворення епоксиду, розрахована на прореагований гідропероксид, становить 80–95 %, тоді як на першому етапі конверсія ГПТБ становить 10–30 %, а селективність утворення епоксиду не перевищує 40–50 %.

На третій ділянці знову спостерігається відхилення функції $\ln[ГПТБ] = f(t)$ від лінійності, що свідчить про гальмування реакції, яке може бути пов'язане з інгібуванням процесу епоксидування продуктами реакції.

Враховуючи, що друга ділянка залежності $\ln [ГПТБ] = f(t)$ є лінійною, тангенс кута нахилу цієї прямої можна вважати ефективною константою реакції псевдопершого порядку за ГПТБ (k_{ef}). Цей параметр можна використовувати для попередньої оцінки активності каталізатора і преребігу реакції.

На рис. 5 наведено залежності логарифма ефективних констант швидкості реакції епоксидування від оберненої температури за різних кількостей каталізатора в реакційній системі.

Виведені із цих залежностей аналітичні вирази для ефективної константи швидкості реакції за різного вмісту каталізатора в системі мають вигляд:

$$\text{якщо } [КТ]_0 = 0,03 \text{ м}^2/\text{л}, \\ k_{ef} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^8 \exp[-(85 \pm 8) \cdot 10^3 / RT].$$

$$\text{якщо } [КТ]_0 = 0,15 \text{ м}^2/\text{л}, \\ k_{ef} = (7,3 \pm 0,7) \times 10^5 \exp[-(65 \pm 7) \cdot 10^3 / RT].$$

$$\text{якщо } [КТ]_0 = 0,30 \text{ м}^2/\text{л}, \\ k_{ef} = (4,3 \pm 0,4) \times 10^5 \exp[-(61 \pm 8) \cdot 10^3 / RT].$$

Видно, що зі зменшенням кількості каталізатора енергія активації збільшується.

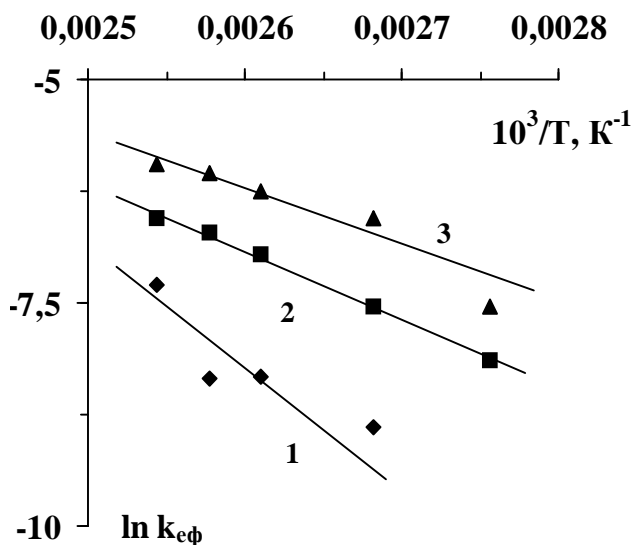


Рис. 5. Залежність $\ln k_{ef}$ від $1/T$ реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ за концентрацій каталізатора, $\text{м}^2/\text{л}$: 1 - 0,03; 2 - 0,15; 3 - 0,3 $[ГПТБ]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[ЕАЕА]_0 = 2,2 \text{ моль/л}$

Якщо враховувати, що за такої кількості каталізатора селективність нижча (61 %), ніж у разі вищого його вмісту (83–84 %), і що енергія активації процесу некаталітичного розкладу ГПТБ перевищує потрібну для процесу епоксидування, то більше значення енергії активації, визначене за температурними залежностями ефективних констант швидкостей за менших кількостей каталізатора, може бути пов'язане із більшим внеском процесу некаталітичного розкладу ГПТБ у загальне витрачання ГПТБ. Про це може свідчити і зниження передекспонентного множника. Це вказує на те, що зі зростанням температури селективність утворення епоксиду в розрахунку на витрачений ГПТБ знижуватиметься і процес епоксидування доцільно вести за якомога нижчих температур із вищим вмістом каталізатора.

Подальшими дослідженнями встановлено, що під час епоксидування етилалілетилакрилату ГПТБ у присутності Mo_2V відбувається зміна активності каталізатора, яка має ознаки топомічних реакцій і пов'язана, ймовірно, із формуванням на його поверхні під дією гідропероксиду та етилалілетилакрилату нової активної фази.

Ступінь активації поверхні каталізатора (а) розраховували за даними зміни швидкості

реакції у часі, оскільки швидкість реакції змінюється як за рахунок зміни активності каталізатора, так і унаслідок зміни поточної концентрації гідропероксиду. Якщо за максимальної швидкості реакції досягається ступінь активування каталізатора, близький до одиниці, а початкова швидкість утворення епоксиду близька до нуля, то зміну ступеня активування

каталізатора у часі можна оцінити зі співвідношення:

$$\alpha_\tau = \frac{\frac{\partial w_\tau^e}{\partial [\text{ТБГП}]_\tau} \ddot{\alpha}}{\frac{\partial w_\tau^e}{\partial [\text{ТБГП}]_{\tau_{\max}}} \ddot{\alpha}}, \quad (1)$$

де $\frac{\partial w_\tau^e}{\partial [\text{ТБГП}]_\tau} \ddot{\alpha}$ і $\frac{\partial w_\tau^e}{\partial [\text{ТБГП}]_{\tau_{\max}}} \ddot{\alpha}$, відповідно, поточні та максимальні приведені швидкості утворення епоксиду.

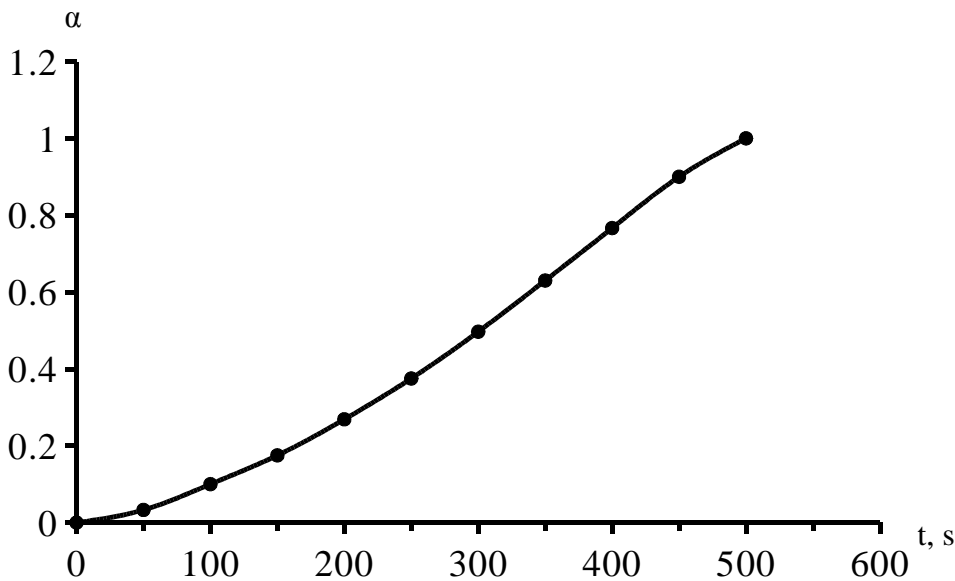


Рис. 6. Зміна в часі ступеня активації каталізатора Mo_2V . $[\text{ТВНР}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{Кт}]_0 = 0,3$ м²/л, $T = 383$ К

Функція $\alpha = f(t)$ має s-подібний вигляд (рис. 6), характерний для топохімічних процесів. Для їх кількісного опису використано рівняння Аврамі – Єрофеева [15–17]:

$$\alpha = 1 - e^{-k_t t^n}, \quad (2)$$

де k_t і n – топохімічні константи процесу.

Значення топохімічних констант k_t і n визначали графоаналітичним методом на підставі лінійної залежності

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k_t + n \ln t, \quad (3)$$

яка повинна спостерігатися, якщо активування каталізатора можна описати залежністю (2).

Із рис. 7 видно, що процес активування описують дві лінійні ділянки, які характеризуються різними значеннями топохімічних констант. Якщо на першій ділянці значення топохімічної константи $n_1 < 2$ і відповідно становить

$n_1 = 1,62$, а $k_{t1} = 5,83 \cdot 10^{-5}$, то на другій ділянці $n_2 > 2$ і дорівнює 2,6, а $k_{t2} = 2,42 \cdot 10^{-7}$.

Зауважимо, що основний процес активування каталізатора реалізується, напевно, на другій ділянці та характеризується топохімічними константами n_2 і k_{t2} . Про це свідчать значення як ступеня активування каталізатора, який на першій ділянці не перевищує 30 %, так і низькі конверсія гідропероксиду (~23 %) та селективність утворення епоксиду (~8 %). Напевно, перша ділянка відповідає переважно за стадію зародкоутворення і триває в умовах цього експерименту ~270 с. На другій ділянці ступінь активування каталізатора змінюється у межах 0,3–0,95; конверсія гідропероксиду в межах 20–95 % і селективність утворення епоксиду 10–95 %. Напевно, в цей період і відбувається утворення нової активнішої форми каталізатора.

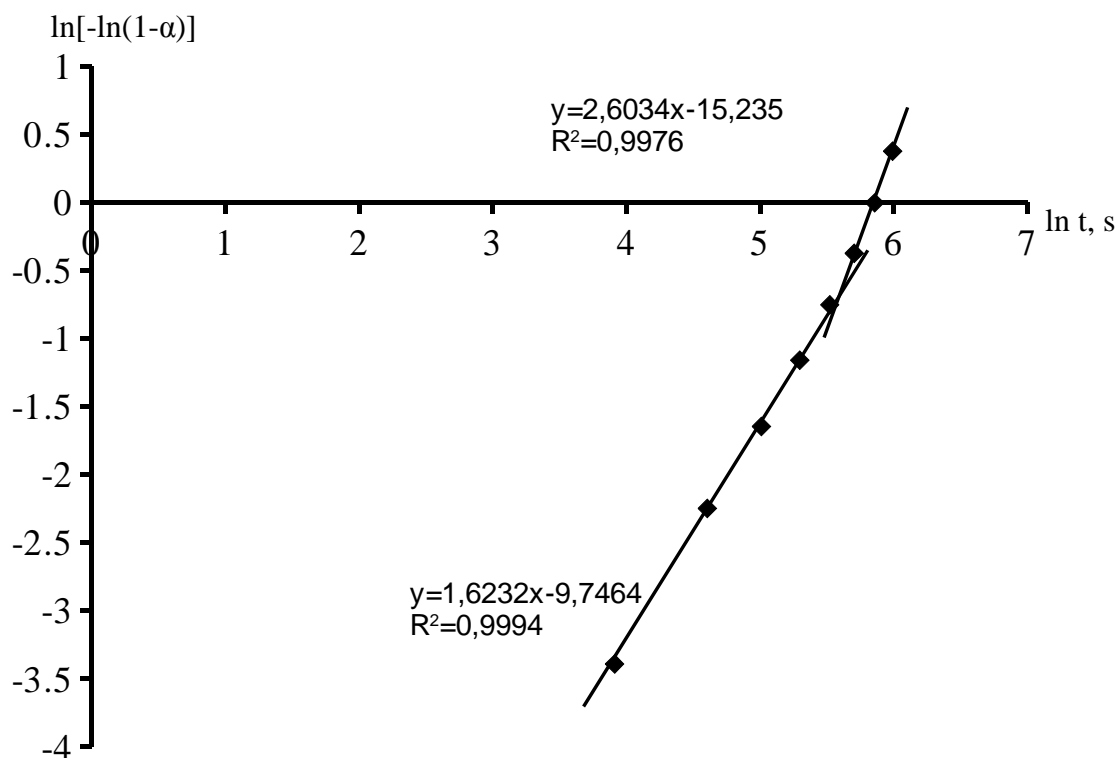


Рис. 7. Графічний розв'язок рівняння Аврамі – Єрофєєва: $[\text{TBHP}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{EAEA}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{Km}]_0 = 0,3$ м²/л, $T = 383$ К

Висновки

Отже, активування каталізатора Mo_2V пов'язане із модифікацією його поверхні під дією реакційного середовища. Цей процес містить, щонайменше, дві основні стадії – стадію зародкоутворення і стадію формування активнішої та селективної фази каталізатора, яка підпорядкована закономірностям топохімічних реакцій і описується топохімічним рівнянням Аврамі – Єрофєєва. Селективність утворення епоксиду на неактивованому каталізаторі близька до нуля. Селективність утворення епоксиду на активованому каталізаторі достатньо висока – у межах 95–98 %.

References

1. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes. January 2019 *Catalysts*, 9(1):3. DOI: 10.3390/catal9010031.
2. Catalytic Epoxidation of Cyclohexene with Tert-butylhydroperoxide Using an Immobilized Catalyst. April 2015 *Topics in Catalysis*, 58(4–6):325–333. DOI: 10.1007/s11244-015-0373-1.
3. Cyclohexene Epoxidation Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks. September 2020 *Petroleum Chemistry*, 60(9):1087–1093. DOI:10.1134/S0965544120090169.
4. Mo(VI) Complexes Immobilized on SBA-15 as an Efficient Catalyst for 1-Octene Epoxidation. July 2017 *Catalysts*, 7(7). DOI: 10.3390/catal7070215.
5. Immobilization of molybdenum-based complexes on dendrimer-functionalized graphene oxide and their catalytic activity for the epoxidation of alkenes. July 2021. *Catalysis Communications*, 158:106341. DOI: 10.1016/j.catcom.2021.106341.
6. Superiority of Activated Carbon versus MCM-41 for the Immobilization of Molybdenum Dithiocarbamate Complex as Heterogeneous Epoxidation Catalyst. January 2017. *Chemistry Select*, 2(3):1163–1169. DOI: 10.1002/slct.201601781.
7. Selective Epoxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen on Catalyst of Nanoporous Au Integrated with MoO_3 Nanoparticles. October 2016. *Applied Catalysis A: General*, 529. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.10.010.
8. Nykypanchuk M. V., Komarenskaia Z. M., Chernyi M. O. *Kyn. y katalyz*, 2014, 55 (2), 221.
9. Nykypanchuk M. V., Komarenska Z. M., Chernii M. O. Zakonomirnosti aktyvuvannia katalizatora Mo_2V v reaktsii epoksyduvannia oktenu-1 tret-butylhidropoksydom. *Katalyz y neftekhymia*, 2008, No. 16, S. 91–94.
10. Nykypanchuk M. V., Komarenska Z. M., Chernii M. O. Modyfikuvannia poverkhni molibdenborydnoho katalizatora v protsesi okysnennia

oktenu-1 tret-butylhidroperoksydom. I Ukrainka konferentsiia "Reaktsii okysnennia. Nauka i tekhnolohii", 6–8 veresnia 2010 r. m. Rubizhne, S. 52–53.

11. Komarenska Z. M., Nykypanchuk M. V. Vplyv produktiv reaktsii i reaktantiv na pochatkovu shvydkist reaktsii vzaiemodii tret-butylhidroperoksydou z oktenom-1 u prysutnosti Mo₂V. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika" "Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia"*, 2009, No. 644, S. 43–47.

12. Milas N. A., Surgenor D. M. Studies in organic peroxides. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, Vol. 68, No. 2, pp. 205–208.

13. Komarenska Z., Oliynyk L., Makota O. Activation of Mo₂B Catalyst in the Epoxidation Reaction of

α-Ethylallyl Ethyl acrylate with tert-Butyl Hydroperoxide. *Chemistry and Chemical Technology*, 2023, Vol. 17, No. 1, pp. 18–23.

14. Komarenska Z. M., Oliynyk L. P., Makota O. I. Zakonomirnosti utvorennia epoksydu v period aktyvuvannia Mo₂B v reaktsii β-etylalil-α-etylakrylatu z tret-butylhidroperoksydom. *Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, 2022, Vol. 5, No. 2, pp. 1–4.

15. Komarenska Z. M. *Visnyk NU "Lvivska politekhnika"*, 2003, No. 488, S. 62.

16. Yudanov I. V. *Zhurn. strukt. khimii*. 2007, T. 48, No. 7, S. 117.

17. Protashchuk V. A. *Novi zakonomirnosti v topokhimi*. Znannia, 1974. S. 60.

Z. M. Komarenska, O. I. Makota, L. P. Oliynyk, Yu. Yakovenko

Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, General and Analytical chemistry

STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF Mo₂B IN THE REACTION OF β-ETHYL ALLYL-α-ETHYL ACRYLATE WITH tert-BUTYL HYDROPEROXIDE

Kinetic regularities of catalyst activation processes in the reaction of epoxidation of ethylallyl ethyl acrylate with tert-butyl hydroperoxide in the presence of Mo₂B were investigated. It is shown that the activation of the catalyst, which takes place at the beginning of the epoxidation process, mainly occurs under the simultaneous action of tert-butyl hydroperoxide and olefin. The ability to create complex with reactants and reaction products for the unactivated catalyst is significantly lower than for the activated one, and the formation of epoxide occurs practically only on the activated form of the catalyst. It is shown that the catalyst activation process can be described by the Avrami-Yerofeev topochemical equation and includes two successive stages – nucleation and formation of a new phase active in the epoxidation reaction.

Key words: oxidation; epoxidation; kinetic patterns; catalyst; β-ethylallyl-α-ethyl acrylate.