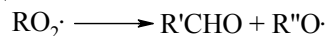
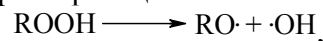


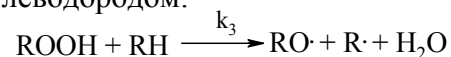
Наряду с основной реакцией продолжения цепи в некоторых случаях при жидкофазном окислении протекает также изомеризация пероксидных радикалов с разрывом связи $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ и образованием карбонильных соединений и алкоксильных радикалов:



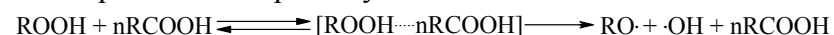
Вырожденное разветвление цепей. В развившемся процессе окисления образование радикалов осуществляется по реакции вырожденного разветвления цепей с участием гидропероксида. Гидропероксид распадается не только по мономолекулярной реакции



но и при бимолекулярном взаимодействии гидропероксида с исходным углеводородом:



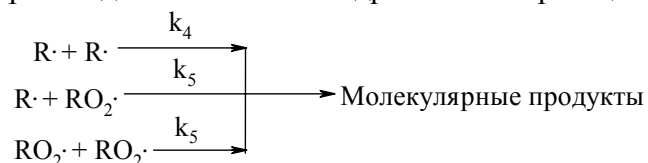
Механизм разветвления цепей на глубоких стадиях реакции сложнее, так как продукты окисления (спирты, кетоны, кислоты) принимают участие в образовании радикалов через стадию промежуточных комплексов:



Наряду с радикальным распадом гидропероксидов может протекать и молекулярный их распад (ROOH, молекулярные продукты окисления), приводя к торможению процесса.

Обрыв цепей в жидкофазном окислении. Гибель свободных радикалов может происходить при взаимодействии свободного радикала со стенкой реактора и при квадратичном обрыве.

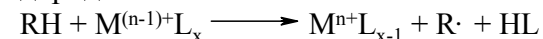
Вследствие высокой вязкости среды в жидкой фазе диффузия радикалов к стенке затруднена. В жидкофазных процессах происходит в основном квадратичный обрыв цепей:



Эти реакции протекают с энергией активации в 4-8 кДж/моль. Линейный обрыв цепи характерен для действия ингибиторов — фенолов, аминов и др.

Схема жидкофазного окисления в присутствии катализаторов значительно отличается от схем некаталитического окисления.

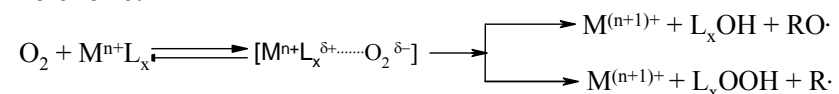
Инициирование цепей на начальной стадии окисления в присутствии соединений металлов переменной валентности (ML) может протекать при взаимодействии катализатора с углеводородом:



Лимитирующей стадией процесса является перенос

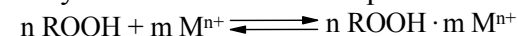
электрона, а не разрыв связи $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$.

В присутствии кислорода зарождение цепей протекает по схеме:

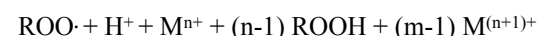
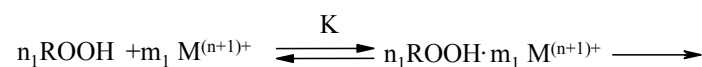
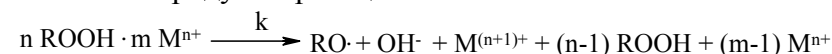


Весьма важную роль в реакции каталитического окисления играют гидропероксиды. Взаимодействие гидропероксида с металлом постоянной или переменной валентности может приводить или к ускорению (чаще всего), или к торможению окисления.

В большинстве случаев с ростом концентрации гидропероксида порядок реакции стремится к нулю, что объясняется промежуточным комплексообразованием:



Образующийся комплекс неустойчив и распадается на конечные продукты реакции:



Участие соединений металлов переменной валентности в реакциях продолжения и обрыва цепей можно пред-