

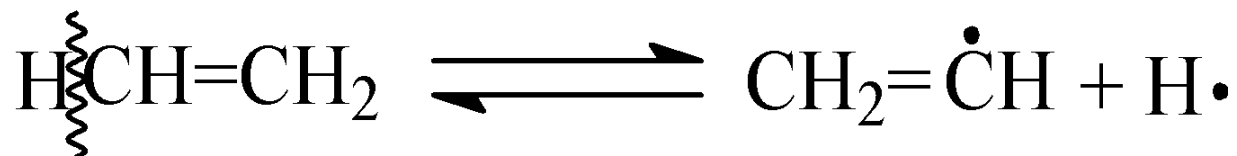
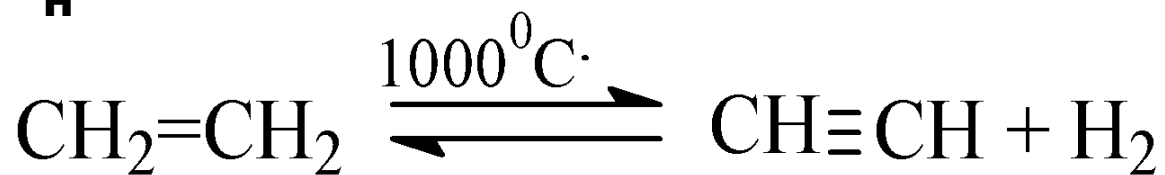
# Термические превращения алкенов

По сравнению с алканами алкены термически более стабильны

## Дегидрирование

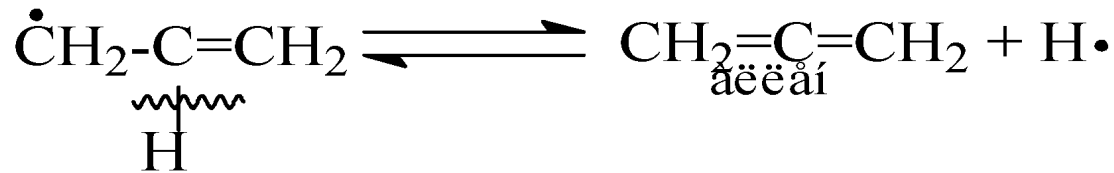
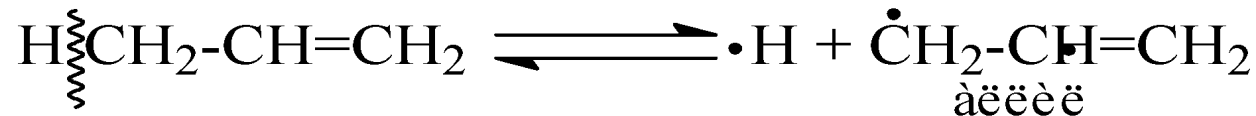
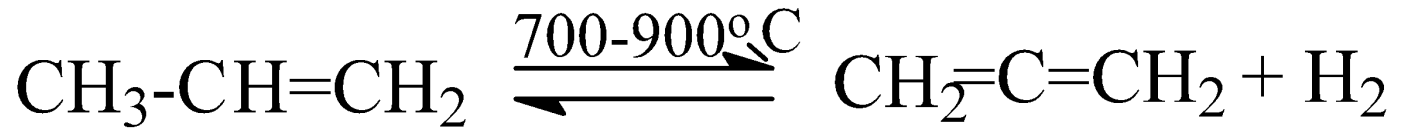
Этиле

н



## Пропиле

н



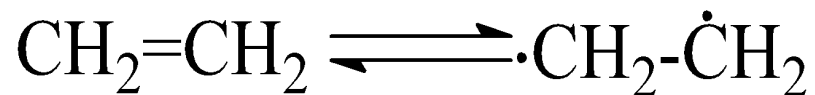
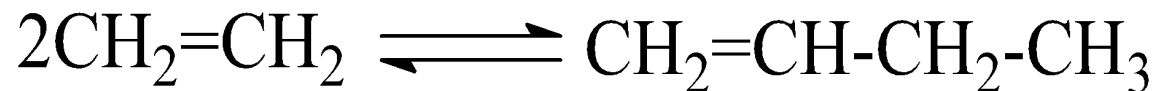
## Полимеризация

При атмосферном давлении полимеризация олефинов термодинамически возможна до 500°C

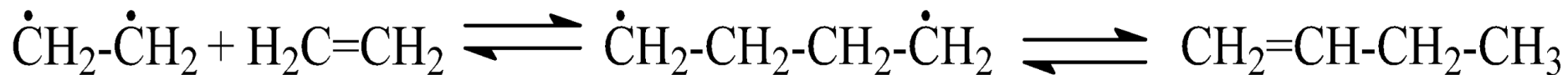
Под давлением полимеризация протекает при более высоких температурах



## Полимеризация

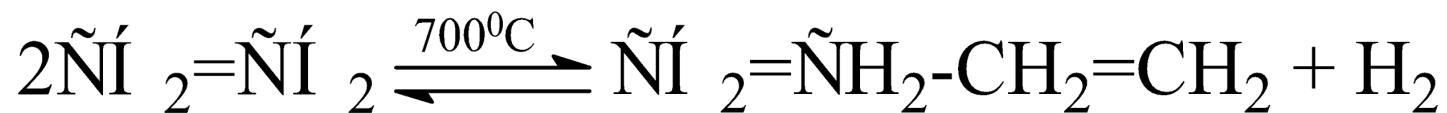


**Полимеризация протекает через стадию образования бирадикала, который затем взаимодействует с олефином**

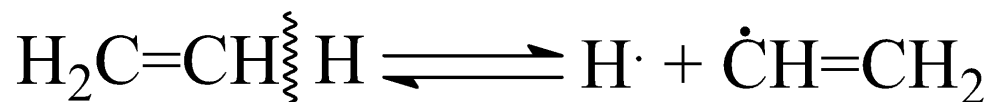


1,3-èçî ì áðèçàöèÿ

# Дегидроконденсация



Механизм:

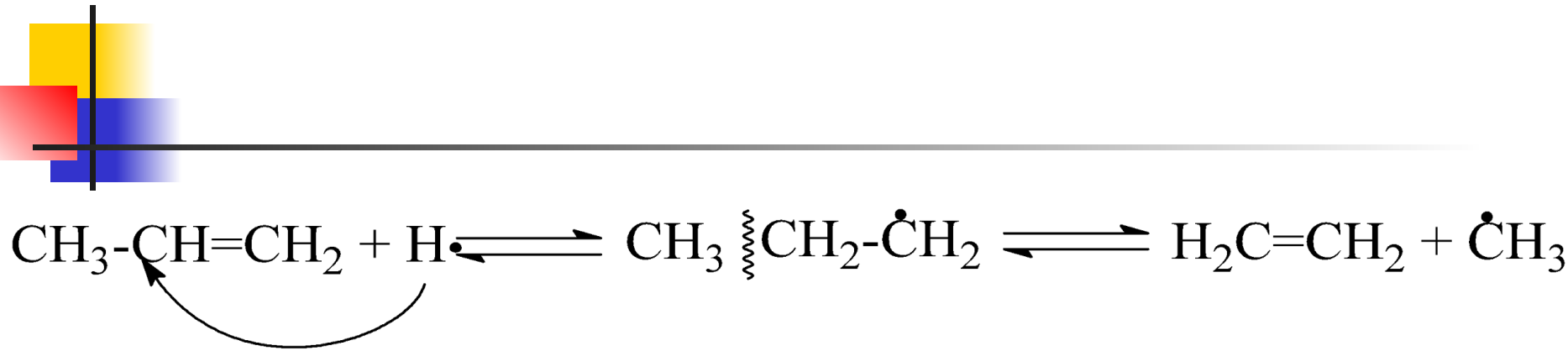


аби еë-äàäèèäè



## Пропилен

в стадии развития цепи может расщепляться с образованием **этилена**:



и далее по схеме превращения этилена

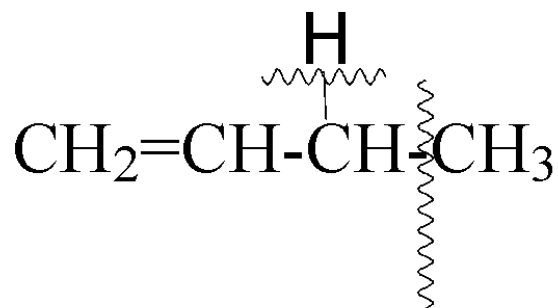
## Бутены и пентены

помимо реакций дегидрирования, полимеризации и дегидроконденсации

подвергаются крекингу с разрывом наиболее слабой  
 $\beta$ -связи C-C или  $\beta$ -связи C-H

по отношению к двойной связи

# Бутен-1



áî ëää 700î Ñ



äî 500î Ñ

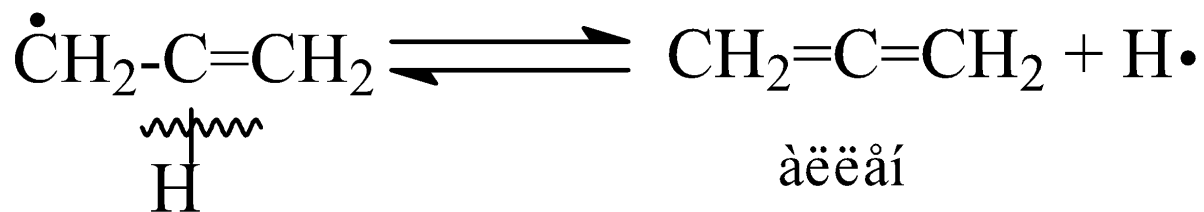
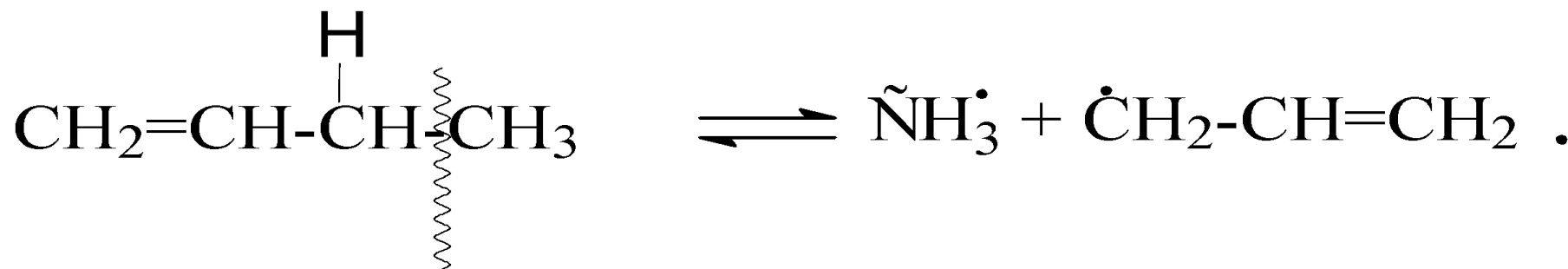


β-распад



## Зарождение цепи

разрыв наиболее слабой  $\beta$ -связи C-C

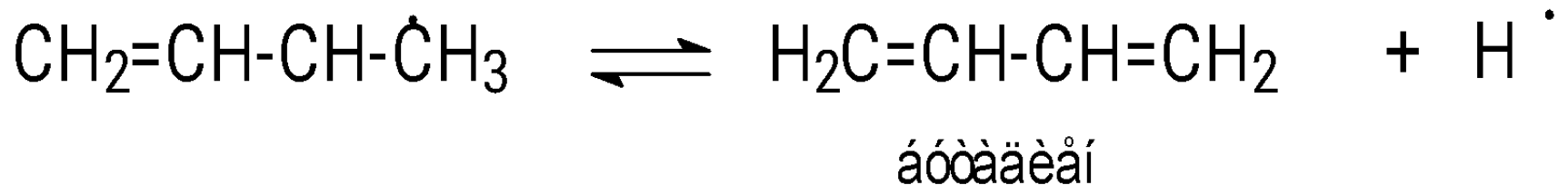
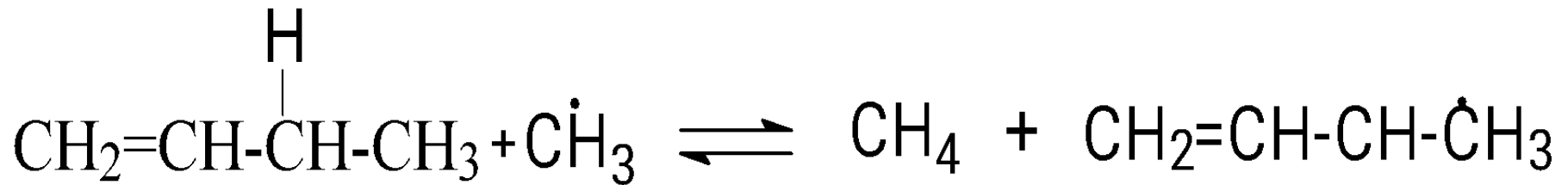


Пропенильный радикал дегидрируется с образованием аллена



А что происходит с метильным радикалом?

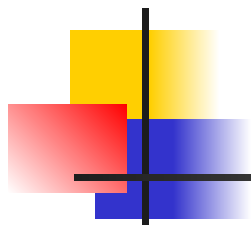
---





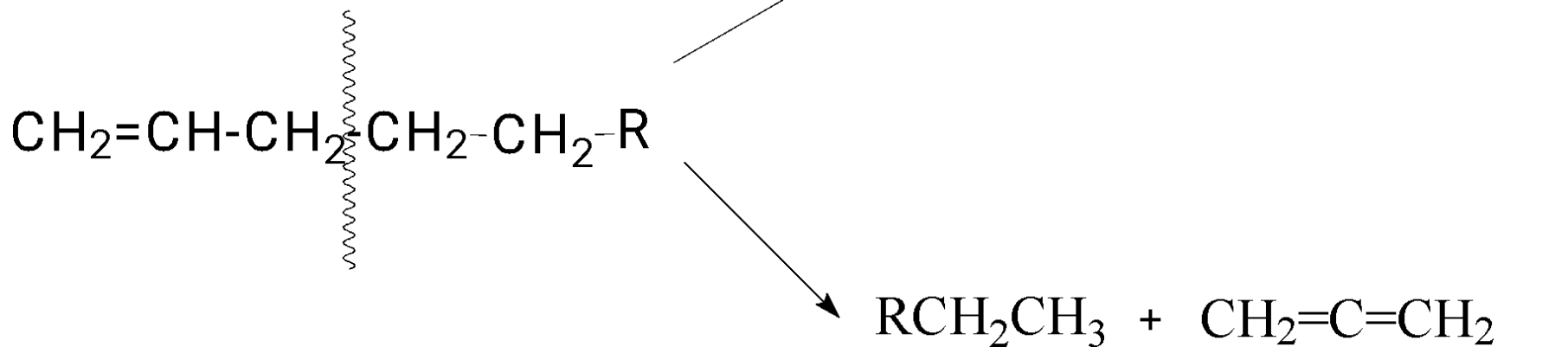
Высшие алкены при 400-450°C

в основном распадаются по  $\beta$ -связи С-С

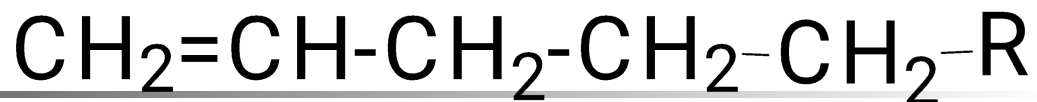


**Образуя олефины меньшей М.  
М.**

**либо алкан и диен**



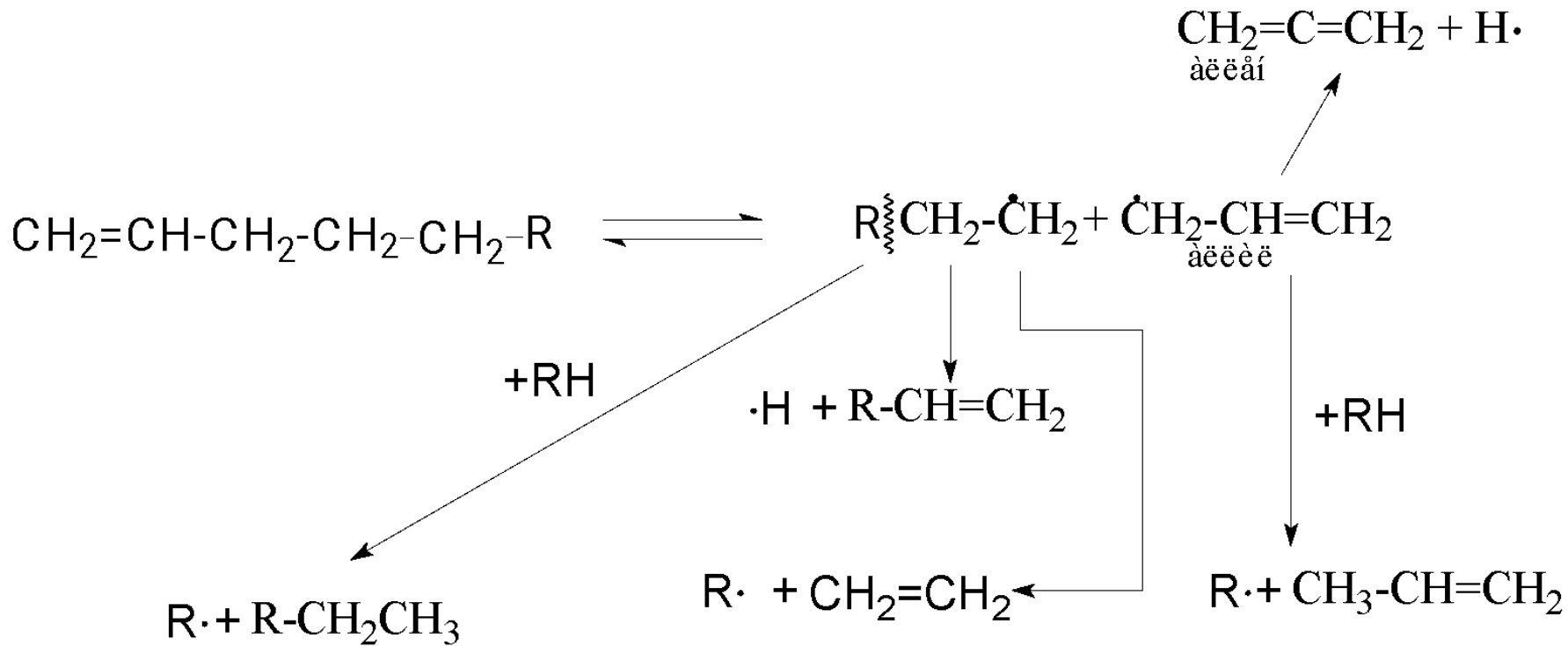
Энергии диссоциации связей:



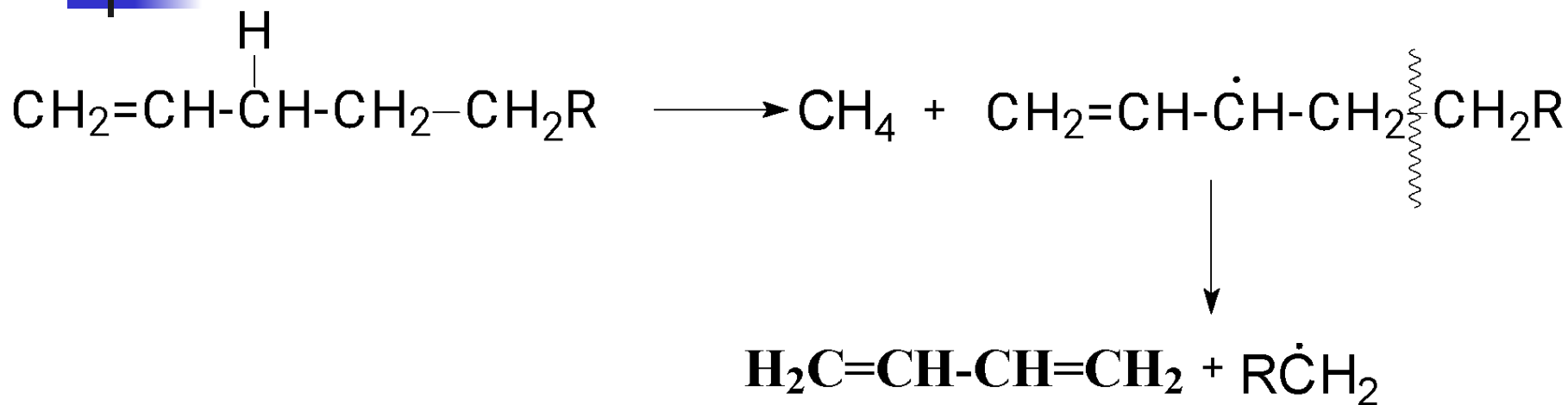
СВЯЗЬ	Е кДж/моль
$\beta$ - C-C наиболее слаб. связь	260
$\beta$ - C-H	370
$\alpha$ - C-C	373
$\alpha$ - C-H Аллильный ат. Н	323
=C-H	427

Энергии диссоциации связей определяют общую схему термического крекинга алкенов

# Общая схема термического крекинга алкенов

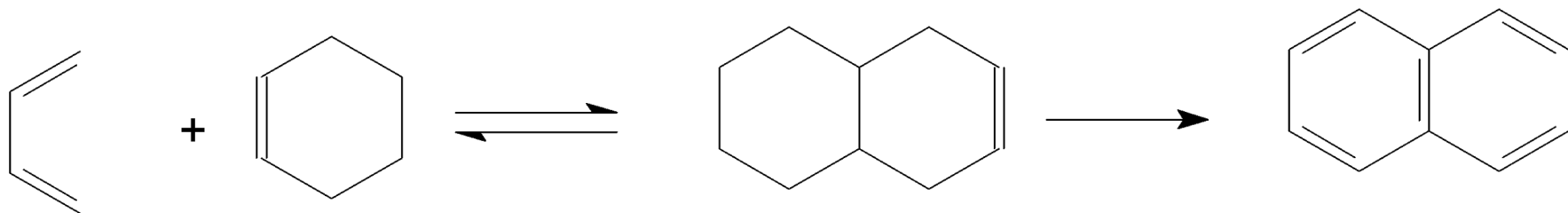
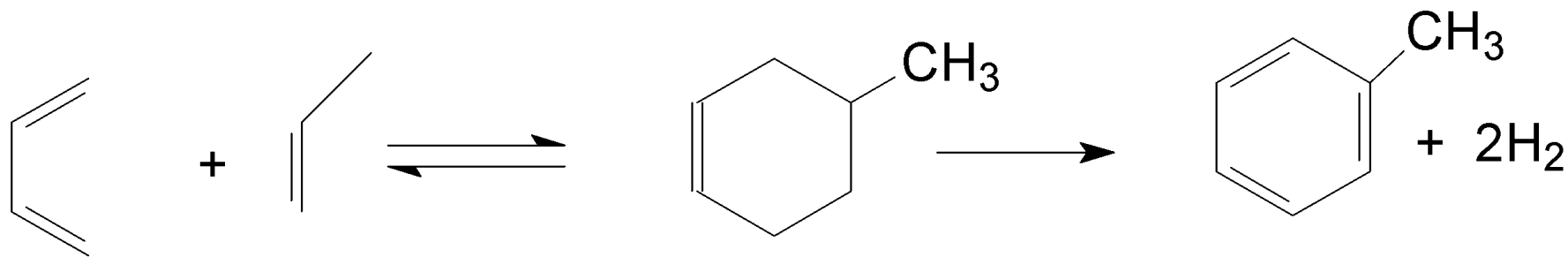
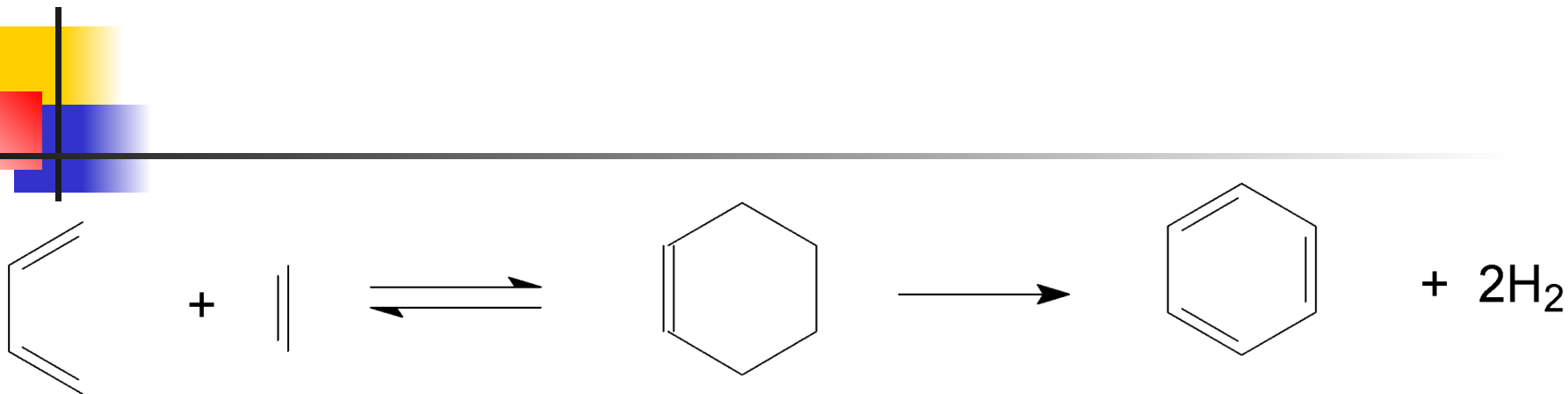


При взаимодействии свободных радикалов с молекулой олефина отщепляется аллильный атом водорода

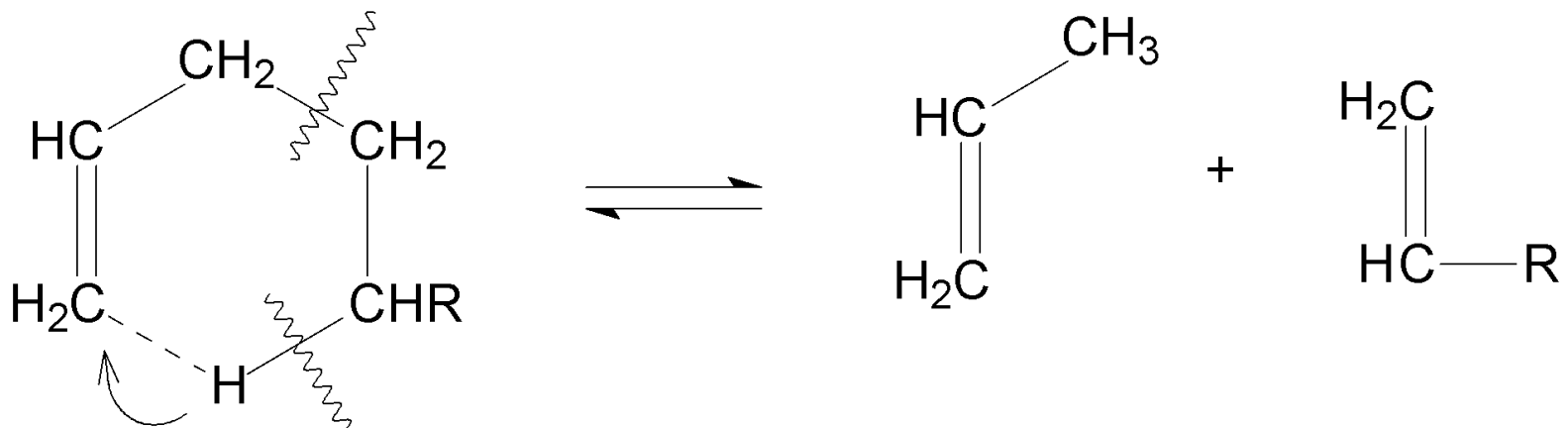


Образующиеся при распаде олефинов диены при температуре ниже 700°C (особенно под Р) могут вступать в реакцию диенового синтеза с образованием ароматических УВ.

# Реакция диенового



Некоторые исследователи предлагают молекулярный механизм термического крекинга альфа-алкенов через стадию 6-центрового переходного состояния





## Циклоолефин

Более устойчивы, чем алкены  
Например циклогексен до 600оС устойчив

---

## Диен

Более устойчивы, чем алкены  
Например они появляются в продуктах пиролиза при 600 -900оС  
Ниже 700оС участвуют в реакциях диенового синтеза

## Нафтен

Термически стабильнее **алканов**

Незамещенные нафтены: циклопентан, циклогексан расщепляются по следующим схемам:

# Нафтен

