

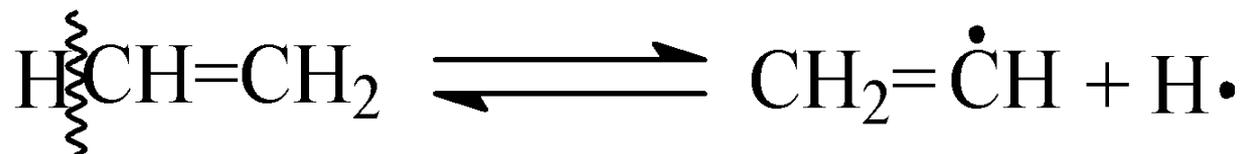
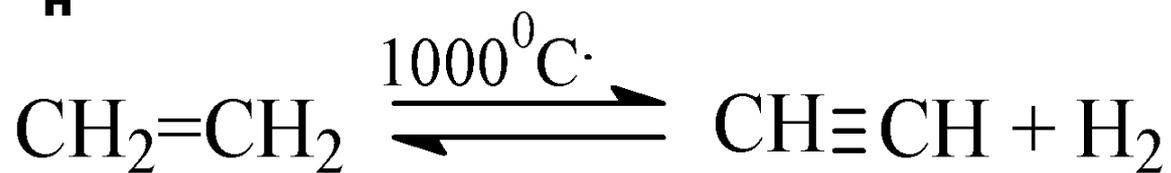
Термические превращения алкенов

По сравнению с алканами алкены термически более стабильны

Дегидрирование

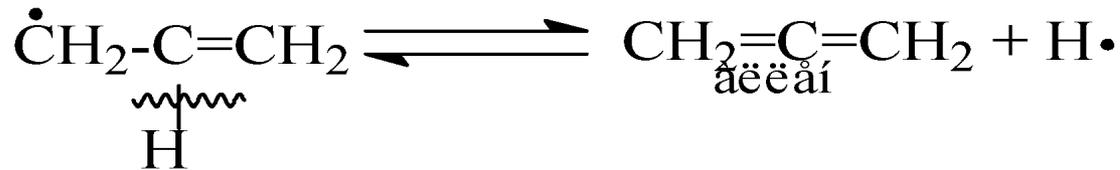
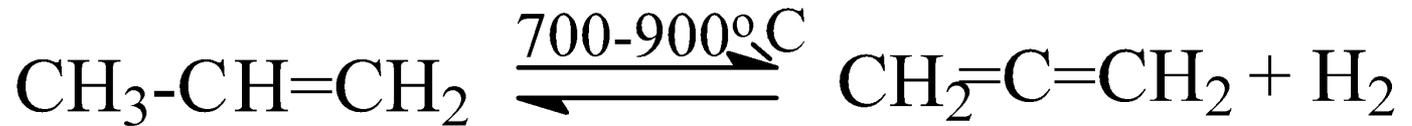
Этиле

н



Пропиле

н



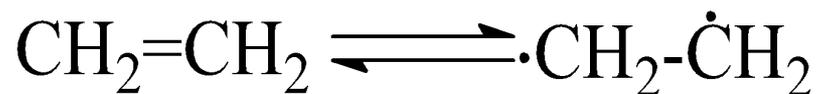
Полимеризация

При атмосферном давлении полимеризация олефинов термодинамически возможна до 500°C

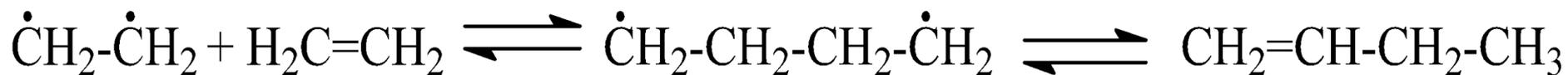
Под давлением полимеризация протекает при более высоких температурах



Полимеризация

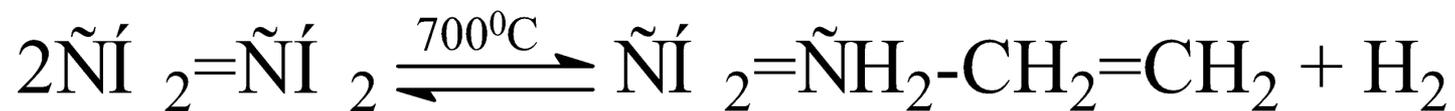


Полимеризация протекает через стадию образования бирадикала, который затем взаимодействует с олефином

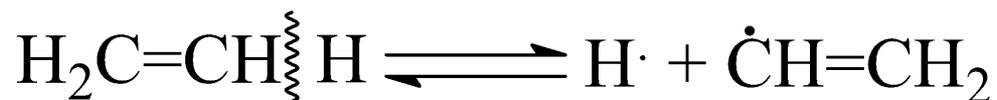


1,3-èçî ì áðèçàöèÿ

Дегидроконденсация



Механизм:

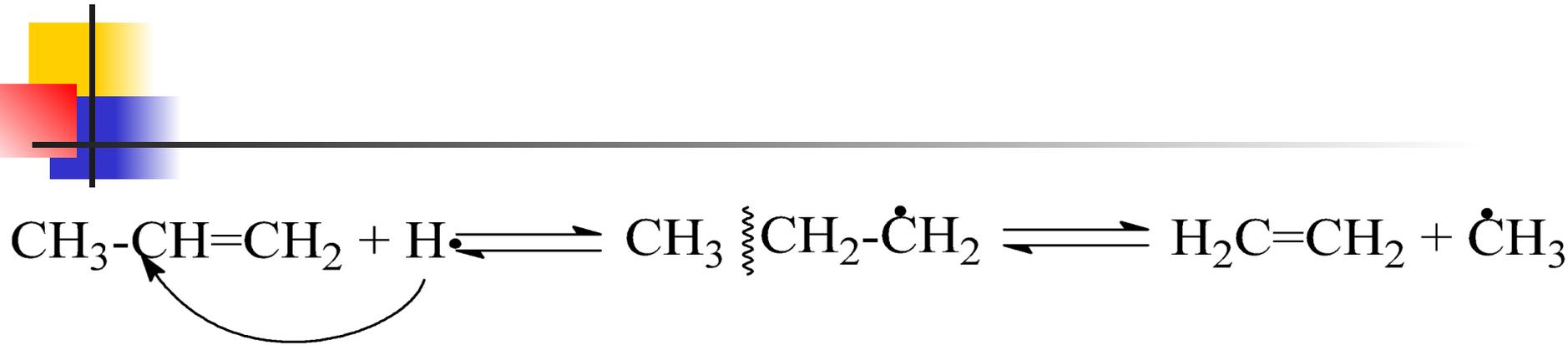


аби еë-äääèèäë



Пропилен

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



и далее по схеме превращения этилена

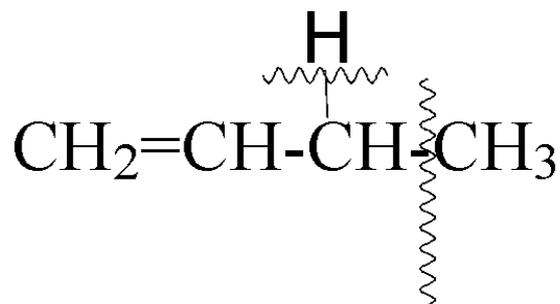
Бутены и пентены

помимо реакций дегидрирования, полимеризации и дегидроконденсации

подвергаются крекингу с разрывом наиболее слабой
 β -связи C-C или β -связи C-H

по отношению к двойной связи

Бутен-1



áî ëää 700î Ñ



äî 500î Ñ

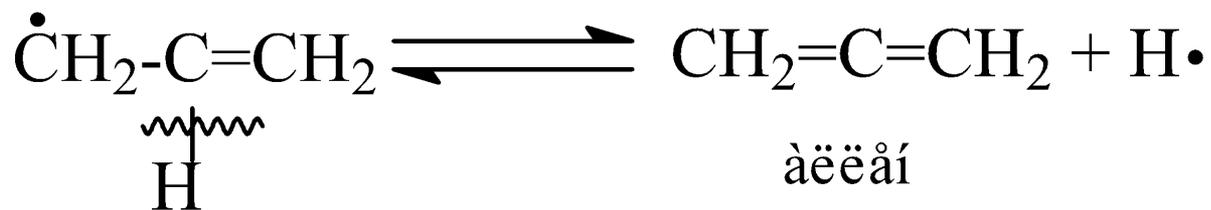
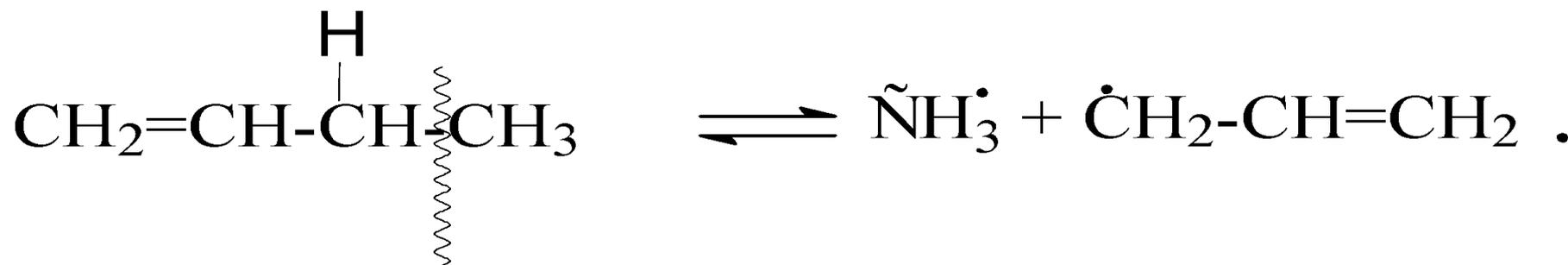


β-распад

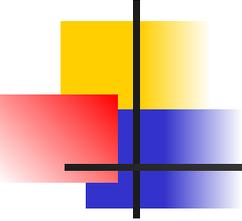


Зарождение цепи

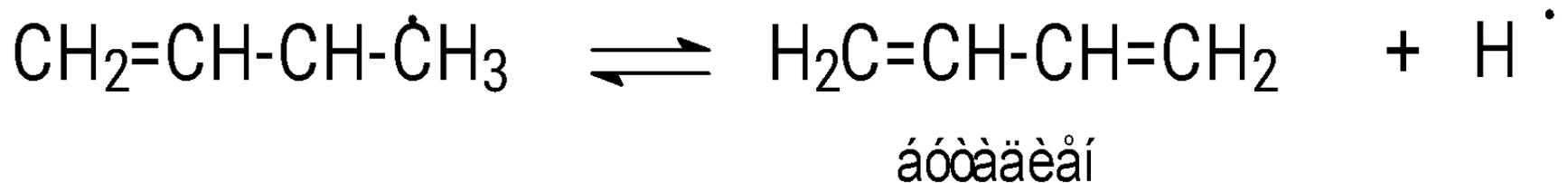
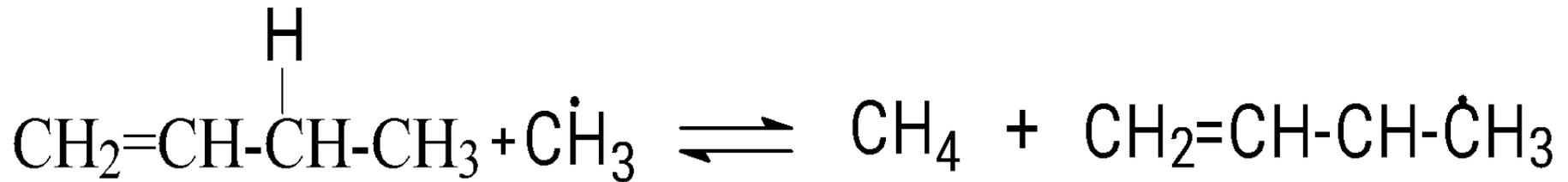
разрыв наиболее слабой β -связи C-C



Пропенильный радикал дегидрируется с образованием аллена

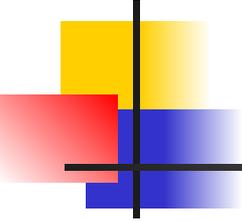


А что происходит с метильным радикалом?



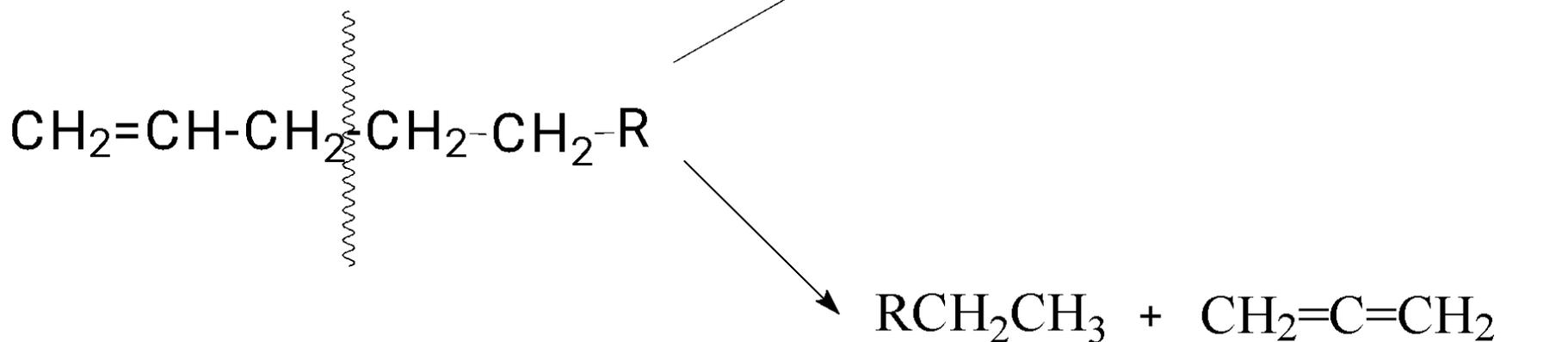
Высшие алкены при 400-450°C

в основном распадаются по β -связи С-С

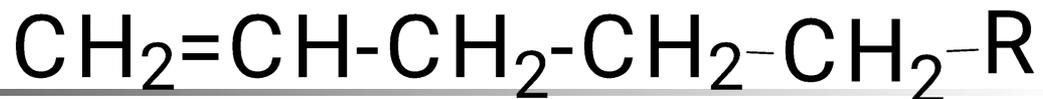


**Образуя олефины меньшей М.
М.**

либо алкан и диен



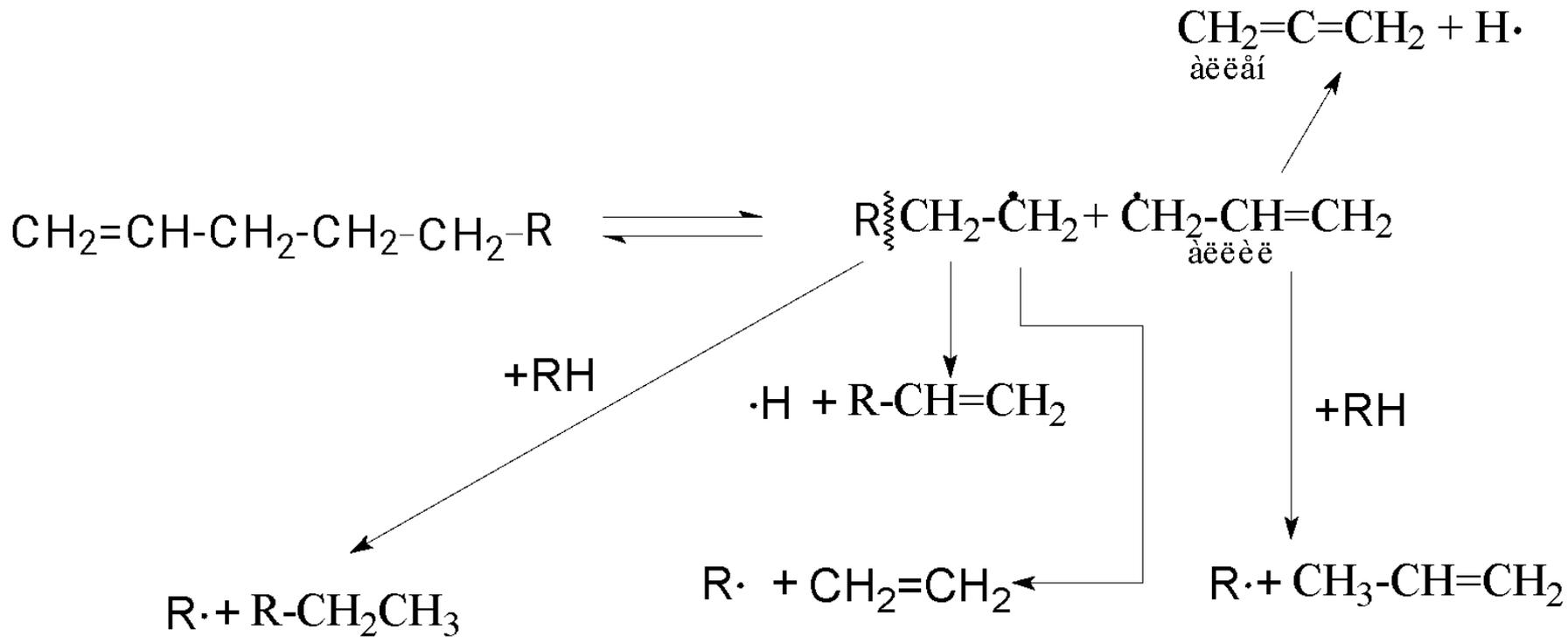
Энергии диссоциации связей:



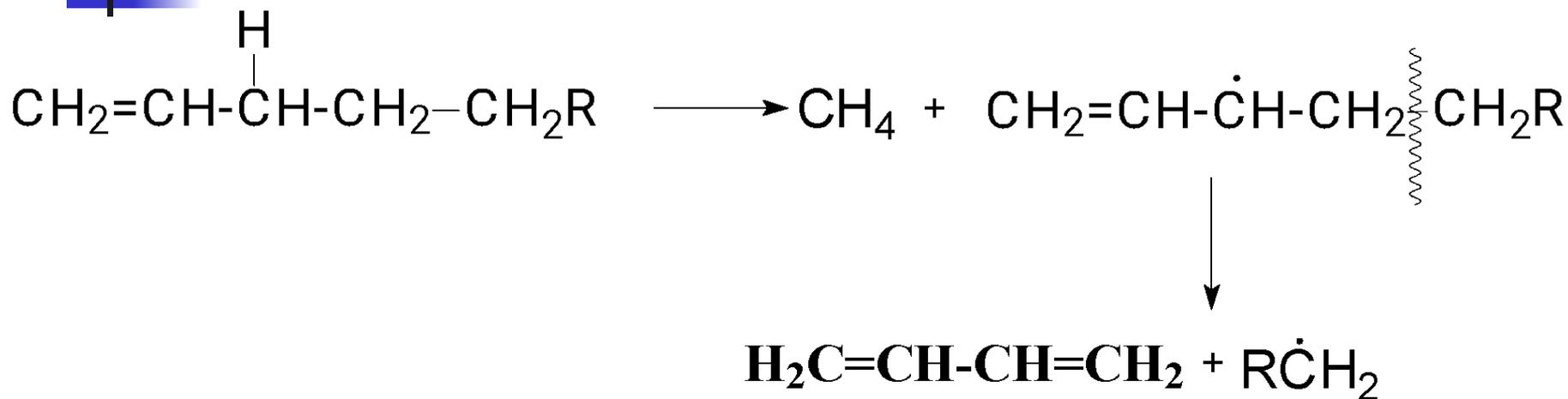
СВЯЗЬ	Е кДж/моль
β - C-C наиболее слаб. связь	260
β - C-H	370
α - C-C	373
α - C-H Аллильный ат. Н	323
=C-H	427

Энергии диссоциации связей
определяют общую схему
термического крекинга алкенов

Общая схема термического крекинга алкенов

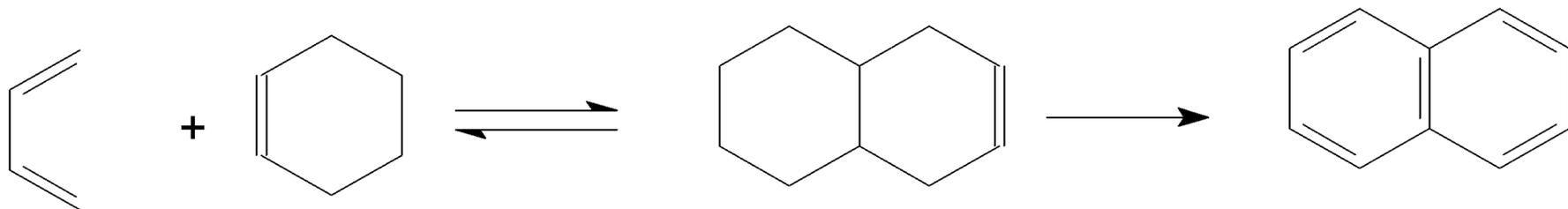
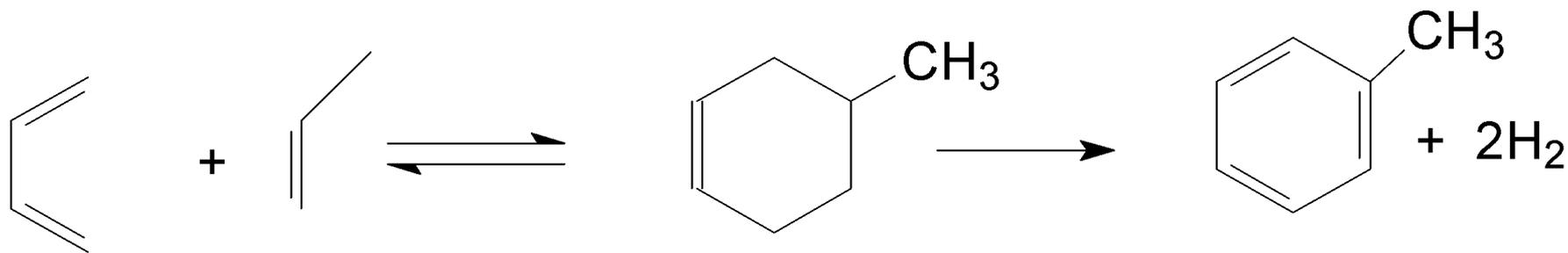
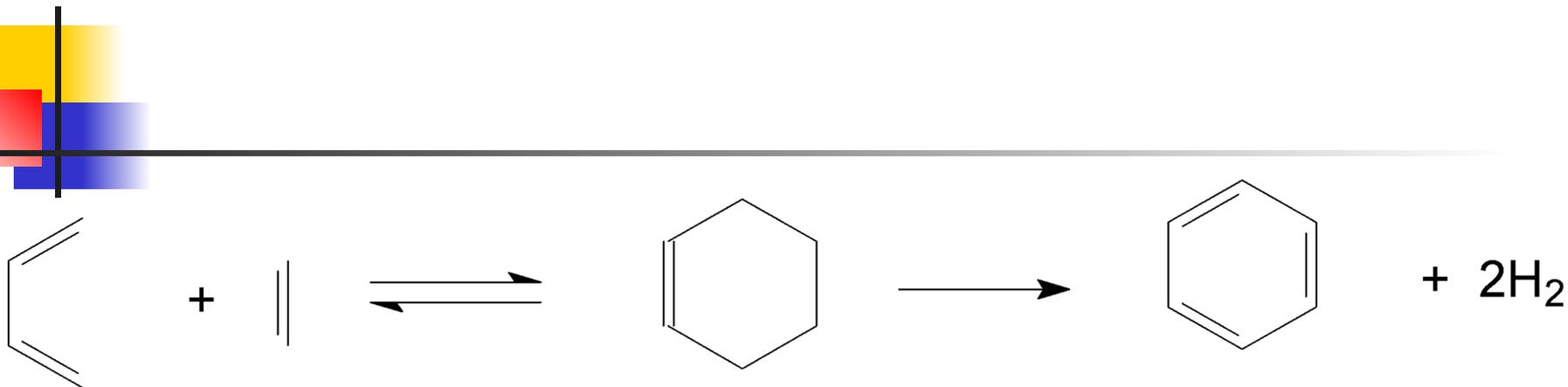


При взаимодействии свободных радикалов с молекулой олефина отщепляется аллильный атом водорода

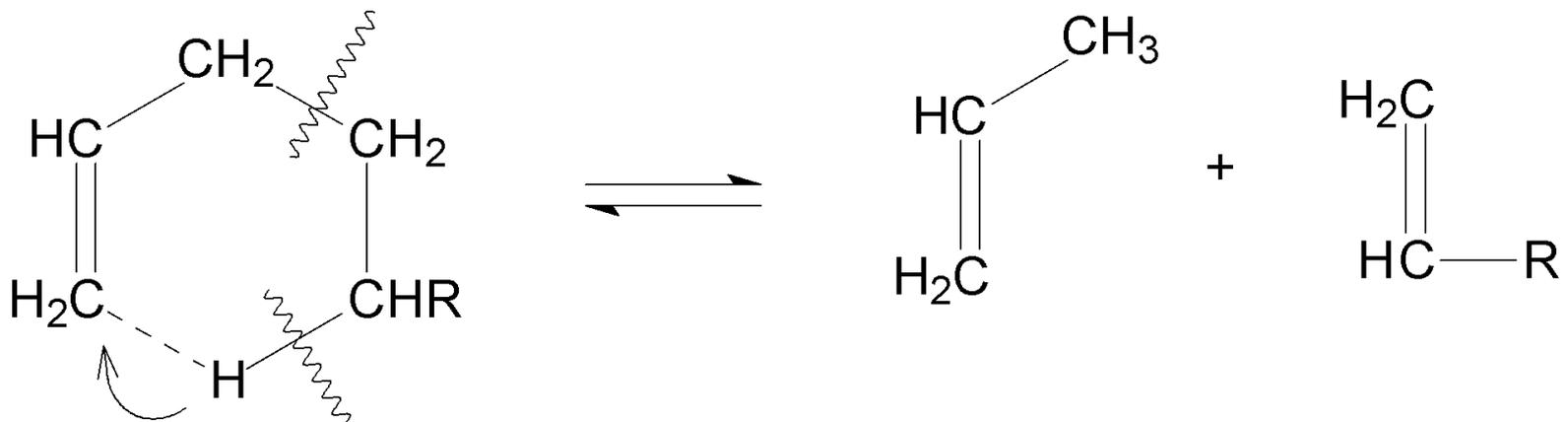


Образующиеся при распаде олефинов диены при температуре ниже 700°C (особенно под Р) могут вступать в реакцию диенового синтеза с образованием ароматических УВ.

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

