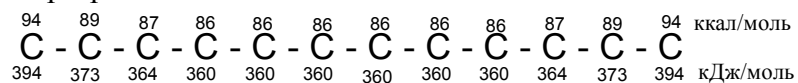
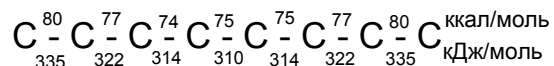


с данным углеродным атомом. Например, в додекане энергии разрыва связей C-H составляют:

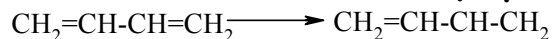


Энергии разрыва связей C-C в молекулах нормальных парафинов несколько уменьшаются к середине углеродной цепи. Так, в n-октане прочность связей составляет:



В молекулах олефиновых углеводородов связи C-C и C-H у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, чем в молекулах парафинов, а связи, сопряженные с двойной, т.е. находящиеся к ней в β-положении, сильно ослаблены относительно таких же связей в парафинах.

Двойная связь прочнее одинарной, но значительно меньше, чем в 2 раза. Энергия разрыва π-связи в олефине (тепловой эффект реакции) равна 239 кДж/моль (57 ккал/моль). Если двойная связь является сопряженной, то энергия раскрытия π-связи меньше примерно на 50 кДж/моль (12 ккал/моль). Например, для реакции



тепловой эффект (прочность сопряженной π-связи) составляет 188 кДж/моль (45 ккал/моль).

В молекулах ароматических углеводородов связи C<sub>ар</sub>-H и C<sub>ар</sub>-C (C<sub>ар</sub> — атом углерода, находящийся в ароматическом кольце) прочнее связей C-H и C-C в парафинах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность связи приблизительно в той же степени, как и сопряжение с двойной связью.

Прочность связей C-H в нафтеновых кольцах такая же, как связей C<sub>втор.-H</sub> в парафинах. Связи C-C в циклогексановом кольце приблизительно на 8 кДж/моль (2 ккал/моль), а в циклопентановом — на 25 кДж/моль (6 ккал/моль) менее прочны, чем в молекулах парафинов.

Зная энергию разрыва связи, можно оценить (с точностью приблизительно до одного порядка) значение константы скорости распада молекулы по этой связи по уравнению:

$$k = 10^{16 \pm 1} e^{-D/RT}$$

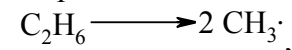
где D - энергия разрыва связи.

### 14.3. Термолиз алканов и алкенов

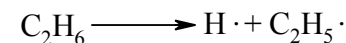
В основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму.

В реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации — долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

**Свойства и реакции радикалов.** Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путём разрыва менее прочной C-C-связи:



а также C-H-связи:



Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

Радикалы высокой молекулярной массы термически малостабильны и распадаются с образованием низкомолекулярного более устойчивого радикала, в том числе водородного.

