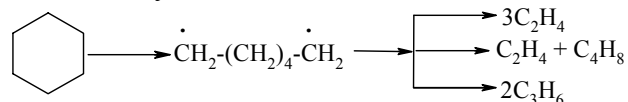


она проходит с очень малой для химических реакций энергией активации — 92-105 кДж/моль (22-25 ккал/моль). При температурах ниже 400 °С и давлении порядка атмосферного и выше, диеновые углеводороды, а также олефины и ацетилены в смесях с диенами в результате реакции диенового синтеза подвергаются термическим превращениям со скоростями, на несколько порядков большими, чем другие углеводороды. При температурах порядка 700 °С и выше и атмосферном давлении реакция диенового синтеза значения не имеет, так как равновесие её смещено в обратную сторону и в этих условиях диеновые и ацетиленовые углеводороды относительно термостабильны.

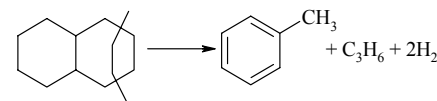
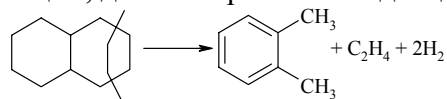
14.5. Термолиз нафтенов

Нафтены при термолизе более стабильны, чем соответствующие алканы. Наиболее устойчивыми среди нафтенных являются циклопентан и циклогексан. Реакции термолиза незамещённых циклоалканов протекают по нецепному механизму посредством разрыва одной из С-С-связей и образования бирадикала, который далее распадается на стабильные молекулы:



Дегидрирование незамещённых цикланов по цепному механизму не происходит, так как по сравнению с ним распад с образованием бирадикала протекает со значительно большей (на несколько порядков) скоростью. Алкилнафтены при термолизе ведут себя, как алканы: преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму.

Бициклические нафтены при 600 °С и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:

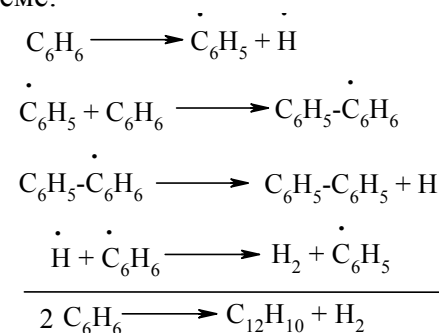


14.6. Термолиз ароматических углеводородов

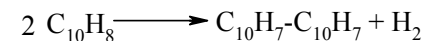
Термостойкость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекуле. Арены, имеющие С-С связь, сопряжённую с кольцом, распадаются легче алканов преимущественно по 3-правилу. Основным направлением их превращения является крекинг алкильных цепей и деалкилирование по радикально-цепному механизму с участием алкильных радикалов.

Незамещённые (голаядерные) и метилзамещённые арены значительно более термоустойчивы, чем алканы. При термолизе они преимущественно подвергаются дегидроконденсации.

Бензол конденсируется по цепному механизму по следующей схеме:



Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:



В результате конденсации бензола и нафталина образуются дифенил, динафтил, а также более высококонденсированные арены: