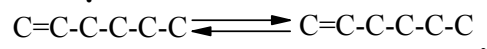
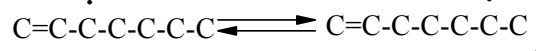


зи $C_{\text{втор}}-H$ требует примерно на 21 кДж/моль (5 ккал/моль) меньше тепла, чем разрыв связи $C_{\text{перв}}-H$. Эти соображения объясняют снижение выхода бутадиена с увеличением числа углеродных атомов в молекуле олефина в большей степени, чем это следует из простого сравнения их строения (если образование радикалов аллильного типа из α -олефинов C_4-C_7 равновероятно, а единственной реакцией этих радикалов являлся бы распад, то соотношение выходов бутадиена из бутена, пентена, гексена и гептена было бы соответственно 1:0,8:0,67:0,57). 3-Гексенильный радикал наиболее легко, по-видимому, изомеризуется по реакции:



а 3-гептенильный — по реакции:



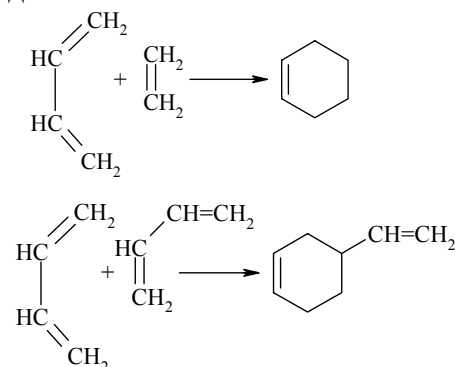
чем объясняются повышенные выходы, соответственно, пропилена и пропилена и бутена при распаде гексена и гептена. Увеличение температуры повышает вероятность образования первичных радикалов, что ведет к росту выхода этилена.

14.4. Термолиз диеновых и ацетиленовых углеводородов

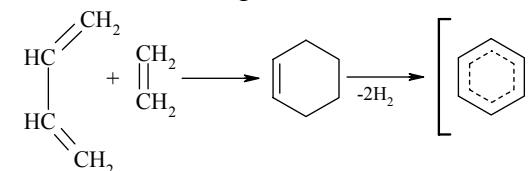
В стандартных условиях бутадиен-1,3 при относительно невысоких температурах может конденсироваться и ароматизироваться, а при высоких — распадаться с образованием ацетилена. Ацетилен при практически применяемых температурах может конденсироваться в ароматические углеводороды. Действительно, при 450-1100 °С термическое разложение бутадиена приводит к образованию сложной смеси продуктов конденсации, включающей винилциклогексен, бензол и его производные, а также водород, метан и этан. Ацетилен в этих же условиях даёт сложную смесь ароматических углеводородов (бензола, стирола, нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, хризена и др.). При более высоких температурах преобладает распад

с образованием из бутадиена ацетилена, а из ацетилена — винилацетилена, диацетилена, углерода и водорода.

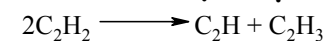
Реакция диенового синтеза по типам:



идёт с низкими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя. Так, для реакции димеризации бутадиена константа скорости составляет $10^{12} e^{-12430/T} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Реакция идет по молекулярному механизму через шестичленный активированный комплекс:



Инициирование цепей при мономолекулярном распаде ввиду высокой прочности связей в молекулах ацетилена и бутадиена затруднено и с большей скоростью происходит по реакциям типа:



Цепной распад ацетилена происходит по следующей схеме:

