

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	14
ВВЕДЕНИЕ	18

Глава 1

ПРИРОДА И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ: НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕРМОХИМИИ	29
1.1. Фото- и термохимия: общие черты и различия	30
1.2. Перенос электрона как элементарная стадия химической реакции	34
1.3. Диссоциативное прилипание электрона	38
1.4. Механизмы прилипания электрона	44
1.5. Перенос электрона в молекулярных комплексах	53
1.6. Энергетические диаграммы для моно- и бимолекулярных реакций	56
1.7. Физический смысл энергии активации	60
1.8. Термоперенос электрона и электронное возбуждение	63
1.9. Перенос электрона в полярном растворителе	70
1.10. Электронное возбуждение в молекулярных кристаллах	75
1.11. Механохимическое электронное возбуждение	79
1.12. Термическое заселение электронно-возбужденных состояний молекул и комплексов	86
1.13. Закон энергетического интервала	91
1.14. Квантово-химические методы расчета возбужденных состояний	93
Литература	98

Глава 2

ЭЛЕКТРОННО-ПРОТОННЫЙ ЭФФЕКТ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	105
2.1. Электроно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия и водородная связь	106
2.2. Тушение люминесценции в системах с водородной связью	110

5.1.3. Спектры σ -комплексов бензильного аниона со стиролом	273
5.2. Парамагнетизм комплексов стильбена с «живым» полимером	279
5.3. Элементарные стадии в равновесной анионной полимеризации стирола и α -метилстирола	288
5.4. Возбужденные реакционные комплексы в полимеризации стирола	294
5.4.1. Комплексы анионов со стиролом	297
5.4.2. Структура комплексов стирилилтия со стиролом	302
5.4.3. О реакционной способности анионов	304
5.4.4. Роль сигма-комплексов в полимеризации стирола	306
5.5. Структура и ионные реакции литийорганических соединений	309
5.6. Реакция дифенилпропилилтия с метилбензоатом	314
5.7. Электронно-возбужденные комплексы (термооксиплексы) бутадиена	319
5.7.1. Квазивырожденные синглетные S_1 и триплетные T_1 состояния реакционных комплексов	319
5.7.2. Структура комплексов свободных анионов с бутадиеном	322
5.7.3. Энергетическая диаграмма реакции бутадиениллития с бутадиеном	325
5.7.4. О принципах зарядового и спинowego контроля реакции полимеризации	327
5.8. Возбужденные состояния в полимеризации циклобутенов	328
5.8.1. Катионная полимеризация 1-метил-3-метиленциклобутена	329
5.8.2. Анионная полимеризация метиленциклобутенов	330
Литература	333

Глава 6

ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В ИОННЫХ РЕАКЦИЯХ

6.1. Анионные и ион-радикальные формы и реакции нитроаренов	339
6.1.1. Квантово-химические расчеты	339

6.1.2. Исследование нитроаренов методом циклической вольтамперометрии	343
6.1.3. Электронные спектры поглощения	348
6.1.4. Структура и реакционная способность	353
6.2. ЭДА комплексы и реакции в солях пиридиния	354
6.3. Дипольные и квадрупольные ЭДА комплексы	364
6.4. Электронное возбуждение в реакциях образования и распада анионных σ -комплексов	370
6.5. Электронная структура и спектры поглощения σ -комплексов нитростиролов	378
6.6. Локально-возбужденные состояния биполярных ионов	381
6.7. σ -Комплексы в реакции полимеризации нитростиролов	390
Литература	396

Глава 7

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	400
7.1. Трип-дублетные комплексы между свободным радикалом и нейтральной молекулой	401
7.2. Возбужденные состояния и реакции димеризации олефинов и перфторолефинов	408
7.2.1. Структура триплетных состояний олефинов и перфторолефинов	410
7.2.2. Структура синглетных возбужденных состояний	413
7.2.3. Спектры поглощения интермедиатов перфторолефинов	416
7.2.4. Циклодимеризация этилена и перфторэтилена	418
7.3. Возбужденные дирадикальные состояния в термической димеризации и полимеризации бициклобутанов	423
7.3.1. Структура молекул бициклобутана	424
7.3.2. Механизм димеризации 1-циано-бициклобутана	427
7.3.3. Механизм димеризации 1-циано-3-винилбициклобутана	429

7.3.4. Полимеризация 1-циано-бициклобутанов	432
7.4. Радикальная полимеризация гидрохинона	433
7.4.1. Физико-химические свойства полигидрохинона	433
7.4.2. Спектры поглощения полигидрохинона	435
7.4.3. Структура полимера и природа парамагнетизма	439
7.5. ИК спектры и структура комплексов поливиниламидов с пероксидом водорода	444
7.5.1. Водородная связь пероксида водорода с полиамидами	446
7.5.2. Квантово-химический расчет комплексов с водородной связью	449
7.6. Структура N-виниламидов алифатических карбоновых кислот	454
7.7. Деструкция поливинилпирролидона под действием пероксида водорода	461
7.8. Радиационно-инициированная полимеризация N-винилпирролидона в присутствии пероксида водорода	464
Литература	468
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	473