

# Оптические спектры и фотофизические свойства полихлорированных производных дибензо-*n*-диоксина

Е.А.Гастилович, В.Г.Клименко, Н.В.Королькова, Р.Н.Нурмухаметов

*Государственный научный центр Российской Федерации  
«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»  
103064 Москва, Воронцово поле, 10, факс (095)975–2450*

Обобщены данные оптической спектроскопии и теоретических исследований диоксинов — полихлорированных производных дибензо-*n*-диоксина, известных экотоксикантов. Рассмотрены геометрическое и электронное строение молекул и их колебательные и электронно-возбужденные состояния. Обсуждено влияние числа и положения атомов хлора в молекулах диоксинов на оптические спектры (ИК- и УФ-поглощения, флуоресценции, фосфоресценции), в частности, на тонкоструктурные спектры фосфоресценции твердых растворов при низких температурах, и на фотофизическую дезактивацию триплетных электронных состояний. Приведены результаты использования оптической спектроскопии для идентификации и количественного определения диоксинов.

Библиография — 108 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	1128
II. Строение и электронная структура молекул	1129
III. Колебательные состояния	1130
IV. Возбужденные синглетные электронные состояния	1134
V. Люминесценция	1137
VI. Спектрально-аналитические исследования	1143
VII. Заключение	1146

## I. Введение

Соединения дибензо-*n*-диоксинового ряда, называемые также диоксинами, приобрели широкую и печальную известность после того, как была установлена высокая токсичность некоторых полихлорзамещенных дибензо-*n*-диоксинов (PCDD).<sup>1–5</sup> Диоксиновые токсиканты, образующиеся в результате промышленного производства, из-за своей высокой

**Е.А.Гастилович.** Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова». Телефон: (095)917–3903 (доб. 1–21), e-mail: gast@cc.nifhi.ac.ru

Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, внутримолекулярные взаимодействия, колебательные состояния, люминесценция многоатомных органических молекул.

**В.Г.Клименко.** Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: klim@cc.nifhi.ac.ru

Область научных интересов: ИК- и люминесцентная спектроскопия многоатомных молекул.

**Н.В.Королькова.** Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, внутримолекулярные взаимодействия, люминесценция многоатомных органических молекул.

**Р.Н.Нурмухаметов.** Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов: фотофизика, фотохимия, люминесценция, многоатомные молекулы, полимеры.

Дата поступления 3 мая 2000 г.

устойчивости долго сохраняются в почве и в воде, а затем попадают в живые организмы и накапливаются в них. Исключительная опасность диоксиновых экотоксикантов сделала актуальной задачу изучения их физико-химических свойств и разработку высокочувствительных методов обнаружения и количественного анализа.

К настоящему времени известны обзоры, посвященные методам и результатам определения PCDD в объектах окружающей среды и тканях биологических объектов,<sup>6–10</sup> однако в них в основном обсуждаются результаты хромато-масс-спектрометрических методов исследования, а данные используемых в аналитических целях спектроскопических методов представлены довольно скрупулезно. С середины 1980-х годов физико-химические свойства PCDD начали изучать более интенсивно, в том числе и спектроскопическими методами. Эти методы обладают большими аналитическими возможностями, с их помощью можно идентифицировать различные PCDD в разных средах и проводить количественный анализ. Однако спектроскопические методы могут быть использованы и для решения фундаментальной проблемы — установления связи между строением молекул PCDD и их физико-химическими свойствами. Они позволяют получить ценную информацию о взаимодействии молекулы со светом, о ее пространственном и электронном строении, о различных видах внутри- и межмолекулярных взаимодействий и т.д. По мере установления особенностей строения и физико-химических свойств PCDD будут постепенно проясняться механизм токсического действия и пути дезактивации этих токсикантов.

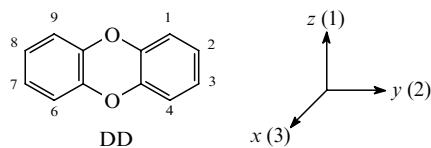
В настоящем обзоре сделана первая, как мы полагаем, попытка обобщить литературные данные о строении, колебательных и электронных состояниях молекул диоксинов и

физико-химических свойствах этих соединений, которые получены экспериментальными и теоретическими методами оптической спектроскопии. Обсуждены данные ИК-спектров, спектров КР, электронного УФ-поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, в частности, тонкоструктурных электронно-колебательных (вибронных) спектров фосфоресценции при температурах 77 и 4.2 К. Представлены сведения о проявлениях вибронных и вибронно-спин-орбитальных взаимодействий в тонкой структуре вибронных спектров, об изменении ядерной конфигурации молекул в триплетном возбужденном состоянии, о константах скорости излучательной дезактивации синглетных и триплетных электронных состояний, а также о влиянии числа и положения атомов хлора в молекуле PCDD на спектры и константу скорости фосфоресценции. В последнем разделе приведены результаты использования оптических спектров (УФ- и ИК-поглощения, флуоресценции, фосфоресценции) для идентификации диоксинов и определения их количества.

## II. Строение и электронная структура молекул

### 1. Молекулярная структура

Дibenzo-*n*-диоксин (DD) — ароматический циклический эфир, состоящий из двух бензольных колец, которые соединены через кислородные мостики.



В литературе описаны рентгеноструктурные данные для DD<sup>11–13</sup> и пяти его хлорпроизводных (моно-, ди-, тетра-, гекса- и октахлордиоксина (OCDD)<sup>14–19</sup>). Молекулы диоксинов в кристаллах почти плоские, хотя некоторые атомы, включая атомы Cl, выходят из плоскости. Так, в молекулах ди-<sup>16</sup> и гексахлордиоксинов<sup>17</sup> угол между связью C—Cl и плоскостью составляет 3–4°, а в молекулах моно-,<sup>14,16</sup> окта-<sup>16,18</sup> и тетрахлордиоксинов<sup>15,16,19</sup> — не более 2°. Длина связи C—Cl в молекулах моно-, ди- и гексахлордиоксинов варьирует от 1.69 до 1.75 Å. Геометрические параметры центрального фрагмента молекул различаются незначительно: длина связи C—O составляет 1.36–1.38 Å, а угол между связями C—O (δ<sub>COC</sub>) равен ~116°. Таким образом, величина угла COC в диоксинах — средняя между величинами этих углов в анизоле (110°) и в дифенилоксиде (120°).<sup>20</sup>

Согласно рентгеноструктурным данным центральный фрагмент молекул диоксинов можно считать плоским. Так, в молекуле 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*n*-диоксина (β-TCDD)<sup>†</sup> атомы кислорода немножко выходят из плоскости, образуемой четырьмя атомами углерода, причем в разные стороны, так, что центральный фрагмент имеет конфигурацию «кресло».<sup>16</sup> Однако угол выхода составляет всего 0.8°. В молекуле DD<sup>11</sup> все шесть атомов центрального фрагмента находятся в одной плоскости, но плоскость, как целое, немножко (на 0.5°) повернута вокруг оси 1. Длина связи C—O в dibenzo-*n*-диоксине равна 1.383 Å, внутренний и внешний углы CCO — 122 и 118°, центральный угол COC — 116°. Отметим, что геометрические параметры, определенные из рентгеноструктурных данных, относятся к молекулам, образующим кристаллическую решетку. Экспериментальные

данные о параметрах свободных молекул диоксинов в литературе не описаны.

В нескольких работах геометрическую структуру диоксинов определяли теоретически, оптимизируя геометрию диоксинов с помощью полуэмпирического<sup>21</sup> и *ab initio*<sup>22,23</sup> расчетов. Согласно одним данным,<sup>21,22</sup> молекулы DD и β-TCDD плоские, и расчетные значения длин связей и величин углов близки к найденным экспериментально.<sup>15</sup> По другим данным,<sup>23</sup> молекула DD неплоская: бензольные фрагменты повернуты относительно оси, проходящей через атомы кислорода (оси *z*), и образуют двугранный угол, равный 167.93° (назовем такую конфигурацию молекулы «бабочка»). Согласно расчету,<sup>23</sup> проведенному в том же приближении, молекула DD в катионной форме в основном электронном состоянии имеет плоскую конфигурацию.

В более ранней работе<sup>21</sup> также предполагалось, что DD имеет конфигурацию «бабочка». Так, дипольный момент раствора DD в бензоле оказался равным 0.55 ДБ (а не нулю). Авторы смоделировали молекулу в конфигурации «бабочка» и по величине дипольного момента оценили величину двугранного угла. Она оказалась равной 164°. Отметим, что этот вывод нельзя признать однозначным, так как молекула в результате взаимодействия с растворителем может приобрести дипольный момент, оставаясь плоской, например, с конфигурацией симметрии *C*<sub>2v</sub> при сохранении оси симметрии *C*<sub>2</sub>(*z*).

Вопрос о строении диоксинов привлекает внимание, поскольку предполагается существование корреляции между степенью токсичности PCDD и их плоским и неплоским строением.<sup>24</sup> Авторы этой статьи предложили определять конфигурацию молекулы, исходя из величины угла δ<sub>COC</sub>: если она составляет 109–111°, то молекула неплоская. Для ряда PCDD величина угла COC найдена<sup>24</sup> из расчетных приближенных оценок с использованием трехатомной модели и из спектроскопических данных о частоте валентного антисимметричного колебания групп C—O—C. Сделан вывод, что молекула PCDD становится более плоской по мере уменьшения числа α-атомов хлора. Однако к этому выводу стоит отнести критически, так как трехатомная модель является слишком грубым приближением для адекватного описания колебаний многоатомной молекулы.

Авторы большинства спектроскопических исследований диоксинов, опираясь на экспериментальные данные о геометрии молекулы, отдают предпочтение плоской конфигурации, однако некоторые исследователи склоняются в пользу конфигурации «бабочка».

Группой наиболее высокой симметрии, к которой могут принадлежать плоские молекулы диоксинов, является группа *D*<sub>2h</sub> (ей принадлежат плоские молекулы DD, β-TCDD, 1,4,6,9-Cl<sub>4</sub>DD и OCDD). Молекула конфигурации «бабочка» относится к группе *C*<sub>2v</sub>, где остаются следующие элементы симметрии: ось *C*<sub>2</sub>(*x*) и две плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , перпендикулярные декартовым координатам *z* и *y* соответственно. Указанным группам симметрии *C*<sub>2v</sub>(*D*<sub>2h</sub>) соответствует следующая корреляция их неприводимых представлений:

$$A_1(A_g + B_{3u}), B_2(B_{2u} + B_{1g}), B_1(B_{1u} + B_{2g}), A_2(B_{3g} + A_u). \quad (1)$$

Для ответов на вопрос о конфигурации молекул указанных выше диоксинов полезно использовать корреляцию (1), применяя правила отбора при анализе спектроскопических данных (см. разделы III и IV).

### 2. Электронная структура молекул

В основном электронном состоянии (*S*<sub>0</sub>) плоской молекулы DD величины зарядов ( $\rho_e$ ) на атомах центрального фрагмента — кислорода и четырех атомах углерода — следующие:  $\rho_e(O) \approx -0.37$  и  $\rho_e(C) \approx +0.22$  (в единицах заряда электрона) на каждом из эквивалентных атомов. Расчет прово-

† Часто при рассмотрении спектральных свойств производных поликарбонатных соединений, например замещенных нафтилина, антрацена, 9,10-антрахинона и т.д., положения заместителей обозначают греческими буквами.

дили в полуэмпирическом приближении INDO/S. На атомах групп C–H заряды малы по абсолютной величине ( $\sim 0.05\text{--}0.09$  ед.) и противоположны по знакам (на углероде  $\rho_e < 0$ ).

Присутствие четырех атомов Cl в плоской молекуле  $\beta$ -TCDD не меняет распределение зарядов в центральном фрагменте по сравнению с DD. Перераспределение зарядов в  $\beta$ -TCDD происходит на атомах групп C–Cl: отрицательный заряд на каждом атome хлора ( $\rho_e(\text{Cl}) \approx -0.12$ ) на соответствующих  $\beta$ -атомах углерода меняет знак заряда на противоположный ( $\rho_e(\text{C}) \approx +0.11$ ). На атомах групп C–H изменения зарядов выражаются лишь в небольшом увеличении их абсолютных значений  $\rho_e$  (до  $\sim 0.08\text{--}0.12$ ) с сохранением знаков. Такой же характер распределения зарядов наблюдается и в OCDD:  $\rho_e(\text{O}) \approx -0.34$ ,  $\rho_e(\text{C}) \approx +0.20$  в центральном фрагменте, а для групп C–Cl с атомами хлора в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях  $\rho_e(\text{Cl}) \approx -(0.09\text{--}0.10)$  и  $\rho_e(\text{C}) \approx +(0.07\text{--}0.09)$ .

Таким образом, увеличение числа атомов Cl в молекулах диоксинов (от нуля до восьми) почти не влияет на распределение зарядов на атомах центрального шестичленного фрагмента молекул в основном электронном состоянии  $S_0$ . Теоретическое исследование<sup>25</sup> электронодонорных свойств молекул DD,  $\beta$ -TCDD, 1,4,6,9-Cl<sub>4</sub>DD также подтвердило, что  $\pi$ -донорные свойства этих молекул (как и геометрическая структура) слабо зависят от положения атомов Cl в молекуле.

Важной характеристикой основного электронного состояния  $S_0$  молекул являются потенциалы ионизации (ПИ). Для ряда молекул диоксинов (DD, 2-ClDD, 2,8-Cl<sub>2</sub>DD), охлажденных в сверхзвуковой струе аргона, методом резонансно усиленной двухцветной двухфотонной ионизации экспериментально измерены первые ПИ.<sup>23,26</sup> Для девяти диоксинов, содержащих от нуля до восьми атомов хлора в молекуле, выполнен полуэмпирический расчет<sup>23</sup> значений ПИ в приближении Купманса. Установлено, что при увеличении числа атомов хлора в молекуле величина ПИ возрастает монотонно, примерно на 0.1 эВ для каждого дополнительного атома Cl. Так, значения ПИ равны 7.58, 7.99 и 8.42 эВ для молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD соответственно. Вызывает интерес тот факт, что влияние числа атомов Cl на ПИ в диоксинах существенно отличается от поведения ПИ в ряду хлорзамещенных бензола с числом атомов Cl от нуля до шести.<sup>23,27</sup> Для хлорзамещенных бензола значение ПИ при увеличении числа атомов Cl почти не меняется (9.25 и 9.19 эВ для бензола и гексахлорбензола). Такое различие поведения ПИ для указанных рядов соединений связывают<sup>23</sup> с присутствием кислорода в молекулах диоксинов.

В приближении Купманса расчетные величины ПИ определяются энергией высшей занятой молекулярной орбитали MO (с учетом корректирующего параметра, эмпирически подбираемого для определенного ряда молекул, например для диоксинов<sup>23</sup>). На рис. 1 изображена такая  $\pi$ -МО ( $\text{MO}_{48}$ ) молекулы DD, для которой принята<sup>23</sup> конфигурация «бабочка». Из представления структуры этой  $\text{MO}_{48}$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО) видно, что на величину ПИ в молекуле DD, действительно, могут оказывать большое влияние атомы кислорода.

В связи с результатами исследования ПИ в диоксинах представляют интерес данные, полученные при расчете электронных состояний плоских молекул диоксинов,<sup>28,29</sup> о влиянии атомов Cl на структуру высшей занятой  $\pi$ -МО ( $B_{3u}$ ), определяющей теоретическое значение ПИ. Оказалось, что для этой MO значения коэффициентов при  $2p_x$ -АО, центрированных на атомах O и C в молекулах  $\beta$ -TCDD и OCDD симметрии  $D_{2h}$ , мало (на сотые доли единицы) отличаются от соответствующих значений для молекулы DD (см.  $\text{MO}_{48}$  на рис. 1). Для всех OCDD значения коэффициентов при  $2p_x$ -АО атомов хлора оказались невелики: +0.13 для  $\beta$ -Cl и  $-0.03$  для  $\alpha$ -Cl. Поскольку значения коэффициентов при  $2p_x$ -АО атомов кислорода для MO в молекулах DD,  $\beta$ -TCDD и

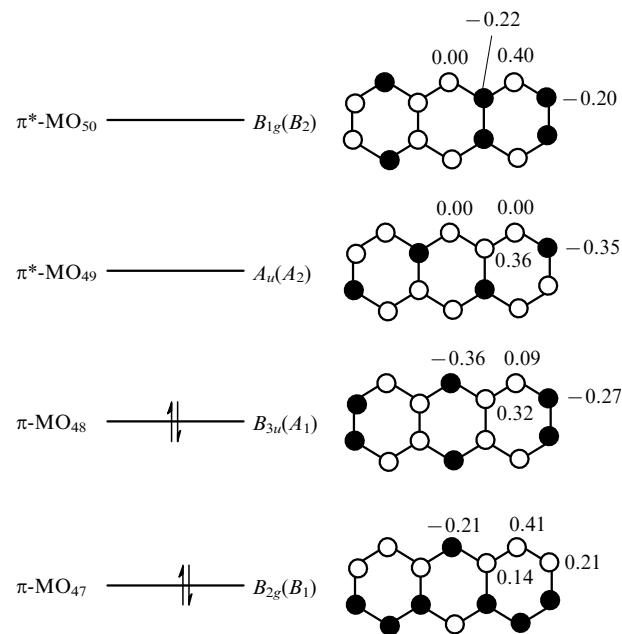


Рис. 1. Классификация по неприводимым представлениям групп  $D_{2h}(C_{2v})$  и представление в виде ЛКАО четырех MO молекулы DD. Приведены численные значения коэффициентов<sup>28</sup> при  $2p_x$ -АО, темные и светлые кружки соответствуют разным знакам коэффициентов при этих АО.<sup>23</sup>

OCDD не зависят (с погрешностью  $< 3\%$ ) от числа атомов хлора в молекуле, то, на наш взгляд, трудно связать влияние именно атомов O, как это предлагалось в работе<sup>23</sup>, с различием поведения ПИ в хлорпроизводных бензола и DD.

На рис. 1 представлены также характеристики более низколежащей занятой MO<sub>47</sub>, удаление электрона с которой<sup>23</sup> переводит молекулу DD в катионную форму, и характеристики вакантных MO<sub>49</sub> и MO<sub>50</sub>. Электронные конфигурации, соответствующие переходу электрона с MO<sub>48</sub> на MO<sub>50</sub> и с MO<sub>47</sub> на MO<sub>49</sub>, определяют свойства в основном низшего возбужденного синглетного электронного состояния  $S_1$  типа симметрии  $B_2(B_{2u})$ . Это состояние является резонансным в экспериментах, проводимых методом двухфотонной двухцветной резонансно усиленной ионизации.<sup>23</sup> Анализ знаков коэффициентов при  $2p_x$ -АО (см. рис. 1), центрированных на атомах групп C–O–C, для четырех MO позволил сделать вывод,<sup>23</sup> что молекула DD в разных электронных состояниях имеет различные конфигурации. Так, полагают, что при переходе молекулы DD из состояния  $S_0$  с конфигурацией «бабочка» в катионную форму или состояние  $S_1$  конфигурация становится более плоской вследствие увеличения порядков связей в этих состояниях, однако доводы, приведенные в работе<sup>23</sup>, на наш взгляд, неубедительны. Спектральные данные, касающиеся вопроса о конфигурации молекулы DD в разных электронных состояниях ( $S_0$  и  $S_1$ ), приведены в разделе IV.

### III. Колебательные состояния

#### 1. Экспериментальные данные

Молекулы диоксинов содержат 22 атома и имеют 60 нормальных колебаний. В плоских молекулах 41 колебание относится к плоским и 19 колебаний — к неплоским. В инфракрасных спектрах, спектрах КР, флуоресценции, фосфоресценции, в которых наблюдаются колебания молекул в основном электронном состоянии, согласно правилам отбора в зависимости от симметрии молекулы проявляются колебания только определенных типов симметрии.

В молекулах симметрии  $D_{2h}$  колебания классифицируются по восьми представлениям (типу симметрии) этой группы:

$$11A_g + 10B_{3g} + 10B_{1u} + 10B_{2u} + 4B_{1g} + 5B_{2g} + 5A_u + 5B_{3u}.$$

Неплоские колебания (которым обычно соответствуют частоты  $< 1000 \text{ см}^{-1}$ ) относятся к последним четырем типам. В спектрах КР активны колебания  $g$ -типа симметрии, а в ИК-спектрах — колебания  $u$ -типа (за исключением  $A_u$ ). В спектрах фосфоресценции активны полносимметричные  $A_g$  и неполносимметричные колебания либо  $g$ -, либо  $u$ -типа в зависимости от типа симметрии возбужденного электронного состояния. Из числа неполносимметричных колебаний неплоским колебаниям обычно соответствуют наиболее интенсивные линии в спектрах  $\pi\pi^*$  фосфоресценции гетероароматических соединений<sup>30</sup> (именно такие спектры характерны для диоксинов).

Таким образом, чтобы получить достаточно полную информацию о колебаниях молекул диоксинов симметрии выше, чем  $C_s$ , необходимо использовать различные спектроскопические методы исследования. В основном же в связи с необходимостью идентификации этих токсичных соединений изучали их ИК-спектры.

Молекулы хлорзамещенных диоксинов содержат тяжелые атомы Cl, и частоты фундаментальных колебаний этих молекул находятся<sup>22</sup> в широком интервале:  $\sim 3300$ – $20 \text{ см}^{-1}$ . Однако, как правило, ИК-спектры диоксинов измеряли<sup>2, 24, 31–37</sup> в более узкой области частот — выше  $800 \text{ см}^{-1}$ . Известны данные ИК-спектров о частотах колебаний молекул PCDD в таблетках из KBr,<sup>2, 31</sup> в газовой фазе,<sup>24, 34</sup> а также в условиях матричной изоляции молекул (аргоновая матрица при 12 K).<sup>33, 35–37</sup> В частности, в аргоновой матрице и в парах были получены спектры 22-х изомеров тетрахлорзамещенного DD.<sup>33</sup>

Особое внимание удалено ИК-спектрам наиболее токсичного  $\beta$ -TCDD.<sup>2, 32–34</sup> Его ИК-спектр в таблетке из KBr был получен<sup>2</sup> в более широкой области  $4000$ – $375 \text{ см}^{-1}$ , чем для других тетрахлорзамещенных DD. На рис. 2 представлена часть этого спектра.<sup>37</sup>

Исследователей особенно заинтересовал тот факт,<sup>22, 34</sup> что в полученных в разных условиях эксперимента ИК-спектрах тетрахлорзамещенных DD наблюдается дублетное расщепление ряда линий. В молекуле  $\beta$ -TCDD такое расщепление наблюдается в области  $1480$ ,  $1315$  и  $1115 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2). Результаты теоретического исследования возможных причин этого эффекта для  $\beta$ -TCDD привели к заключению,<sup>22</sup> что главным фактором является ферми-резонанс.

Если конфигурация молекулы какого-либо из диоксинов обладает центром инверсии, то только примерно половина

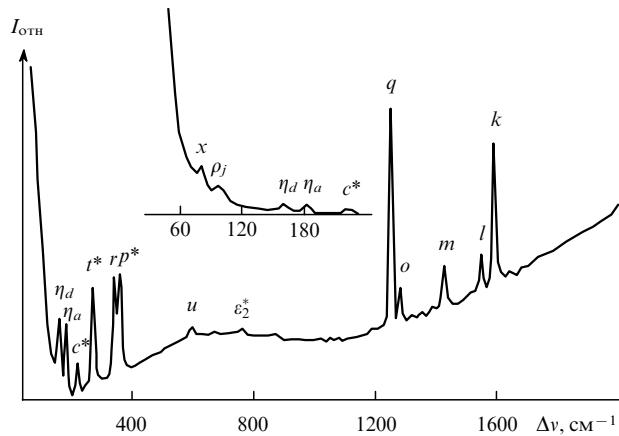


Рис. 3. Спектр КР порошка OCDD,  $\lambda_{\text{возд}} = 488 \text{ нм}$ .<sup>40</sup> Для линий спектра использовано буквенное обозначение колебаний из табл. 1 и 2. Звездочкой отмечены частоты колебаний, для которых возможна другая интерпретация (см. табл. 4).

частот фундаментальных колебаний наблюдается в ИК-спектрах, а остальные — в спектрах КР. Наиболее полные данные ИК-спектров и спектров КР известны для DD<sup>38, 39</sup> и OCDD<sup>40</sup> (спектры КР для OCDD приведены на рис. 3). Для других PCDD данные о спектрах КР нам неизвестны.

Частоты фундаментальных колебаний молекул некоторых диоксинов (DD,  $\beta$ -TCDD, 1,3,6,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина ( $\alpha, \beta$ -TCDD), OCDD) в основном электронном состоянии получены также в результате анализа тонкоструктурных спектров фосфоресценции<sup>39, 41–43</sup> (о результатах анализа этих спектров см. раздел V). Для молекул DD, 2,7-Cl<sub>2</sub>DD, 2,8-Cl<sub>2</sub>DD, 2,3-Cl<sub>2</sub>DD, охлажденных в сверхзвуковой струе, получена колебательная структура первого синглетного возбужденного ( $S_1$ ) электронного состояния, зарегистрированная методом резонансной двухфотонной ионизации.<sup>23, 26, 44–46</sup>

В результате исследования ИК-спектров предложена эмпирическая интерпретация<sup>2, 24, 31, 37</sup> ряда полос поглощения диоксинов. Приведем в качестве примера эмпирическую интерпретацию семи частот в спектре  $\beta$ -TCDD,<sup>37</sup> которые соответствуют линиям, выбранным в качестве аналитических (см. рис. 2):  $1575$ ,  $1489$ ,  $1471 \text{ см}^{-1}$  — скелетные плоские колебания групп C=C ароматических фрагментов;  $1312 \text{ см}^{-1}$  — асимметричное валентное колебание групп C—O—C;  $1176$  и  $1117 \text{ см}^{-1}$  — плоские деформационное и валентное («дыхательное») колебания ароматических фрагментов;  $879 \text{ см}^{-1}$  — неплоское колебание групп C—H. Как показало исследование колебаний диоксинов с использованием данных теоретического расчета,<sup>22, 39–41</sup> эта интерпретация нуждается в корректировке.

## 2. Расчет и интерпретация колебаний

Расчеты колебаний в гармоническом приближении выполнены в предположении плоской конфигурации молекул. Для ряда тетрахлорзамещенных изомеров DD ( $\beta$ -TCDD, 1,4,6,9-Cl<sub>4</sub>DD, 1,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD, 1,4,7,8-Cl<sub>4</sub>DD),<sup>22</sup> а также ряда гепта- и гексахлорзамещенных изомеров PCDD,<sup>47</sup> квантовохимический *ab initio* расчет колебаний выполнен с использованием масштабирующих множителей. Для ряда молекул одинаковой симметрии  $D_{2h}$ , но различающихся количеством атомов хлора, — DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD — расчет нормальных колебаний выполнен<sup>39–41</sup> классическим методом.<sup>48</sup> Для диоксинов при использовании этого метода в качестве основы выбрано потенциальное поле близкого по строению молекулы (ксантон),<sup>49, 50</sup> в которое по мере замены атомов водорода на хлор вносились без вариаций изменения,<sup>39</sup>

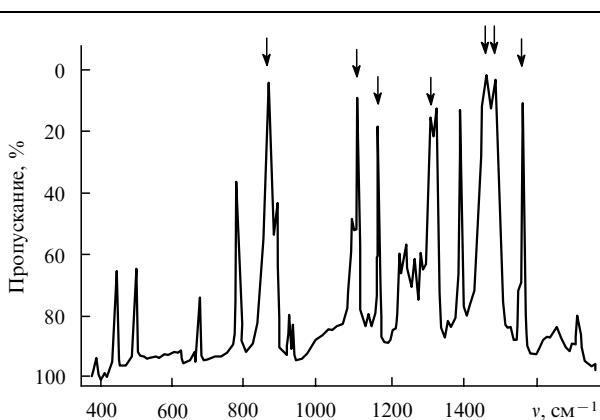


Рис. 2. ИК-спектр поглощения  $\beta$ -TCDD в таблетке из KBr.<sup>2</sup> Стрелками указаны области спектра, где при исследовании в условиях матричной изоляции<sup>37</sup> выделены аналитические линии.

**Таблица 1.** Буквенные обозначения<sup>40</sup> колебаний диоксинов и их интерпретация.

Обозначения колебаний <sup>a</sup>	Группа атомов
<i>Плоские колебания</i>	
$k [e_{2g}(a_g)]$ , $l [e_{2g}(b_{3g})]$ , $m [e_{1u}(b_{1u})]$ ,	C = C валентные (БФ)
$n [e_{1u}(b_{2u})]$ , $o [b_{2u}(b_{2u})]$ , $r [a_{1g}(a_g)]$	CCC деформационные (БФ)
$p [b_{1u}(b_{1u})]$ , $s [e_{2g}(b_{3g})]$ , $t [e_{2g}(a_g)]$	СО валентные (ЦФ) SOC, OCC
$q (a_g)$ , $q (b_{2u})$ , $z (b_{3g})$ , $z (b_{1u})$	деформационные (ЦФ)
$u (a_g)$ , $c (b_{1u})$ , $c (b_{3g})$	CCN деформационные <sup>b</sup>
$a [b_{2u}(b_{2u})]$ , $b [e_{1u}(b_{1u})]$ , $d [e_{1u}(b_{2u})]$ , $e [a_{2g}(b_{3g})]$	CCCl валентные
$\varepsilon$	CCCC (БФ)
$\eta$	CCCI деформационные <sup>c</sup>
<i>Неплоские (деформационные) колебания</i>	
$v [b_{2g}(b_{2g})]$ , $y [e_{2u}(b_{3u})]$ , $\omega [e_{2u}(a_u)]$	CH <sup>b</sup>
$f [e_{2u}(b_{3u})]$ , $g [a_{2u}(b_{3u})]$ , $i [e_{1g}(b_{2g})]$ , $j [b_{2g}(b_{2g})]$	CCl <sup>c</sup>
$\rho$	CCOC (ЦФ)
$\chi (b_{2g})$ , $\chi (b_{3u})$	БФ + ЦФ <sup>d</sup>
$x (b_{1g})$ , $x (b_{3u})$ , $h (a_u)$	

**Примечание.** БФ и ЦФ — бензольный и центральный фрагменты.

<sup>a</sup> В скобках приведены локальные типы симметрии  $[\Gamma(\Gamma')]$  точечной группы  $D_{6h}$  ( $D_{2h}$ ).

<sup>b</sup> Для концевых атомных групп обозначение  $[\Gamma(\Gamma')]$  имеет смысл, если все эти четыре атома одинаковы во фрагменте.

<sup>c</sup> Для групп C—Cl обозначениям  $\eta$  и  $\rho$  могут быть присвоены подстрочные индексы (в целях более детальной интерпретации колебаний), соответствующие буквенным обозначениям для C—H-групп, если фрагмент содержит четыре атома Cl.

<sup>d</sup> Взаимные, друг относительно друга, колебания бензольных фрагментов.

соответствующие силовым постоянным для группы C—C(Cl)—C в хлорзамещенных бензола. В расчете *ab initio* были использованы масштабирующие множители для некоторых естественных колебательных координат родственных молекул,<sup>22, 51</sup> и для PCDD они также не варьировались.

По результатам расчетов определены частоты всех нормальных колебаний исследованных диоксинов<sup>22, 39–41</sup> и предложена интерпретация каждого из колебаний.

В связи с тем, что каждое колебание молекулы обычно имеет сложную форму (совокупность амплитуд изменения всех длин связей и углов между связями молекулы), существуют разные подходы к интерпретации<sup>50, 51</sup>, представленные, например, в статьях<sup>22, 40</sup>. В одном из подходов<sup>51</sup> используют расчетные данные о распределении полной энергии колебаний по атомным группам. В этом случае каждой расчетной частоте колебаний в диоксинах<sup>22</sup> сопоставлены, как правило, колебания сразу нескольких атомных групп. Например, в ИК-спектре  $\beta$ -TCDD интенсивная полоса с максимумом в области  $1480 \text{ cm}^{-1}$  (см. рис. 2) интерпретирована<sup>22</sup> как скелетное колебание ароматических фрагментов и деформационные колебания групп CH в плоскости молекулы. В другом подходе к интерпретации<sup>50</sup> для каждого нормального расчетного колебания диоксинов<sup>40</sup> принимались во внимание (помимо относительных значений амплитуд колебаний отдельных групп атомов) данные о локальном типе симметрии (в рамках групп симметрии  $D_{6h}$  ( $D_{2h}$ ) для движения атомов в отдельном шестичленном фрагменте молекулы<sup>50</sup>) (табл. 1). В табл. 1 колебательные моды отнесены к колебаниям определенных атомных групп: бензольным (локальная симметрия  $D_{6h}$ ) и центральным (локальная симметрия  $D_{2h}$ ) фрагментам, а также к колебаниям концевых (C—H и C—Cl) атомных групп. Для более детальной интерпретации колебаний по их форме<sup>40</sup> учтено определенное чередование знаков амплитуд, характеризующих величины

изменения длин связей и углов в данном молекулярном фрагменте: такая характеристика отражена в определенном локальном (для каждого фрагмента) типе симметрии точечной группы  $D_{6h}$  ( $D_{2h}$ ). Такой анализ формы колебания позволяет отличать друг от друга нормальные колебания, относимые приближенно к одним и тем же атомным группам (например, к шестичленным углеродным фрагментам). Этой индивидуальной форме нормального колебания диоксина присвоено определенное буквенное обозначение (в частности, использованы известные обозначения Виффена для колебаний бензола и его монозамещенных производных).

В табл. 2–5 представлены распределенные по типам симметрии группы  $D_{2h}$  расчетные значения частот всех колебаний<sup>22, 40</sup> молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD, а также соответствующие им экспериментальные значения, полученные из колебательных спектров (ИК и КР) или тонкоструктурных спектров фосфоресценции. Для  $\beta$ -TCDD расчетные частоты колебаний, полученные разными методами,<sup>22, 40</sup> неплохо согласуются, однако использование разных методов анализа колебаний по их форме<sup>50, 51</sup> не позволяет проводить однозначное сопоставление интерпретаций колебаний.

Отметим, что подход<sup>50</sup> к интерпретации с учетом локальной симметрии колебаний (в отличие от подхода, описанного в работах<sup>22, 51</sup>) позволяет проводить корреляцию колебаний молекул, принадлежащих разным точечным группам сим-

**Таблица 2.** Расчетные и полученные экспериментально из спектров КР или фосфоресценции частоты плоских колебаний молекул DD и PCDD.

Обозна- чения колебаний	$\nu_{\text{DD}} (\text{KP})^{\text{a}}$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}} (\text{фос})^{\text{a}, \text{b}}$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{OCDD}} (\text{KP})^{\text{a}}$
<i>Колебания симметрии <math>A_g</math></i>				
$k$	1602 (1621)	1586 (1600)	1595	1566 (1590)
$n$	1470 (1500)	1449 (1442)	1483	1346
$o$	1310	1296 (1284)	1296	1281 (1280)
$q$	1208 (1226)	1222 (1236)	1226	1256 (1250)
$a$	1152 (1154)	1119 (1100)	1111	
$\varepsilon_1$				898
$\varepsilon_2$		662 (654)	661	733 (754*)
$d$	1023 (1030)			
$r$	735 (726)	745 (739)	741	325 (345)
$t$	613 (564)	232 (206)	254	242 (274*)
$u$	363 (398)	586 (548)	555	601 (594)
$\eta_d$		167 (149)	183	146 (162)
$\eta_a$				169 (181)
<i>Колебания симметрии <math>B_{3g}</math></i>				
$l$	1610 (1586)	1596	1574	1578 (1550)
$m$	1452	1380	1358	1392 (1425)
$z$	1317	1209	1154	1218
$e$	1254 (1192)	1263	1218	
$b$	1112 (1094)			
$\varepsilon_3$				730
$\varepsilon_4$		972 (985)	986	974
$p$	883 (898*)	595	538	324 (358*)
$s$	547 (534)	637 (628*)	642	525
$c$	477 (450*)	236	227	198 (220*)
$\eta_b$		383 (383*)	391	162
$\eta_e$				786

**Примечание.** Здесь и далее частоты колебаний приведены в  $\text{cm}^{-1}$ , в скобках указаны экспериментальные значения частот колебаний, полученные из спектров КР (или ИК) и фосфоресценции (фос.). Звездочками отмечено неоднозначное отнесение частот к плоским и неплоским колебаниям. В таблицу не включены валентные колебания групп C—H. Параллограмм обозначений  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  или  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_4$  соответствуют разные знаки амплитуд изменений длин связей C—Cl в каждом БФ.

<sup>a</sup> По данным работы<sup>40</sup>. <sup>b</sup> По данным работы<sup>39</sup>. <sup>c</sup> По данным работы<sup>22</sup>.

**Таблица 3.** Расчетные и полученные экспериментально из ИК-спектров частоты плоских колебаний молекул DD и PCDD.

Обозначения колебаний	$\nu_{DD}^a$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^{a,b}$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^c$	$\nu_{OCDD}^a$
<i>Колебания симметрии <math>B_{2u}</math></i>				
<i>k</i>	1584 (1590)	1564 (1568)	1557	1543 (1550)
<i>n</i>	1466 (1495)	1446 (1456)	1470	1366 (1390)
<i>o</i>	1279 (1300)	1271 (1312)	1269	1256 (1298)
<i>q</i>	1293 (1395)	1290 (1326)	1303	1279 (1320)
<i>a</i>	1151 (1154)			
$\varepsilon_1$			813 (840)	
$\varepsilon_2$		1106 (1114)	1107	979 (987)
<i>d</i>	1023 (1030)	864 (876)	870	
<i>r</i>	827 (830)	432 (450)	445	452
<i>t</i>	598 (610)	680 (680)	686	308
$\eta_d$				203
$\eta_a$		177	198	168
<i>Колебания симметрии <math>B_{1u}</math></i>				
<i>l</i>	1622 (1628)	1610	1629	1594
<i>m</i>	1457 (1462)	1345 (1393)	1387	1388 (1423)
<i>z</i>	1196 (1200)	1186 (1172)	1170	1194 (1196)
<i>e</i>	1327 (1305)	1267 (1242)	1234	
<i>b</i>	1147 (1120)			
$\varepsilon_3$		914 (876)	930	864 (850)
$\varepsilon_4$				996 (1003)
<i>p</i>	883 (854)	834 (789)	786	443
<i>s</i>	676	303	326	332
<i>c</i>	245	119	111	83
$\eta_b$		512 (500*)	497	178
$\eta_e$				699 (666)

<sup>a</sup> По данным работы<sup>40</sup>. <sup>b</sup> По данным работы<sup>39</sup>. <sup>c</sup> По данным работы<sup>22</sup>.

метрии. Например, с использованием этого подхода была проведена корреляция всех колебаний в моно-, ди- и тетрахлорзамещенных 9,10-антрахинона.<sup>52</sup> Кроме того, в результате экспериментального и теоретического исследования колебаний молекул DD и  $\beta$ -TCDD, а также 9,10-антрахинона и тетра- $\beta$ -хлорзамещенного 9,10-антрахинона установлено,

**Таблица 4.** Расчетные и полученные экспериментально из спектров КР или фосфоресценции частоты неплоских колебаний молекул DD и PCDD.

Обозначения колебаний	$\nu_{DD}$ (KP) <sup>a</sup>	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}$ (фос.) <sup>a,b</sup>	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^c$	$\nu_{OCDD}$ (KP) <sup>a</sup>
<i>Колебания симметрии <math>B_{2g}</math></i>				
<i>j</i>	977	890	846	
<i>i</i>	861 (898*)			
$\rho_i$		115	110	358
$\rho_j$				85 (97)
$\chi$	533	600 (628*)	610	601
<i>v</i>	725 (748)	730	648	754 (754*)
$\omega$	258 (278)	309	277	199 (220*)
<i>Колебания симметрии <math>B_{1g}</math></i>				
<i>f</i>	943	895 (867)	874	
<i>g</i>	744 (764)			
$\rho_g$		322 (383*)	372	140
$\rho_f$				323 (274*)
<i>y</i>	430 (450*)	435 (441)	437	570
<i>x</i>	223 (242)	119	134	67 (80)

<sup>a</sup> По данным работы<sup>40</sup>. <sup>b</sup> По данным работы<sup>39</sup>. <sup>c</sup> По данным работы<sup>22</sup>.

**Таблица 5.** Расчетные и полученные экспериментально из ИК-спектров частоты неплоских колебаний молекул DD и PCDD.

Обозначения колебаний	$\nu_{DD}^a$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^{a,b}$	$\nu_{\beta\text{-TCDD}}^c$	$\nu_{OCDD}^a$
<i>Колебания симметрии <math>A_u</math></i>				
<i>j</i>	977	891	845	
<i>i</i>	861			
$\rho_i$		228	216	334
$\rho_j$				91
<i>v</i>	741	744	629	767
$\omega$	521	599	610	602
<i>h</i>	144	55	48	38
<i>Колебания симметрии <math>B_{3u}</math></i>				
<i>f</i>	945 (922)	899 (890)	875	
<i>g</i>	750 (743)			
$\rho_g$		205	168	89
$\rho_f$				213
$\chi$	511 (450)	515 (500*)	444	606
<i>y</i>	357	403 (390)	383	449
<i>x</i>	70	33	19	31

<sup>a</sup> По данным работы<sup>40</sup>. <sup>b</sup> По данным работы<sup>39</sup>. <sup>c</sup> По данным работы<sup>22</sup>.

что частоты колебаний и их формы для этих молекул очень близки.<sup>39</sup> Поэтому интерпретация колебаний хлорзамещенных 9,10-антрахинона, как более доступных соединений, может быть принята за основу при исследовании соответствующих диоксинов.<sup>52</sup>

Для DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD, молекулы которых принадлежат одинаковой группе симметрии  $D_{2h}$ , подробно обсуждено<sup>40</sup> изменение частот всех 60 колебаний по мере увеличения количества атомов Cl в молекулах. Отметим кратко некоторые закономерности<sup>40</sup> изменения частот колебаний с одинаковой формой в молекулах DD,  $\beta$ -TCDD, OCDD.

**Плоские колебания.** Высокочастотные плоские колебания углеродного остова этих молекул (в области  $1650 - 1200 \text{ см}^{-1}$ ), которые можно отнести к валентным колебаниям *k*, *l*, *m*, *n*, *o* (бензольных фрагментов), а также *q*, *z* (центрального фрагмента), при замещении атомов H на Cl меняются незначительно, в среднем на 5% (см. табл. 2, 3). Для двух оставшихся  $A_g$  и  $B_{2u}$  валентных колебаний бензольных фрагментов, обозначенных *r* (которые следует соотнести с единственным полносимметричным колебанием *r* остова молекулы бензола в области  $995 \text{ см}^{-1}$ ), частоты колебаний в DD и OCDD различаются сильно, примерно в 2 раза. Отметим, что колебания *r* имеют низкие частоты и в других молекулах с боковыми бензольными фрагментами, даже если последние не содержат тяжелых атомов.<sup>50</sup> Например,<sup>53</sup> в антрацене  $\nu_r = 753 \text{ (}A_g\text{)} \text{ и } 808 \text{ см}^{-1} (B_{2u})$ .

Частоты всех (за исключением одного, *s* ( $B_{3g}$ )) низкочастотных деформационных колебаний углеродного остова молекул (*p*, *s*, *t*, *c*, *u*) при замещении всех атомов H на Cl также значительно меняются, примерно на  $200 - 300 \text{ см}^{-1}$  (до 65%). Валентным колебаниям групп C—Cl (*e*) молекулы OCDD сопоставлены частоты в области  $1000 - 750 \text{ см}^{-1}$ .

Во многих работах большое внимание уделялось нахождению полос в ИК-спектре, обусловленных присутствием эфирных групп C—O в молекулах.<sup>20</sup> Например, в дифенилоксиде, в котором содержится группа C—O—C, к асимметричным валентным колебаниям этой группы отнесена частота  $\nu_{C-O}^{as} = 1236 \text{ см}^{-1}$ . В молекулах симметрии  $D_{2h}$  с такими колебаниями могут быть сопоставлены колебания *q*( $B_{2u}$ ) и *z*( $B_{3g}$ ) (см. табл. 2, 3). В различных PCDD к асимметричному колебанию отнесены частоты в области  $1330 - 1280 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в молекуле антрацена с жестким шестичленным центральным фрагментом частоты коле-

баний соответствующих групп С—С близки к частотам колебаний эфирных групп С—О в DD. Ниже для сравнения приведены частоты валентных колебаний (в см<sup>-1</sup>) групп С—О или С—С центрального фрагмента молекул DD, 9,10-антрахинона и антрацена.<sup>50,53</sup>

	DD	9,10-Антрахинон	Антрацен
$A_g$	1226	1148	1260
$B_{3g}$	1317	1284	1376
$B_{1u}$	1200	1335	1274
$B_{2u}$	1395	1173	1398

В молекуле DD, как и в других молекулах подобного строения, содержащих в бензольных фрагментах восемь атомов Н, для каждого из восьми плоских деформационных колебаний групп С—С—Н характерна определенная область частот (см. табл. 2, 3): 1360–1240 см<sup>-1</sup> (*e* — высокочастотные колебания) и 1150–1000 см<sup>-1</sup> (*a*, *b*, *d* — группа относительно низкочастотных колебаний). Для аналогичных деформационных колебаний групп С—С—Cl ( $\eta$ ) молекулы OCDD также можно выделить две существенно различающиеся области частот. Диапазон 800–700 см<sup>-1</sup> характерен для аналогов колебаний *e*, а диапазон 200–150 см<sup>-1</sup> — для аналогов колебаний *a*, *b*, *d*.

Эмпирическая интерпретация спектра не всегда совпадает с интерпретацией, полученной в результате расчетов. Ниже приведена отличающаяся от эмпирической (представленной в конце раздела III.1) интерпретация колебаний по форме с использованием локального типа симметрии нескольких частот колебаний молекулы  $\beta$ -TCDD.<sup>37</sup> Так, частота 1312 см<sup>-1</sup> ( $B_{2u}$ ) относится к колебанию *o* бензольных фрагментов (с локальным типом симметрии  $b_{2u}$ ), частоты 1172 ( $B_{1u}$ ) и 1114 см<sup>-1</sup> ( $B_{2u}$ ) — к валентным колебаниям *z* центрального фрагмента и *ε* групп С—Cl соответственно. К «дыхательному» колебанию *r* бензольных фрагментов отнесена частота 450 см<sup>-1</sup> (колебание  $B_{2u}$  локальной симметрии  $a_{1g}$ ), а к асимметричному колебанию групп С—O—C — частота 1326 см<sup>-1</sup>.

**Неплоские колебания.** Главная особенность большинства из 11 неплоских колебаний углеродного остова молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD заключается в том, что их частоты не уменьшаются, а возрастают при увеличении числа атомов Cl в молекуле (см. табл. 4, 5). Так, в области выше 300 см<sup>-1</sup> частоты лишь двух, самых высокочастотных неплоских колебаний (типа *v*, отнесенных к бензольным фрагментам) молекулы OCDD меняются относительно мало (на 3–4%) по сравнению с частотами тех же колебаний молекул  $\beta$ -TCDD и DD. Частоты же остальных колебаний возрастают существенно, на 13–33%, что должно соответствовать сдвигу полос в спектре на 70–140 см<sup>-1</sup>.

Иная закономерность наблюдается для оставшихся четырех более низкочастотных колебаний остова молекул (в области выше 300 см<sup>-1</sup>): одного колебания *ω*, отнесеного к бензольным фрагментам, и трем колебаниям *x* и *h*, отнесенными к центральному фрагменту. Для них характерно, наоборот, понижение частот (от 25 до 75%).

Отметим, что колебания *x* и *h* могут быть связаны с поворотами двух бензольных фрагментов друг относительно друга (рис. 4). Молекула при этом принимает конфигурации «бабочка» (*x*,  $B_{3u}$ ), «кресло» (*x*,  $B_{1g}$ ) или «пропеллер» (*h*,  $A_u$ ). Для сравнения на рис. 4 представлена форма высокочастотного неплоского колебания  $\chi$  ( $B_{3u}$ ). Видно, что как *x*-, так и  $\chi$ -колебания типа  $B_{3u}$  можно отнести к колебаниям молекулы типа «бабочка», но *x* связано в большей мере с поворотами бензольных фрагментов, а  $\chi$  — со смещениями атомов кислорода.

Четырем неплоским колебаниям групп С—Cl ( $\rho$ ) молекулы  $\beta$ -TCDD соответствуют низкие частоты: в областях ~100, 215 и 320 см<sup>-1</sup>. Увеличение числа атомов хлора не приводит к существенному увеличению интервала частот для

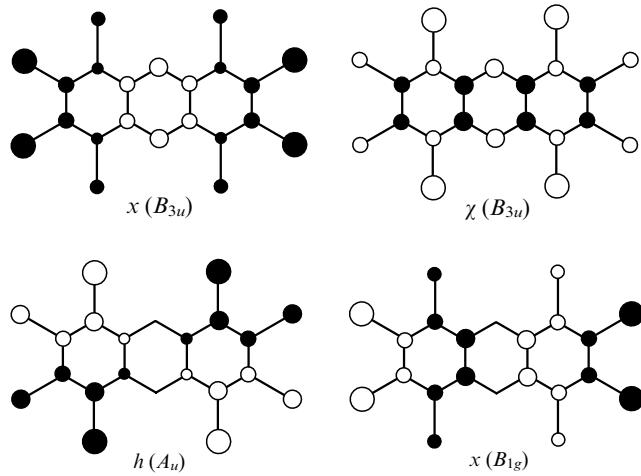


Рис. 4. Форма некоторых неплоских колебаний молекулы DD симметрии  $D_{2h}$  (частоты колебаний см. в табл. 4, 5). Знаки и величины смещения атомов относительно плоскости молекулы отмечены кружками разного цвета и размера.

восьми колебаний  $\rho$  молекулы OCDD, для этих колебаний характерными остаются примерно те же области частот: ~90–140, ~215 и ~360 см<sup>-1</sup>.

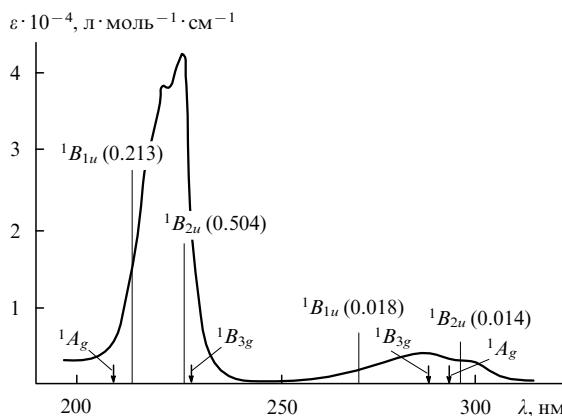
Отметим, что восьми неплоским колебаниям групп С—С—Н молекулы DD, как и других молекул подобного строения, содержащих в бензольных фрагментах по восемь атомов Н, соответствует определенная область частот: 980–940 см<sup>-1</sup> (*j*, *f*), ~860 см<sup>-1</sup> (*i*), 750–680 см<sup>-1</sup> (*g*). Однако аналогичным колебаниям групп С—С—Cl ( $\rho$  с соответствующими индексами) молекулы OCDD нельзя, как оказалось, последовательно сопоставить более высокие и более низкие частоты (см. табл. 4, 5). Например, в OCDD для колебаний как  $\rho_j$ , так и  $\rho_g$  характерны низкие частоты.

**О конфигурации молекул.** Для заключения том, какую конфигурацию — плоскую или неплоскую («бабочка») — имеют молекулы DD и OCDD, рассмотрим структуру их спектров КР, приняв во внимание правила отбора для групп  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$  и корреляцию их неприводимых представлений (1). Если молекула имеет конфигурацию «бабочка», т.е. принадлежит группе симметрии  $C_{2v}$ , в спектрах КР должны быть активны все колебания, в том числе и *u*-типа, запрещенные для группы  $D_{2h}$  (см. выражение (1)). В частности, неплоские  $B_{3u}$ -колебания группы  $D_{2h}$  становятся полносимметричными. Результаты интерпретации спектров КР двух диоксинов — DD и OCDD — показывают, что все линии в спектрах этих соединений могут быть отнесены к колебаниям *g*-типа, что соответствует плоской конфигурации молекулы (см. рис. 3, табл. 2, 4).

## IV. Возбужденные синглетные электронные состояния

### 1. Экспериментальные данные

Диоксины, как и большинство производных бензола, бесцветны, т.е. не поглощают свет видимого диапазона длин волн. Спектры УФ-поглощения ( $S_m(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ ) диоксинов исследованы в растворах<sup>2, 54–57</sup> и в парах.<sup>58</sup> В работе<sup>2</sup> приведены таблицы, в которых указаны положение максимумов полос и молярные коэффициенты поглощения (коэффициенты экстинкции)  $\epsilon_{max}$ , а в работах<sup>55, 56, 58</sup> — криевые поглощения DD и его хлорпроизводных ( $\beta$ -TCDD, 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD и OCDD).



**Рис. 5.** Электронный спектр поглощения раствора DD в изопентане при 77 К<sup>56</sup> и результаты квантовохимического расчета<sup>29</sup> (вертикальные линии) энергии, типа симметрии электронных  $\pi\pi^*$ -состояний и силы осциллятора переходов (указана в скобках). Дипольно неактивные переходы указаны стрелками. Расчетный спектр смещен как целое на  $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  в сторону низких частот.

Спектры поглощения DD и PCDD располагаются в области 200–350 нм и состоят из двух полос: малоинтенсивной широкой длинноволновой полосы (**A**) в области 280–320 нм с максимумом  $\sim 300$ –304 нм и коротковолновой узкой интенсивной полосы (**B**) с максимумом в области  $\sim 220$ –240 нм. Из кривых поглощения некоторых диоксинов<sup>56,58</sup> видно, что высокочастотная полоса поглощения имеет также другой, еще более коротковолновый максимум (**C**), например, отстоящий от полосы **B** в спектрах растворов DD на  $\sim 5.5$  нм.<sup>55</sup> В качестве примера на рис. 5 и 6 представлены спектры поглощения раствора DD и паров  $\beta$ -TCDD.

Для полос **B** и **A** отношение их молярных коэффициентов поглощения  $\varepsilon_B/\varepsilon_A$  для растворов DD в изопентане<sup>56</sup> равно  $\sim 10$ , для паров  $\beta$ -TCDD и OCDD<sup>58</sup>  $\varepsilon_B/\varepsilon_A = 9$  и 35. В частности,<sup>58</sup> для OCDD  $\varepsilon_A = 0.05 \cdot 10^4$  и  $\varepsilon_B = 1.73 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Отметим, что данные о молярных коэффициентах поглощения содержатся в единичных работах и к тому же абсолютные значения  $\varepsilon$  не всегда оказываются близкими по величине. Например, для DD в изопентане,<sup>57</sup> хлороформе<sup>2</sup> и

гептане<sup>21</sup>  $\varepsilon_A = 0.37 \cdot 10^4$ ,  $0.37 \cdot 10^4$  и  $0.74 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; для  $\beta$ -TCDD в хлороформе<sup>2</sup> и парах<sup>58</sup>  $\varepsilon_A = 0.56$  и  $0.41 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; значения  $\varepsilon_A$  для OCDD, приведенные для паров и раствора в хлороформе,<sup>2,58</sup> различаются в 5 раз. Эти различия могут быть следствием как взаимодействия диоксинов с растворителем, так и погрешности в определении истинной концентрации диоксинов в исследуемом образце.

В спектрах растворов DD и ряда PCDD в хлороформе<sup>2</sup> наблюдалось необычное соотношение интенсивностей полос поглощения: коротковолновая полоса **B** оказалась менее интенсивной, чем полоса **A**. Например,  $\varepsilon_B/\varepsilon_A = 0.28$ , 0.53 и 5.5 для DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD (для сравнения для DD в изопентане  $\varepsilon_B/\varepsilon_A \approx 10$  (см.<sup>56</sup>)). На наш взгляд, этот эффект обусловлен искажающим влиянием растворителя, который обладает собственным поглощением в коротковолновой области исследуемого спектра (< 240 нм).<sup>59</sup>

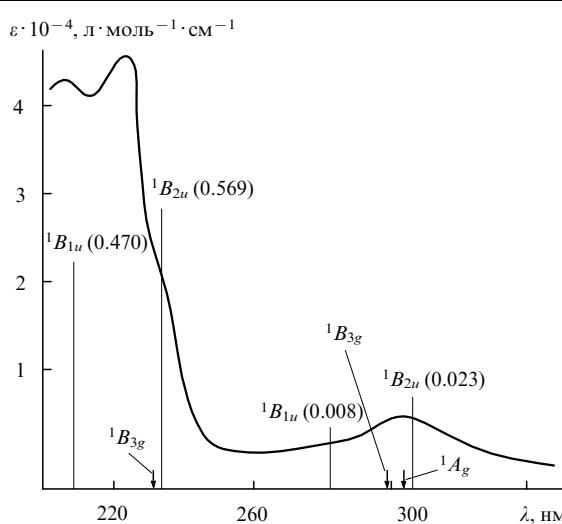
По своим абсорбционным свойствам DD сходен с другими ароматическими эфирами. Для спектров последних характерно наличие двух полос поглощения, причем длинноволновая полоса с  $\varepsilon \approx (0.16 - 0.3) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  расположена в области 250–290 нм, а коротковолновая с  $\varepsilon \approx (0.8 - 1.8) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  — в области 210–240 нм.<sup>20</sup> Обе полосы связаны с переходами из электронных состояний, соответствующих бензольному хромофору, возмущенному гетероатомом эфирной группы.

При увеличении числа атомов хлора в молекулах диоксинов от нуля до восьми длинноволновая полоса в спектре поглощения растворов смещается в красную область спектра.<sup>2</sup> Так, в спектрах растворов DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD в хлороформе полосам **A** соответствуют максимумы 293, 310 и 318 нм. В то же время в парах положение максимумов полос **A** и **B** практически не меняется: в ряду соединений  $\beta$ -TCDD, 1,2,3,7,8-Cl<sub>2</sub>DD и OCDD максимум полосы **A** расположен в области 303–305 нм, а полосы **B** — в области  $\sim 223$  нм.<sup>58</sup>

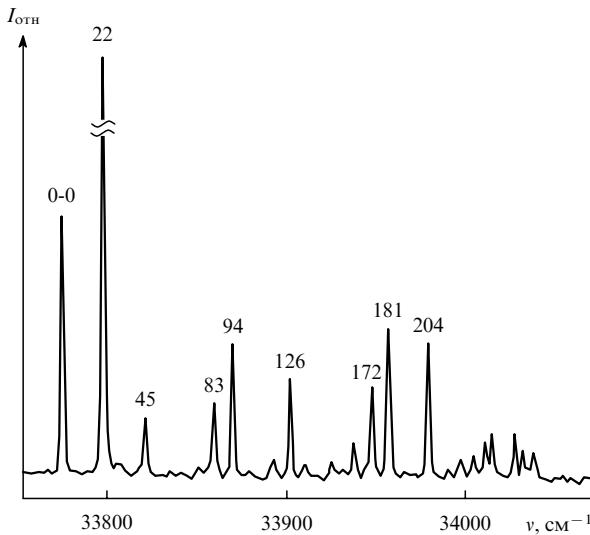
В спектре УФ-поглощения DD в изопентане при 77 К длинноволновая полоса имеет несколько максимумов,<sup>56</sup> которые можно отнести к колебательной структуре. В исследованиях методом резонансно усиленной двухфотонной ионизации в сверхзвуковой струе аргона для молекул DD, 2,7-Cl<sub>2</sub>DD, 2,8-Cl<sub>2</sub>DD и  $\beta$ -TCDD была получена<sup>44–46</sup> тонкая колебательная структура возбужденного электронного состояния  $S_1$ . Колебательная структура состояния  $S_1$  молекулы DD<sup>23</sup> представлена на рис. 7. В подобных спектрах всех указанных диоксинов первая, самая низкочастотная линия отнесена к чисто электронному переходу  $S_1 \leftarrow S_0$ . В результате для этих диоксинов были получены следующие значения энергии состояния  $S_1$ :<sup>23</sup> 33774 (DD), 32805 (2,7-Cl<sub>2</sub>DD), 32729 (2,8-Cl<sub>2</sub>DD), 32100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$ -TCDD). По сравнению со спектрами растворов в изооктане эти частоты смещены в коротковолновую область<sup>23</sup> на  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ .

Тонкая структура полученных спектров электронного перехода  $S_1 \leftarrow S_0$  пока не интерпретирована. Отметим, что результаты полной расшифровки спектров, выполненной для многих других молекул, широко используют, например, для определения симметрии низшего возбужденного электронного состояния, для исследования механизмов внутримолекулярных взаимодействий, для решения вопроса о сохранении или изменении симметрии ядерной конфигурации молекулы при переходе ее из основного в возбужденное электронное состояние, для получения количественных данных об изменении геометрических параметров молекулы в возбужденном электронном состоянии. Некоторые результаты расшифровки спектров диоксинов для низшего триплетного состояния приводятся в разделе V.

На основании спектра, приведенного на рис. 7, в работе<sup>23</sup> был сделан ряд выводов (мы считаем, ошибочных) о ядерных конфигурациях этой молекулы в основном и  $S_1$  электронных состояниях. Так, наиболее интенсивная линия этого спектра (частота колебаний 22  $\text{cm}^{-1}$ ) отнесена<sup>23</sup> к колебанию типа



**Рис. 6.** Электронный спектр поглощения паров  $\beta$ -TCDD<sup>58</sup> и результаты квантовохимического расчета<sup>29</sup> энергии, типа симметрии электронных  $\pi\pi^*$ -состояний и силы осциллятора переходов. Обозначения см. рис. 5.



**Рис. 7.** Колебательная структура возбужденного электронного состояния  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) молекул DD, охлажденных в сверхзвуковой струе аргона, полученная методом резонансно усиленной двухфотонной ионизации.<sup>23</sup>

«бабочка» в возбужденном электронном состоянии  $S_1$  (форму и значение частоты этого колебания,  $x(B_{3u})$ , в основном электронном состоянии см. на рис. 4 и в табл. 4, 5). Отмечая присутствие множества линий с низкими частотами в этом спектре, а также усматривая его сходство с соответствующим спектром дигидроантрацена,<sup>60</sup> исследователи<sup>23</sup> пришли к заключению о различии конфигурации молекулы DD в состояниях  $S_1$  и  $S_0$ . По их мнению, в состоянии  $S_0$  молекула имеет конфигурацию «бабочка», а в состоянии  $S_1$  становится более плоской. Однако такое заключение вызывает сомнение. Заметим, что в спектре DD (см. рис. 7) соотношение интенсивностей сильной и слабых линий может быть искажено вследствие известного эффекта насыщения.<sup>61</sup> Кроме того, сильная линия, отнесенная к колебанию типа «бабочка», не образует интенсивной прогрессии (в отличие от спектра молекулы дигидроантрацена): линии, соответствующие частотам  $22 \times 2$ ,  $22 \times 3$  и т.д., слабы или отсутствуют. Обычно же интенсивные линии именно обертоны колебаний в электронно-колебательных спектрах свидетельствуют об изменении ядерной конфигурации молекулы.<sup>62, 63</sup>

## 2. Расчет электронных состояний

Для интерпретации наблюдаемых электронных спектров ряда диоксинов (DD,  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD) выполнены полуэмпирические расчеты возбужденных электронных состояний в приближении PPP, CNDO/S и INDO/S с учетом однократно возбужденных электронных конфигураций.<sup>21, 29, 43, 56, 64, 65</sup> Расчетные спектры DD и  $\beta$ -TCDD в сравнении с экспериментальными представлены на рис. 5 и 6. Видно, что, хотя абсолютные значения энергий в расчетных спектрах оказываются, как обычно, завышенными, расчет удовлетворительно передает общий вид спектра поглощения: относительное положение слабой и сильной полос и их относительную интенсивность.

Согласно расчетам<sup>29, 43, 65</sup> в спектральной области, соответствующей длинноволновой полосе А, находятся частоты первых четырех электронных переходов из  $S_0$ - в  $\pi\pi^*$ -состояния  $B_{3g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $A_g$  и  $B_{1u}$ , но только два из них являются дипольно активными. Отметим, что в зависимости от параметризации, принятой в полуэмпирическом расчете, взаимное положение трех первых уровней энергии электронных состояний меняется:  $S_1$ -состояние может относиться к типам  $B_{3g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $A_g$ . Экспериментальные данные о типе симметрии

состояния  $S_1$  нам неизвестны. Состояние  $S_4$  в диоксинах имеет симметрию  $B_{1u}$ .

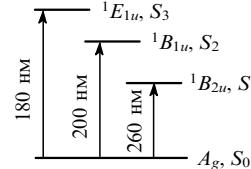
Коротковолновые полосы поглощения **B** и **C** обусловлены третьим и четвертым дипольно разрешенными переходами из  $\pi\pi^*$ -состояний типов симметрии  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  соответственно (см. рис. 5, 6).

Расчеты электронных состояний показали, что в ряду молекул DD,  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD указанная выше структура спектра  $\pi\pi^*$ -поглощения существенно не меняется, а увеличение числа атомов хлора в молекуле незначительно меняет значения энергий этих состояний (что находится в согласии с экспериментальными данными о малых различиях в положении максимумов полос в УФ-спектрах различных диоксинов). Малое влияние увеличения числа атомов хлора на спектр  $\pi\pi^*$ -поглощения известно и для других молекул (например, для хлорзамещенных 9,10-антрахинона<sup>66</sup>).

Отметим, что расчет, удовлетворительно описывая относительные значения сил осцилляторов переходов, обычно плохо передает их абсолютные значения. Например, по данным эксперимента ( $\varepsilon_A = 0.37 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) полосе А молекулы DD соответствует сила осциллятора  $f_A = 0.067$ .<sup>29</sup> В разных же полуэмпирических расчетах, где использовали различные модели молекул, приближения или параметризации, для DD получены следующие расчетные значения  $f_A$ , соответствующие сумме значений сил осциллятора двух первых дипольно активных переходов:  $f_A = 0.368$ ,<sup>21</sup> 0.032 (см.<sup>29</sup>) и 0.17.<sup>64, 65</sup> При этом расчетные<sup>64, 65</sup> относительные значения  $f_B/f_A$  для молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD ( $f_B/f_A = 9.8, 6.2$  и 70 соответственно) согласуются по порядку величины с полученными экспериментально отношениями значений коэффициентов экстинкции (10, 9 и 35 соответственно<sup>56, 58</sup>). Таким образом, расчет электронных состояний плоских моделей молекул подтвердил экспериментальные данные<sup>56, 58</sup> о существенном уменьшении сечения поглощения в области 305 нм для молекулы OCDD по сравнению с молекулами DD или  $\beta$ -TCDD.

Полосы А–С в спектре синглет-синглетного  $\pi\pi^*$ -поглощения DD (и других диоксинов) могут быть сопоставлены с соответствующими полосами в спектре бензола. Для бензола на схеме 1 указаны три перехода из состояний разного типа симметрии и максимумы соответствующих полос поглощения.<sup>67</sup>

Схема 1



Переходы  $B_{2u} \leftarrow S_0$  и  $B_{1u} \leftarrow S_0$  дипольно неактивны в группе симметрии  $D_{6h}$  и разрешены только в результате взаимодействий.

Состояниям бензола  $B_{1u}$  и  $B_{2u}$  следует сопоставить четыре состояния молекулы DD симметрии  $D_{2h}$ , имеющей два бензольных фрагмента:  $B_{2u}$  и  $A_g$  (аналоги  $B_{2u}$  в бензоле),  $B_{1u}$  и  $B_{3g}$  (аналоги  $B_{1u}$  в бензоле). В группе симметрии  $D_{2h}$  состояния  $B_{2u}$  и  $B_{1u}$  являются дипольно активными, однако (согласно своему происхождению) имеют низкие значения сил осцилляторов. В диоксинах (см. рис. 5, 6) указанным четырем переходам соответствует одна слабая, самая длинноволновая полоса А.

Полоса с максимумом 180 нм в спектре бензола обусловлена дипольно активным переходом  $E_{1u} \leftarrow S_0$ . В молекулах симметрии  $D_{2h}$ , например в DD, двум (по числу бензольных фрагментов) электронным состояниям  $E_{1u}$  бензола соответствуют электронные состояния  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $A_g$  и  $B_{3g}$ . Состояниям  $u$ -типа ( $B_{2u}$  и  $B_{1u}$ ) в DD и других диоксинах следует сопоставить интенсивные полосы поглощения **B** и **C** с макси-

мумами в области  $\sim 250$  нм, которым, согласно расчетам, соответствуют большие силы осцилляторов переходов.

Аналогию электронных состояний бензола и диоксинов подтверждают расчетные данные о структуре соответствующих  $\pi$ -МО молекул.<sup>28</sup> Так, по крайней мере для шести низших электронных состояний молекулы DD в ее бензольных фрагментах приближенно сохраняются симметрийные характеристики  $\pi$ -МО бензола. Это отражено, например, на рис. 1, где для четырех МО представлено распределение коэффициентов при  $2p_x$ -АО, центрированных на атомах шестичленных бензольных фрагментов молекулы. Видно, что это распределение подобно известному распределению коэффициентов на вакантных ( $E_{1g}$ ) и занятых ( $E_{2u}$ )  $\pi$ -МО бензола.

Атомы кислорода мало влияют на локальную симметрию рассматриваемых МО, хотя неподеленные пары электронов ( $l$ -электронов) кислорода, занимающие  $2p_x$ -АО, также вносят вклад в  $\pi$ -сопряжение (когда это разрешено типом симметрии всей МО молекулы). Наибольшее возмущение они вносят в занятые, а не в вакантные МО диоксинов.<sup>28,56</sup> Так, для высшей занятой МО молекулы DD этот вклад составляет 26%, а в состоянии  $S_1$  с атомами кислорода на атомы углерода бензольных фрагментов переносится 0.15 заряда электрона.

Обычно влияние  $l$ -электронов на  $S_1$ -состояние выражается в существенном понижении энергии  $\pi\pi^*$ -состояния по сравнению с  $\pi\pi^*$ -состоянием и в увеличении соответствующего дипольного момента перехода. Для диоксинов такое влияние  $l$ -электронов атомов кислорода и хлора на  $S_1$ -состояние мало, и состояние  $\pi\pi^*$  можно обозначать как  $\pi\pi^*$ .

В диоксинах неподеленным парам электронов ( $n$ -электронам), занимающим  $2p_z$ - или  $2p_y$ -АО, соответствуют очень глубоко расположенные МО, а полосы поглощения, соответствующие переходам  $\pi\sigma^* \leftarrow S_0$ , должны находиться в вакуумной области УФ-спектра. Согласно расчету<sup>65</sup> в области спектра между полосами А и В поглощения диоксинов, как и в бензоле, находятся полосы, соответствующие переходам  $\pi\sigma^* \leftarrow S_0$ .

Аналогия электронных переходов в DD и бензоле позволяет (с учетом малого влияния атомов хлора на спектр) объяснить распределение интенсивности полос в УФ-спектрах диоксинов.

Можно провести такую же аналогию между электронными состояниями  $\pi\pi^*$  бензола, DD и других молекул, например 9,10-антрахинона и антрацена, содержащих, как и DD, по два боковых бензольных фрагмента. Молекулы DD, 9,10-антрахинона и антрацена различаются центральными фрагментами. Сравнение спектральных и расчетных данных, касающихся их  $\pi\pi^*$ -состояний, позволяет увидеть влияние электронного строения центрального фрагмента на взаимное положение первых четырех уровней энергии. Напомним, что в DD четырем первым электронным переходам соответствует одна полоса А. Согласно расчетным и экспериментальным данным<sup>68</sup> в 9,10-антрахиноне уровень энергии состояния — аналога состояния  $S_4(B_{1u})$  в DD, оказывается настолько смещенным в коротковолновую область спектра по сравнению с первыми состояниями  $B_{2u}$ ,  $B_{3g}$  и  $A_g$ , что соответствующему переходу приписывают отдельную полосу с максимумом  $\sim 270$  нм. В молекуле антрацена уровень энергии состояния — аналога состояния  $S_4(B_{1u})$  в DD, оказывается смещенным по сравнению с остальными тремя, наоборот, в длинноволновую область спектра, и оно становится состоянием  $S_1(B_{1u})$ ; началу полосы соответствует длина волны  $\sim 280$  нм.<sup>53,69</sup>

Суммируем кратко данные о синглет-синглетных переходах в диоксинах. Длинноволновая полоса спектра поглощения имеет сложную структуру в том смысле, что «скрывает» переходы из четырех электронных состояний разного типа симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{3g}$ ,  $A_g$  и  $B_{2u}$ , где  $B_{1u}$  соответст-

вует состоянию  $S_4$ . Изменение числа атомов хлора от нуля (DD) до восьми (OCDD) не изменяет в целом эту структуру полосы, а приводит лишь к почти параллельному сдвигу уровней энергии соответствующих состояний в сторону низких частот. Взаимное положение уровней энергии состояний  $B_{1u}$  и  $B_{2u}$  существенно изменяется лишь в ряду близких по строению, но содержащих разные атомные группы в центральном фрагменте, молекул: например в DD, 9,10-антрахиноне и антрацене, в которых указанные состояния имеют одинаковое происхождение. Таким образом, структура длинноволновой полосы в спектрах диоксинов определяется присутствием эфирных групп C—O—C в центральном фрагменте молекулы.

В диоксинах состояния  $B_{2u}$ ,  $B_{3g}$  и  $A_g$  имеют близкие расчетные значения уровней энергии, поэтому для определения типа симметрии низшего состояния  $S_1$  конкретной молекулы необходимо проведение дополнительных исследований. Например, полезно получение и исследование тонкой колебательной структуры спектра флуоресценции.

Низкая интенсивность длинноволновой полосы в спектрах диоксинов объясняется ее происхождением: соответствующие ей электронные переходы являются аналогами двух первых, дипольно неактивных, переходов в бензоле. Изменение числа атомов хлора в целом слабо влияет на распределение интенсивности в УФ-спектрах диоксинов.

## V. Люминесценция

Диоксины относятся к числу люминесцирующих соединений. Люминесценция соответствует переходам  $S_1 \rightarrow S_0$  из низшего возбужденного синглетного электронного состояния (флуоресценция) и переходам  $T_1 \rightarrow S_0$  из низшего триплетного состояния (фосфоресценция). Растворы диоксинов флуоресцируют в области 310–400 нм, а в замороженном состоянии (77 К) обнаруживают яркую длительную сине-голубую фосфоресценцию. Для примера на рис. 8 представлен спектр испускания раствора DD в изопентане при 77 К.<sup>56</sup> Этот спектр отражает такую важную черту, характерную как для DD, так и для PCDD, как очень низкую интенсивность полосы флуоресценции 1 по сравнению с полосой фосфоресценции 2.

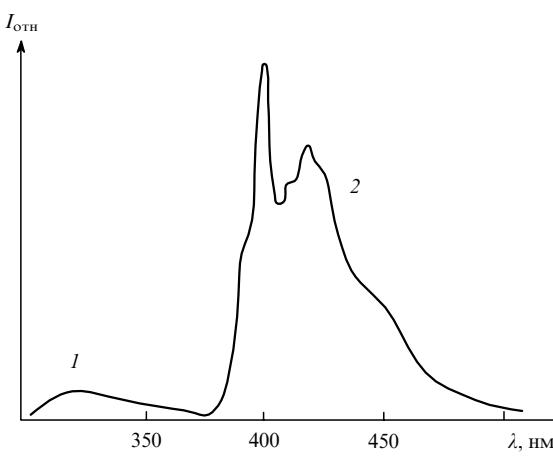


Рис. 8. Спектр люминесценции раствора DD в изопентане при 77 К.<sup>56</sup> 1 — флуоресценция, 2 — фосфоресценция.

## 1. Фотофизические характеристики люминесценции

В этом разделе представлены количественные данные о дезактивации первых синглетного и триплетного возбужденных электронных состояний диоксинов. Обсуждены экспериментальные значения квантовых выходов и времен затухания

флуоресценции ( $\phi_{\text{fl}}$  и  $\tau_{\text{fl}}$ ) и фосфоресценции ( $\phi_{\text{ph}}$  и  $\tau_{\text{ph}}$ ), значения констант скорости дезактивации низших возбужденных синглетных и триплетных электронных состояний ( $k_{\text{fl}}$  и  $k_{\text{ph}}$ ), расчетные оценки величин  $k_{\text{ph}}$  и расчетные данные о влиянии количества атомов хлора в молекуле на  $k_{\text{ph}}$  и  $\tau_{\text{ph}}$ .

### а. Флуоресценция

В спектрах флуоресценции растворов DD и PCDD наблюдается бесструктурная полоса (см. рис. 8). Селективное лазерное возбуждение флуоресценции, часто приводящее к появлению тонкой (колебательной) структуры спектра растворов,<sup>70</sup> не позволило все же получить этим методом структурный спектр исследованных молекул ( $\beta$ -TCDD, 1,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD и OCDD).<sup>58</sup>

Ниже представлены наиболее полные описанные в литературе экспериментальные данные о дезактивации состояния  $S_1$  для растворов DD в изопентане<sup>29, 56</sup> и этаноле.<sup>71</sup>

$\phi_{\text{fl}}$	$\tau_{\text{fl}}, \text{нс}$	$k_{\text{fl}}, \text{с}^{-1}$	Ссылки
0.003	3.5	$0.9 \cdot 10^6$	56
0.000	< 1	—	71
—	—	$1.6 \cdot 10^7$	29

Для  $\beta$ -TCDD по приближенной оценке  $\tau_{\text{fl}} \approx 10 \text{ нс}$  (пары, 473 К)<sup>58</sup> и  $k_{\text{fl}} \approx 4.0 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  (пары и раствор в CHCl<sub>3</sub>, 77 К).<sup>29</sup> Причиной различия приведенных значений  $\phi_{\text{fl}}$  и  $\tau_{\text{fl}}$ , полученных в цитируемых работах для DD, является как проведение измерений на пределе возможностей используемой авторами аппаратуры, так и влияние растворителя.

Значения  $k_{\text{fl}}$  растворов DD в изопентане получены разными методами.<sup>29, 56</sup> Для молекулы DD (а также  $\beta$ -TCDD) значения  $k_{\text{fl}}$  для перехода  $S_1(B_{2u}) \rightarrow S_0$  оценивались<sup>29</sup> с использованием расчетных данных о соотношении сил осцилляторов переходов  ${}^1B_{2u} \leftarrow S_0$  и  ${}^1B_{1u} \leftarrow S_0$ , которым соответствует длинноволновая полоса А в спектрах поглощения, и экспериментальных данных об интегральной интенсивности этой полосы (см. рис. 5, 6). Полученные данным методом значения  $k_{\text{fl}}$  завышены, так как вклад в интегральный коэффициент поглощения полосы А могут давать переходы, обусловленные герцберг-теллеровскими вибрационными взаимодействиями. В другом методе<sup>56</sup> значение  $k_{\text{fl}}$  оценивали, исходя из выражения  $k_{\text{fl}} = \phi_{\text{fl}} / \tau_{\text{fl}}$ .

Пока трудно дать объяснение столь большому (на порядок) расхождению значений  $k_{\text{fl}}$  для DD. Главная причина может заключаться в следующем. Одно значение<sup>29</sup> соответствует дипольно разрешенному переходу  ${}^1B_{2u} \rightarrow S_0$ . Другая, меньшая величина  $k_{\text{fl}}$ ,<sup>56</sup> возможно, соответствует излучению из синглетного  $S_1$ -состояния g-типа, а не u-типа, например переходу  ${}^1A_g \rightarrow S_0$ , т.е. переходу разрешенному только с учетом герцберг-теллеровских внутримолекулярных взаимодействий. Следует также принять во внимание некоторые возможные погрешности как в спектральных измерениях, так и в квантовохимических расчетах.

Выявлена<sup>56</sup> интересная зависимость квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции от структурного фактора для молекул DD, дигидроантрацена и ксантина.

	Дигидроантрацен	Ксантен	DD
$\phi_{\text{fl}}$	0.26	0.26	0.003
$\phi_{\text{ph}}$	0.14	0.14	0.4

Несмотря на то, что молекулы дигидроантрацена и ксантина обладают одинаковыми значениями квантовых выходов люминесценции, величина  $\phi_{\text{fl}}$  для DD значительно меньше. Вместе с тем значение  $\phi_{\text{ph}}$  для DD почти в 3 раза больше, чем для дигидроантрацена и ксантина.

По данным расчета<sup>56</sup> состояние  $S_1$  в молекулах ксантина и DD можно отнести к орбитальному типу  $\pi/\pi^*$ , и изменение

$\pi$ -электронной плотности на атомах кислорода в этом состоянии для них почти одинаковое. Поэтому полагают, что резкое (на два порядка) уменьшение величины  $\phi_{\text{fl}}$  для DD по сравнению с ксантином обусловлено большой величиной константы скорости интеркомбинационной конверсии ( $k_{\text{isc}}$ )  $S_1 \xrightarrow{\text{ISC}} T_1$  в DD.

Известно, что величина  $k_{\text{isc}}$  для переноса энергии между состояниями разной орбитальной природы —  $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  (или  $\sigma\sigma^*$ ) — на несколько порядков превышает эту величину для состояний одинаковой орбитальной природы ( $\pi\pi^*$  и  $\pi\pi^*$ ).<sup>72</sup> На этом основании большую величину  $k_{\text{isc}}$  для DD связывают<sup>56</sup> с появлением только у DD состояния  $T_1$ -типа  $\pi\pi^*$  с энергией, очень близкой к энергии состояний  $\pi\pi^*$  в этой молекуле (с двумя атомами кислорода) по сравнению с молекулой ксантина (с одним атомом кислорода). Однако из расчетных данных о состояниях  $\pi\pi^*$ ,  $\pi\sigma^*$  и  $\sigma\pi^*$  следует, что энергии соответствующих триплетных состояний молекулы DD более чем на 10000 см<sup>-1</sup> превышают энергию состояния  $S_1$ .<sup>29, 65</sup> Такие состояния не могут обеспечить высокое значение  $k_{\text{isc}}$ . Различие констант  $\phi_{\text{fl}}$  в ксантине и DD, возможно, обусловлено различием симметрии молекул ксантина ( $C_{2v}$ ) и DD ( $D_{2h}$ ), а в частности, тем, что состояние  $S_1$  в молекуле DD, возможно, принадлежит g-типу: на рис. 7 первая линия в спектре перехода  $S_1 \leftarrow S_0$  имеет относительно малую интенсивность. Вопрос о причине низкого значения  $\phi_{\text{fl}}$  в DD, мы полагаем, остается открытым.

### б. Фосфоресценция

Фосфоресценции соответствует относительно интенсивная полоса в спектре на рис. 8. В особых условиях эксперимента удалось получить спектры DD и PCDD с четкой колебательной структурой этой полосы (см. раздел V.2).

Для ряда диоксинов измерены времена жизни фосфоресценции  $\tau_{\text{ph}}$  при 77 К.<sup>2, 43, 56, 64, 65, 73</sup> Для DD, например,  $\tau_{\text{ph}} = 0.54 \text{ с}$  (77 К, раствор в смеси этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5))<sup>2</sup> и 0.7 с (77 К, раствор в изопентане).<sup>56</sup> Для хлорзамещенных производных время жизни фосфоресценции меньше, чем для незамещенного DD.<sup>2</sup>

Для PCDD наблюдается существенное расхождение значений  $\tau_{\text{ph}}$ , полученных разными авторами. Так, для ряда диоксинов (от моно- до октазамещенного) представлены<sup>2</sup> значения  $\tau_{\text{ph}}$ , находящиеся в интервале от 0.29 до 0.075 с. По данным других авторов<sup>73</sup> и для другого ряда тетра- и пентазамещенных диоксинов в n-гексане значения  $\tau_{\text{ph}}$  находятся в диапазоне 1.55–1.03 с. Для единственного общего, исследованного в обеих работах, соединения 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD приводятся<sup>2, 73</sup> значения  $\tau_{\text{ph}}$ , отличающиеся более чем на порядок: 0.057 и 1.03 с. При этом каждая группа авторов отмечает небольшие различия величин  $\tau_{\text{ph}}$  в исследованном ими ряду диоксинов. Меньшие значения  $\tau_{\text{ph}}$  получены<sup>2</sup> для тех диоксинов, которые содержат несколько (3 или 4) атомов Cl лишь в одном бензольном фрагменте.

Большие различия значений  $\tau_{\text{ph}}$  для PCDD, полученных в разных работах, обусловлены, по-видимому, какой-то систематической ошибкой измерения (а не разными растворителями). Для OCDD,  $\beta$ -TCDD и  $\alpha, \beta$ -TCDD времена  $\tau_{\text{ph}}$  измерены (см. ниже) при 77 К для растворов в n-гексане.<sup>43, 64, 65</sup> Как оказалось, эти значения неплохо согласуются с  $\tau_{\text{ph}}$ , измеренными для растворов в смеси этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5).<sup>2</sup>

	OCDD	$\beta$ -TCDD	$\alpha, \beta$ -TCDD
<i>n</i> -Гексан			
$\tau_{\text{ph}}, \text{с}$	0.30	0.20	0.30
Смесь растворителей			
$\tau_{\text{ph}}, \text{с}$	0.25	—	0.25

Излучательные переходы  $T \rightarrow S_0$  разрешены в результате внутримолекулярных спин-орбитальных (SO) и вибранно-спин-орбитальных (VSO) взаимодействий.<sup>74,75</sup> Соответственно константа скорости  $k_{\text{rad}}$  излучательной дезактивации триплетного состояния может быть представлена в виде  $k_{\text{rad}} = k_{\text{SO}} + k_{\text{VSO}}$ ; в случае фосфоресценции  $T = T_1$  и  $k_{\text{rad}} = k_{\text{ph}}$ . Данные о распределении интенсивности в тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах фосфоресценции предлагаются использовать<sup>76</sup> для оценки величины соотношения  $k_{\text{VSO}}$  и  $k_{\text{SO}}$ . Такие оценки, полученные для состояний  $T_1$  молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD, показывают,<sup>42</sup> что значение константы скорости фосфоресценции  $k_{\text{ph}}$  в этих молекулах обусловлено разными механизмами внутримолекулярных взаимодействий: в DD оно определяется исключительно вибранно-спин-орбитальными взаимодействиями, а в  $\beta$ -TCDD и OCDD — как спин-орбитальными, так и вибранно-спин-орбитальными взаимодействиями (см. раздел V.2).

Остановимся далее на данных о  $k_{\text{ph}}$ . Из измеренных для молекулы DD<sup>56</sup> значений  $\tau_{\text{ph}}$  и  $\phi_{\text{ph}}$  следует, что  $k_{\text{ph}} = 0.57 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{\text{SO}} = 0$ , а значит,  $k_{\text{ph}} = k_{\text{VSO}}$ . Для PCDD в настоящее время нет экспериментальных данных о величинах  $k_{\text{ph}}$ , хотя известны значения  $\tau_{\text{ph}}$ , которые определяются из выражения

$$\tau_{\text{ph}} = \frac{1}{k_{\text{ph}} + k_{\text{nr}}^T},$$

где  $k_{\text{ph}}$  — константа скорости излучательной, а  $k_{\text{nr}}^T$  — безызлучательной дезактивации состояния  $T_1$ . Для нескольких молекул диоксинов выполнены<sup>43,64,65</sup> теоретические оценки величин  $k_{\text{SO}}$ ,  $k_{\text{VSO}}$  и  $k_{\text{ph}}$ .

В результате квантовохимических расчетов оценены значения  $k_{\text{SO}}$  для молекул DD,  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD и установлено,<sup>43,64,65</sup> что количество и положение атомов Cl в молекуле влияет на величины  $k_{\text{SO}}$  состояний  ${}^3B_{1u}$ . Сделан вывод, что, во-первых, каждый из гетероатомов O,  $\alpha$ -Cl или  $\beta$ -Cl в этих молекулах вносит аддитивный вклад в дипольный момент перехода  $P_{0-0}$  (квадрат которого связан с величиной  $k_{\text{SO}}$ ). Во-вторых, установлен компенсационный эффект влияния атомов  $\alpha$ -Cl и  $\beta$ -Cl на величину  $P_{0-0}$ . В результате оказалось, что отношение  $k_{\text{SO}}(\beta\text{-TCDD})/k_{\text{SO}}(\text{OCDD}) = 3.6$ , т.е. уменьшение количества атомов Cl в молекулах  $\beta$ -TCDD вдвое по сравнению с OCDD приводит не к уменьшению, а к значительному увеличению компонента  $k_{\text{SO}}$  константы скорости  $k_{\text{rad}}$ . Сделан вывод,<sup>43,65</sup> что компенсационный эффект влияния нескольких гетероатомов (одинаковых, но неэквивалентных по положению в молекуле) на спин-орбитальные взаимодействия, выявленный при исследовании диоксинов, может быть полезен при установлении причин известного аномального влияния<sup>77,78</sup> внутреннего тяжелого атома на значения  $k_{\text{ph}}$  и  $\tau_{\text{ph}}$  в некоторых органических молекулах.

С учетом расчетных значений  $k_{\text{SO}}$  и экспериментальных данных о величине отношения  $k_{\text{SO}}/k_{\text{VSO}}$  получены следующие оценки значений констант скорости  $k_{\text{ph}}$  для  $\beta$ -TCDD и OCDD: 7 и 5  $\text{с}^{-1}$ . Моделирование значений  $k_{\text{nr}}^T$  позволило также теоретически оценить<sup>64</sup> величину отношения  $\tau_{\text{ph}}$  в этих молекулах ( $\tau_{\text{ph}}(\text{OCDD})/\tau_{\text{ph}}(\beta\text{-TCDD}) = 1.6 \pm 0.2$ ), которая согласуется с экспериментальным значением 1.5 (см. выше экспериментальные данные о величине  $\tau_{\text{ph}}$ ). Абсолютные расчетные значения  $\tau_{\text{ph}}$  для этих молекул также оказались близкими к экспериментальным. Например, для OCDD расчетное значение  $\tau_{\text{ph}} = 0.10 - 0.20 \text{ с}$ .

## 2. Тонкоструктурные спектры фосфоресценции

В этом разделе рассмотрены полученные в результате исследований тонкоструктурных спектров фосфоресценции диоксинов данные об энергиях и типах симметрии низших триплетных электронных состояний, о частотах и типах симметрии колебаний (в частности, низкочастотных), о

вкладе спин-орбитальных и вибранно-спин-орбитальных внутримолекулярных взаимодействий в константу скорости фосфоресценции. Приведены результаты теоретических расчетов изменения электронной плотности, а также оценок изменения геометрии молекул в низшем возбужденном триплетном  $\pi\pi^*$ -состоянии по сравнению с основным электронным.

### a. Спектры при 77 К

Ниже рассмотрены экспериментальные данные о влиянии растворителей (неразветвленных алканов) на вид низкотемпературных спектров фосфоресценции диоксинов.

В широкополосных спектрах фосфоресценции (см., например, рис. 8) структура может быть выявлена в особых условиях, которые включают проведение эксперимента при низких температурах, выбор растворителя, а в ряде случаев также выбор длины волны возбуждающего света.<sup>70,79</sup> Эти условия эксперимента должны обеспечивать малые электрон-фононные взаимодействия, а также малые неоднородное и однородное уширение спектра.<sup>70,80</sup> Широко известным методом получения структурных спектров люминесценции сложных органических соединений является метод Шпольского.<sup>79</sup> В его основе лежит использование в качестве растворителей *n*-алканов (*n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана и др.), образующих при низких температурах поликристаллическую массу. Такие растворители обеспечивают небольшое неоднородное уширение спектра. При глубоком охлаждении растворов люминесцирующих молекул в этих растворителях до температуры кипения жидкого азота (77 К) или жидкого гелия (4.2 К) уменьшается электрон-фононное взаимодействие и однородное уширение спектра.<sup>80</sup> В результате электронно-колебательные (вибронные) спектры испускания состоят из большого числа квазилиний (линий). Такие спектры принято называть квазилинейчатыми или тонкоструктурными.

Колебательная структура спектров фосфоресценции DD и PCDD выявлена при 77 К для растворов в смеси этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5)<sup>2</sup> и в *n*-углеводородах.<sup>81,82</sup> При использовании метода Шпольского для получения возможно более четкой структуры спектра при заданной температуре важно подобрать растворитель. Одним из критериев подбора растворителя служит правило Болотниковой<sup>83</sup> о соразмерности линейных размеров молекул растворителя и исследуемого вещества. Из-за высокой токсичности диоксинов вопрос выбора растворителя был детально исследован только для DD.<sup>81</sup> Установлено, что наиболее четкая структура спектра наблюдается в матрицах *n*-гексана и *n*-гептана (рис. 9). Для этих растворов по сравнению со смесью этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5) спектры имеют более структурный вид.

В структурных спектрах фосфоресценции твердых растворов наблюдаются так называемые компоненты мультиплета Шпольского, которые обусловлены свечением разных центров. Каждому из центров свечения соответствуют линии переходов на колебательные подуровни основного электронного состояния (это вибранная структура спектра), а также линии, соответствующая чисто электронному переходу (если он дипольно разрешен), с частотой  $v_{0-0}$ . В результате спектр часто имеет очень сложную структуру. При 77 К линии обычно значительно уширены за счет фононного крыла и часто называются квазилиниями.<sup>62,70</sup>

В табл. 6 представлены максимумы квазилиний (1–9) в спектрах DD и PCDD,<sup>82</sup> причем в твердых растворах в углеводородах не удалось получить квазилинейчатый спектр только для 1,2,3,4,6-Cl<sub>5</sub>DD. Спектр этого соединения имеет вид широкой бесструктурной полосы с максимумом при 480 нм. Таким же вид спектра с максимумом при 485 нм получен для растворов 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD в смеси этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5) и *n*-гексане при 77 К.<sup>2,73</sup>

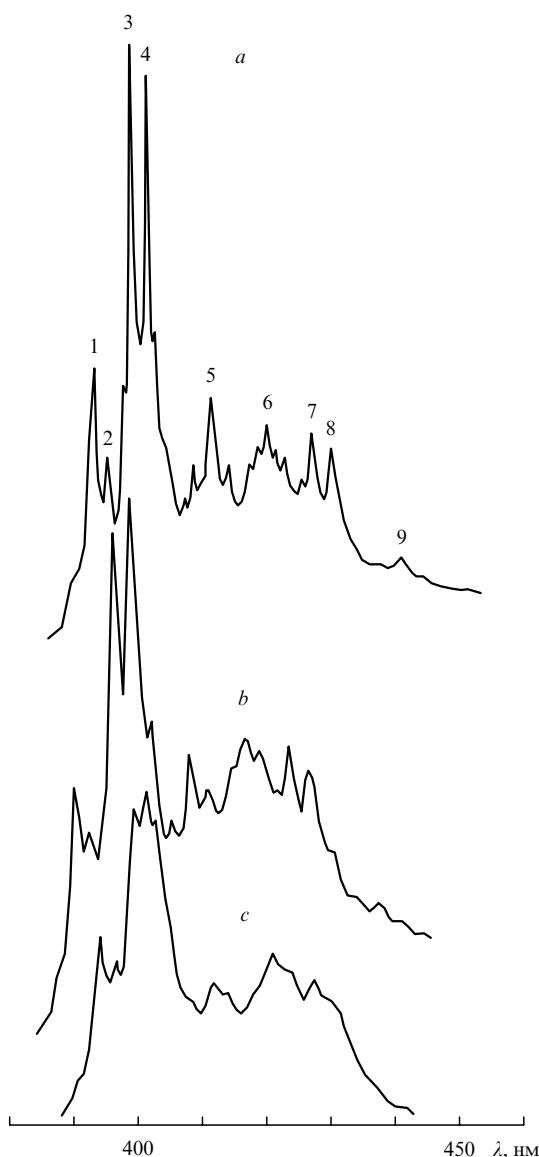


Рис. 9. Спектр фосфоресценции растворов DD в *n*-гексане (a), *n*-гептане (b) и *n*-октане (c) при 77 К.<sup>81</sup> Значения  $\lambda$  в максимумах пронумерованных линий см. табл. 6.

Коснемся возможной причины бесструктурного вида и батохромного смещения полосы фосфоресценции в спектрах растворов 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD<sup>2,73</sup> и 1,2,3,4,6-Cl<sub>5</sub>DD.<sup>82</sup> Особенностью этих молекул является то, что в них одно бензольное кольцо полностью хлорировано, а в другом либо нет атомов хлора, либо содержится только один атом. Молекулы со столь асимметричным расположением атомов хлора являются полярными.

Как показали проведенные исследования, полярные молекулы кислородсодержащих соединений в предельных углеводородах димеризуются.<sup>84</sup> Поэтому можно предположить, что широкие бесструктурные полосы спектров фосфоресценции 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD и 1,2,3,4,6-Cl<sub>5</sub>DD принадлежат их димерам. Однако для более точного ответа на вопрос о причине бесструктурного вида и батохромного смещения полосы фосфоресценции в спектрах этих соединений по сравнению с другими PCDD требуются дополнительные исследования.

Данные о положении максимумов квазилиний в спектрах, а также о распределении относительных интенсивностей квазилиний позволили сделать вывод<sup>82,85</sup> о высокой индивидуальности этих спектров и возможности их использования для идентификации различных диоксинов, в частности, изомеров (см. раздел VI).

## 6. Спектры при 4.2 К

В результате исследования спектров фосфоресценции ряда диоксинов при 4.2 К (см. соединения в табл. 6) установлено,<sup>82</sup> что при понижении температуры от 77 до 4.2 К полуширина квазилиний уменьшается примерно на порядок (до величины 0.2–0.5 нм) и возрастает пиковая интенсивность линий. При этом, если при температуре кипения жидкого азота спектры состоят в среднем из 10–15 квазилиний, то при 4.7 К их число достигает нескольких десятков.

При низких температурах (например, 4.2 К) вибронная структура в спектрах излучения обусловлена переходами с нулевого колебательного подуровня электронного возбужденного состояния на различные колебательные подуровни основного электронного состояния  $S_0$ . В таком спектре наблюдаются частоты колебаний, которые обнаруживаются в колебательных спектрах (ИК и КР). На рис. 10 представлен в качестве примера тонкоструктурный спектр фосфоресценции раствора DD, а в табл. 7 — интерпретация структуры этого спектра,<sup>41</sup> заключающаяся в определении компонентов мультиплета Шпольского, частот чисто электронных переваренных линий см. табл. 6.

Таблица 6. Положение максимумов квазилиний в спектрах фосфоресценции растворов диоксинов в *n*-гексане при 77 К.<sup>82</sup>

Соединение	$\lambda$ , нм									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
DD	394	396	<b>400</b>	<b>402</b>	412	420	427	430	441	
2-CIDD	396	399	<b>402</b>	408	410	414	<b>424</b>	430		
2,3-Cl <sub>2</sub> DD	402	<b>406</b>	407	412	<b>416</b>	<b>429</b>				
2,3,8-Cl <sub>3</sub> DD	<b>403</b>	<b>407</b>	<b>408</b>	410	415	418	<b>432</b>			
2,3,7,9-Cl <sub>4</sub> DD	<b>406</b>	<b>410</b>	412	417	420	428	434	438		
2,3,8,9-Cl <sub>4</sub> DD	<b>406</b>	407	<b>410</b>	<b>417</b>	428	434	439			
$\beta$ -TCDD	<b>410</b>	412	417	421	433	<b>438</b>	441	447		
$\alpha, \beta$ -TCDD	<b>409</b>	<b>411</b>	415	417	419	426	433	437	440	
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	410	<b>413</b>	415	<b>421</b>	436	<b>442</b>	451			
1,2,3,4,6-Cl <sub>5</sub> DD	480									
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	<b>408</b>	415	<b>420</b>	426						
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	<b>414</b>	<b>417</b>	<b>424</b>	440	443	446				
OCDD	419	423	<b>430</b>	436	443	449	<b>454</b>	462		

Примечание. Цифрами 1–9 отмечены номера линий в спектре. Жирным шрифтом отмечены длины волн, соответствующие наиболее интенсивным квазилиниям в спектрах фосфоресценции.

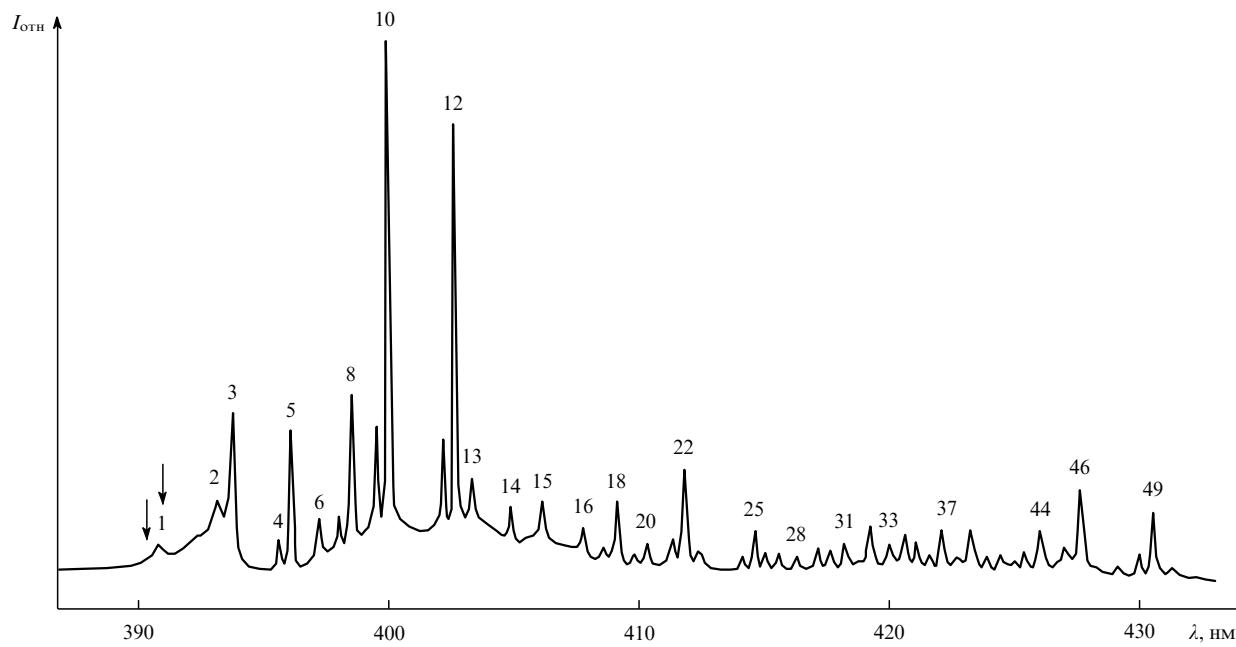


Рис. 10. Спектр фосфоресценции DD в *n*-гексане при 4.2 К.<sup>41</sup> Интерпретацию спектра см. в табл. 7. Стрелками указано положение компонентов мультиплета Шпольского, соответствующих чисто электронному переходу.

ходов  $v_{0-0}$ , частот фундаментальных колебаний и суммарных частот колебаний. Такой же анализ структуры спектров выполнен для растворов  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD.<sup>39, 42, 43</sup>

Переход  $T_1 \rightarrow S_0$ , запрещенный по спину, разрешается в результате спин-орбитальных, а также вибранно-спин-орбитальных взаимодействий.<sup>74, 75</sup> В результате в тонкострук-

Таблица 7. Положение максимумов линий ( $v_N$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интерпретация спектра фосфоресценции DD в *n*-гексане (см. рис. 10).

Номер линии <i>N</i>	$v_N$ , $\text{см}^{-1}$	Компоненты мультиплета Шпольского	$\Delta v^a$	Интерпретация <sup>b</sup>	Номер линии <i>N</i>	$v_N$ , $\text{см}^{-1}$	Компоненты мультиплета Шпольского	$\Delta v^a$	Интерпретация <sup>b</sup>
1	25628	I	0	0-0	25	24134	II	1461	$v_5 + v_{10}$ (722)
	25595	II	0	0-0	26	24116	II	1479	?
2	25439	I	189	$v_1$ ( <i>h</i> )	27	24081	II	1514	?
3	25407	II	188	$v_1$ ( <i>h</i> )	28	24035	II	1560	?
4	25296	I	332	$v_2$ ( <i>y</i> )	29	23992	II	1603	$v_4 + v_{11}$ (1027)
5	25266	II	329	$v_2$ ( <i>y</i> )	30	23964	II	1631	$v_3 + v_{12}$ (1146)
6	25188	III		0-0 ?	31	23931	II	1664	?
7	25141	I	487	$v_3$ ( <i>z</i> )	32	23873	II	1722	$v_4 + v_{12}$ (1146)
8	25110	II	485	$v_3$ ( <i>z</i> )	33	23830	II	1765	$v_5 + v_{11}$ (1026)
9	25052	I	576	$v_4$ ( <i>w</i> )	34	23792	II	1803	$v_4 + v_{13}$ (1227)
10	25019	II	576	$v_4$ ( <i>w</i> )	35	23766	II	1829	?
11	24887	I	741	$v_5$ ( <i>g</i> )	36	23738	I	1890	$v_5 + v_{12}$ (1149)
12	24856	II	739	$v_5$ ( <i>g</i> )			II	1857	$v_4 + v_9 + v_{10}$ (715)
13	24814	II	781	$v_6$ ( <i>v</i> )	37	23710	II	1885	$v_5 + v_{12}$ (1146)
14	24719	II	876	$v_7$ ( <i>i</i> )	38	23672	I	1956	$v_5 + v_{13}$ (1215)
15	24639	II	956	$v_8$ ( <i>j</i> )	39	23646	II	1949	$v_5 + v_{13}$ (1210)
16	24535	II	1060	$v_3 + v_9$ (575)					$v_2 + v_{14}$ (1620)
17	24484	I	1144	$v_4 + v_9$ (568)	40	23610	II	1985	?
18	24453	II	1142	$v_4 + v_9$ (566)	41	23571	II	2024	$v_5 + v_9 + v_{10}$ (719)
19	24418	II	1177	?	42	23544	II	2051	?
20	24383	II	1212	$v_3 + v_{10}$ (727)	43	23520	I	2108	$v_3 + v_{14}$ (1621)
21	24325	I	1303	$v_4 + v_{10}$ (727)			II	2104	$v_3 + v_{14}$ (1619)
				$v_5 + v_9$ (562)	44	23491	II	2200	$v_4 + v_{14}$ (1624)
					45	23428	I	2199	$v_4 + v_{14}$ (1623)
22	24295	II	1300	$v_4 + v_{10}$ (724)			II	2283	?
				$v_5 + v_9$ (561)	46	23396	II	2359	$v_5 + v_{14}$ (1618)
23	24264	II	1331	?	47	23312	II		
24	24164	I	1464	$v_5 + v_{10}$ (723)	48	23269	I	2355	$v_5 + v_{14}$ (1616)
					49	23240	II		

<sup>a</sup>  $\Delta v = v_{0-0} - v_N$ , где  $v_{0-0}$  — частота чисто электронного перехода. <sup>b</sup> Указан порядковый номер *L* найденного в спектре фосфоресценции фундаментального колебания. Частоты  $v_L$ , выделенные из суммарных колебаний, с номерами *L* = 9–14 соответствуют полносимметричным фундаментальным колебаниям (их частоты указаны в скобках); частоты  $v_L$  с номерами *L* = 1–8 отнесены к неплоским колебаниям типов симметрии  $B_{3u}$  и  $A_u$  (их буквенные обозначения даны в скобках).

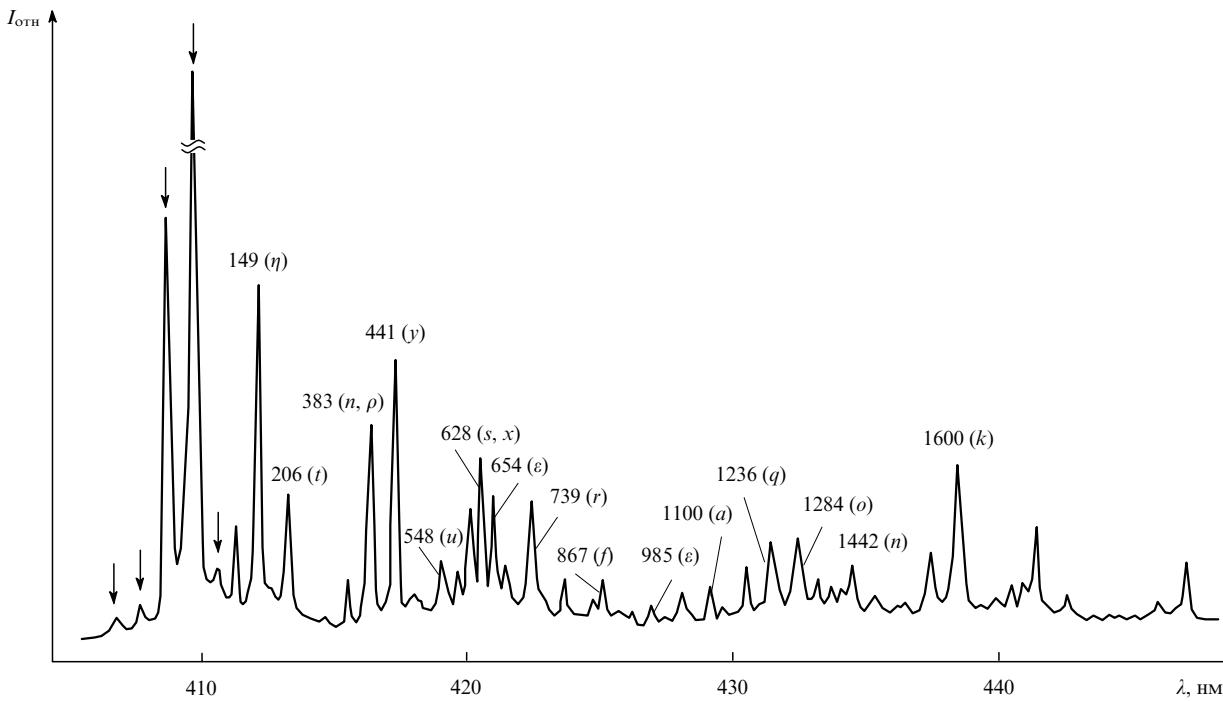


Рис. 11. Спектр фосфоресценции  $\beta$ -TCDD в *n*-гексане при 4.2 К.<sup>39</sup> Стрелками указано положение компонентов мультиплета Шпольского, соответствующих чисто электронному переходу. В максимумах линий наиболее интенсивных компонент мультиплета приведены частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) только фундаментальных колебаний. В скобках указана интерпретация колебаний (см. табл. 1).

турных электронных спектрах наблюдаются не все колебания, а лишь полносимметричные и только некоторые типы неполносимметричных. Учет характерных величин матричных элементов<sup>72</sup> спин-орбитальных взаимодействий и дипольных моментов переходов  ${}^1\sigma\pi^* \rightarrow S_0$  и  ${}^1\pi\pi^* \rightarrow S_0$ , от которых зависит интенсивность линий, позволяет заключить,<sup>30</sup> что неплоским колебаниям могут соответствовать интенсивные линии в спектрах  $\pi\pi^*$ -фосфоресценции. Такие вибронные линии действительно наблюдаются в спектрах фосфоресценции диоксинов (см. рис. 10, 11 и табл. 7).

Для диоксинов определение симметрии состояния  $T_1$  затруднено. Согласно квантовохимическим расчетам<sup>29, 65</sup> двум самым низким по энергии триплетным состояниям  $\pi\pi^*$  (точнее,  $\pi/\pi^*$ ) соответствуют электронные функции  $g$ - и  $u$ -типов, причем  $T$ -состояние  $u$ -типа по своей орбитальной структуре является аналогом четвертого синглетного  $\pi\pi^*$ -состояния  $S_4(B_{1u})$ , полоса которого «скрыта» в длинноволновой полосе поглощения (см. рис. 5, 6). Разность энергий двух состояний  $T$  мала ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ), а изменение положения атомов хлора в молекулах PCDD может менять взаимное положение этих триплетных состояний. Однако точность расчета недостаточна для установления, какое из состояний расчетных типов симметрии  $B_{3g}$  или  $B_{1u}$  является низшим ( $T_1$ ). К тому же в спектрах  $\pi\pi^*$  фосфоресценции диоксинов, молекулы которых обладают центром инверсии, интенсивные линии, соответствующие неплоским колебаниям, могут наблюдаваться в случаях как запрещенных по симметрии переходов (когда  $T_1$  принадлежит  $g$ -типу симметрии), так и разрешенных (когда  $T_1$  принадлежит  $u$ -типу симметрии).

Вопрос о типе симметрии состояния  $T_1$  может быть решен в результате установления типа симметрии неполносимметричных колебаний, частоты которых  $v(\text{фос})$  наблюдаются в спектрах фосфоресценции. Так, при переходах  $T_1 \rightarrow S_0$  из состояний одного из типов симметрии ( $g$  или  $u$ ) разрешается (согласно правилам отбора<sup>75</sup>) появление неполносимметричных, в частности неплоских, колебаний только определенного типа симметрии:  $u$  или  $g$  соответственно. Эти правила использовали<sup>39, 41–43</sup> для определения типа симметрии состояния  $T_1$ .

Для молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD эти состояния отнесены к разным ( $B_{3g}$  и  $B_{1u}$ ) типам симметрии (рис. 12). В работе<sup>42</sup> для указанных соединений также определены экспериментальные значения энергий ( $v_{0-0}$ ) состояния  $T_1$  и соответствующих величин отношения  $k_{\text{SO}}/k_{\text{VS0}}$  компоненты константы скорости фосфоресценции.

	DD	$\beta$ -TCDD	OCDD
$v_{0-0}, \text{ см}^{-1}$	25595	24410	23836
$k_{\text{SO}}/k_{\text{VS0}}$	0 : 1	1 : 0.7	1 : 3.3

Частоты  $v_{0-0}$  чисто электронных переходов  $T_1 \rightarrow S_0$ , разрешенных или запрещенных по орбитальной симметрии, в ряду молекул DD,  $\beta$ -TCDD и OCDD слегка уменьшаются<sup>39, 41–43</sup> (выше представлены частоты  $v_{0-0}$  одного из нескольких компонентов мультиплета Шпольского, которому соответствуют наиболее интенсивные вибронные линии спектра).

Неплоские колебания диоксинов имеют низкие частоты, которые для подавляющего числа диоксинов неизвестны из ИК-спектров и спектров КР. Поэтому при отсутствии экспериментальных данных типы симметрии колебаний, частоты которых  $v(\text{фос})$  наблюдаются в спектрах фосфоресценции, определяются путем сопоставления расчетных частот колебаний и  $v(\text{фос})$ . В целом такое сопоставление дает удовлетворительный результат (см. спектр фосфоресценции  $\beta$ -TCDD на рис. 11 и данные о частотах фундаментальных колебаний  $\beta$ -TCDD в табл. 2–5).

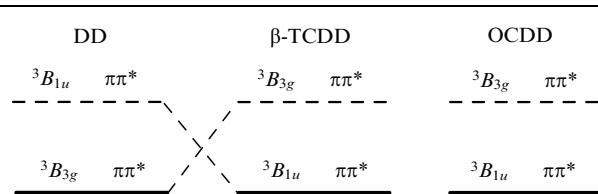


Рис. 12. Симметрия электронных состояний  $T_1$  и  $T_2$ .<sup>42</sup>

Интерпретация спектров фосфоресценции, соответствующих запрещенному чисто электронному переходу, представляет собой наиболее сложный случай, так как в таком спектре сложно найти линии, соответствующие компонентам мультиплета Шпольского и частотам  $\nu_{0-0}$  (см., например, рис. 10 и табл. 7, данные для DD). Положение линий, соответствующих частотам  $\nu_{0-0}$ , определяются из значений  $\nu(\text{фос})$ , соответствующих неполносимметричным колебаниям. Поэтому для интерпретации таких спектров необходимо иметь надежные экспериментальные (из ИК-спектров, спектров КР) или расчетные данные о низкочастотных колебаниях молекул.

По данным квантовохимического расчета<sup>43, 65</sup> состояние  $T_2(B_{1u})$  молекулы DD и состояние  $T_1(B_{1u})$  молекул  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD очень близки по своей орбитальной структуре и являются состояниями с переносом заряда. Для  $\beta$ -TCDD рассчитаны<sup>86</sup> изменения  $\pi$ -электронной плотности на атомах и на валентных связях в состоянии  $T_1$  по сравнению с состоянием  $S_0$  (рис. 13). Сделан вывод, что в этом состоянии происходит перенос заряда со всех гетероатомов молекулы на атомы углерода, а в центральном фрагменте молекулы увеличивается электронная плотность на связях C—O, что свидетельствует об их укорачивании.

Используя данные о частотах  $\nu_{0-0}$ , соответствующих синглетному  $S_1$  (см.<sup>23</sup>) и триплетному  $T_1$  (см. рис. 12) состояниям молекул DD и  $\beta$ -TCDD в растворах, можно оценить разности энергий этих состояний: 7430 и 6940 см<sup>-1</sup>. Эти значения типичны для ароматических молекул с электроно-донорной группой,<sup>69</sup> что согласуется с расчетными данными о характере перераспределения электронной плотности в состояниях  $S_1$  и  $T_1$ .

В тонкоструктурных спектрах фосфоресценции распределение интенсивностей вибронных линий зависит от внутримолекулярных взаимодействий.<sup>62, 63, 87</sup> Относительные интенсивности вибронных линий с максимумами  $\nu_{0-0} - \nu_N$ , соответствующих фундаментальным колебаниям с частотами  $\nu_N$ , измерены в спектрах фосфоресценции DD,  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD.<sup>39, 41–43</sup>

Распределение интенсивностей линий, соответствующих полносимметричным колебаниям, определяется франк-кондоновским взаимодействием, в результате которого в возбужденном электронном состоянии меняется равновесная геометрия молекулы. При этом сохраняется симметрия ядерной конфигурации, характерной для состояния  $S_0$ . Изменение геометрии приводит к сдвигу минимума электронного потенциала ( $\Delta_e$ ) вдоль нормальных колебательных координат  $Q$ .<sup>62</sup>

Значения  $\Delta_e$  экспериментально определены для электронного состояния молекулы DD<sup>28</sup> типа  $T_1(^3B_{3g})$  и для электронного состояния молекулы  $\beta$ -TCDD<sup>86</sup> типа  $T_1(^3B_{1u})$ . Для  $\beta$ -TCDD наибольшая величина  $\Delta_e$  соответствует нормальной координате с индексом  $\eta$ , которая описывает повороты связи C—Cl в плоскости молекулы (см. буквенные обозначения колебаний в табл. 1). Для всех названных моле-

кул наибольшая величина  $\Delta_e$  для колебаний, относящихся к бензольным фрагментам молекул, соответствует нормальной координате  $Q_k$ , что характерно для электронных состояний типа  $B_{3g}$  или  $B_{1u}$  (но не  $A_g$  или  $B_{2u}$ ).<sup>28, 30</sup>

С использованием простой теоретической модели франк-кондоновских взаимодействий,<sup>28</sup> удовлетворительно передающей экспериментальные величины  $\Delta_e$ , оценены<sup>28, 86</sup> величины изменения геометрических параметров в бензольных фрагментах молекул DD и  $\beta$ -TCDD в состояниях  $T_1$ . Оказалось, что изменения длин всех связей, ориентированных параллельно оси  $z$  молекулы (C(2)—C(3) и трех остальных), примерно на порядок больше по сравнению с изменениями длин остальных связей бензольных фрагментов. Это согласуется с результатами, полученными из расчета электронных состояний в приближении INDO/S (см. рис. 13). Величины изменения длин связей почти одинаковы в каждой из молекул и равны 0.021 и 0.027 Å для DD и  $\beta$ -TCDD. В молекуле  $\beta$ -TCDD связи C—Cl поворачиваются в ее плоскости на угол 0.9° согласно приближенной оценке.<sup>39</sup>

Интенсивность той части спектра фосфоресценции, которая связана с чисто электронным переходом и с полносимметричными колебаниями, определяется спин-орбитальными взаимодействиями, а другой части спектра — вибронно-спин-орбитальными взаимодействиями.<sup>75</sup> Оценка относительной интенсивности некоторых линий в спектре позволяет получить<sup>76</sup> экспериментальную оценку вклада спин-орбитальных и вибронно-спин-орбитальных взаимодействий в константу скорости фосфоресценции ( $k_{ph} = k_{SO} + k_{VSO}$ ). Величины  $k_{SO}/k_{VSO}$  оценены для состояний  $T_1$  молекул DD,  $\beta$ -TCDD,  $\alpha, \beta$ -TCDD и OCDD.<sup>39, 42, 43</sup> Полученные количественные данные<sup>39, 41–43</sup> свидетельствуют о том, что увеличение числа атомов Cl в молекуле ( $\beta$ -TCDD и OCDD) резко увеличивает вклад вибронно-спин-орбитальных взаимодействий (по сравнению со спин-орбитальными) в константу  $k_{ph}$ .

Линии, соответствующие неполносимметричным колебаниям, не образуют прогрессий, если их появление обусловлено герцберг-теллеровскими взаимодействиями, т.е. не происходит изменения ядерной конфигурации молекулы, связанного с изменением ее симметрии, характерной для состояния  $S_0$ . Однако, вероятно, можно будет установить корреляции между относительными интенсивностями вибронных линий, обусловленных герцберг-теллеровскими взаимодействиями, и вероятными процессами деструкции диоксинов в фотохимических реакциях в электронном состоянии  $T_1$ . Например, были установлены некоторые корреляции между интенсивностью вибронных линий, связанных с неполносимметричными колебаниями определенной формы, и структурными изменениями в молекулах карбонилсодержащих соединений при протекании фотохимических реакций в триплетных ( $\pi\pi^*$ ) и возбужденных электронных состояниях ( $\pi\pi^*$ ).<sup>88</sup>

## VI. Спектрально-аналитические исследования

В введении уже указывалось, что диоксины в качестве побочных микропримесей образуются при некоторых видах промышленного производства, такого как химическое (производство хлорированных фенолов, гербицидов и т.д.), целлюлознобумажное (в процессе отбеливания бумаги), а также при работе мусоросжигающих заводов. При этом происходит загрязнение диоксинами окружающей среды. Полихлорированные дibenзо-*n*-диоксины отличаются высокой устойчивостью. Они не разлагаются при высоких температурах (вплоть до 750°C), период полураспада PCDD в почве составляет примерно 10 лет.<sup>89</sup> Из-за своей устойчивости диоксновые токсиканты накапливаются в почве, воде, растениях и животных, что создает опасность для человека и всех живых организмов, так как диоксины на много порядков более токсичны, чем всем известные яды.

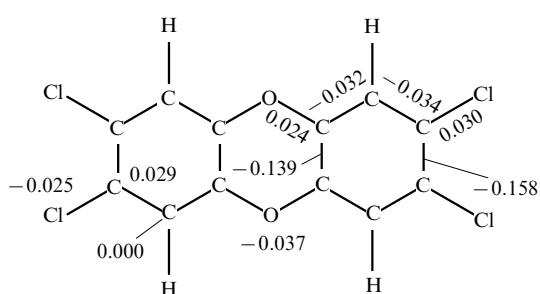


Рис. 13. Изменения электронной плотности на связях и атомах молекулы  $\beta$ -TCDD в низшем возбужденном триплетном состоянии  $^3B_{1u}$  ( $\pi\pi^*$ ).<sup>86</sup> Приведены значения только на одном из эквивалентных элементов.

(такие как цианистый калий и кураре). Осознание диоксино-вой опасности побудило правительства многих стран принять специальные программы по защите окружающей среды от этих токсикантов.

Одним из направлений по защите окружающей среды явилась разработка высокочувствительных методов определения и количественного анализа микропримесей PCDD. В связи с тем, что диоксины являются высокотоксичными соединениями, метод их анализа должен обладать высокой чувствительностью, на уровне пикограмм. Другое не менее важное требование к методу анализа диоксинов — его высокая селективность. Оно обусловлено тем, что диоксины разного строения сильно различаются по своим токсическим свойствам.<sup>4,90,91</sup>

На рис. 14 представлены результаты эксперимента на морских свинках. Показано, насколько резко (примерно на четыре порядка) увеличивается токсичность PCDD, содержащих от семи до четырех атомов хлора, по мере последовательной замены атома  $\alpha$ -Cl на атом водорода. Влияние PCDD на разные организмы существенно варьируется, однако в целом сохраняется закономерность, приведенная на рис. 14. Так,  $\beta$ -TCDD считается самым опасным.

В настоящее время установлен фактор эквивалентной токсичности (TEF),<sup>91</sup> общий для человека и млекопитающих ( $TEF = 1$  для  $\beta$ -TCDD). Помимо  $\beta$ -TCDD токсичными считаются еще шесть PCDD, содержащие четыре атомы хлора в  $\beta$ -положении. Например, для 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD и трех изомеров гексахлорзамещенных дibenzo-*n*-диоксинов  $TEF = 1$  и 0.1 соответственно, для октазамещенного дibenzo-*n*-диоксина  $TEF = 0.0001$ . Поэтому при контроле за загрязнениями диоксинами остро стоит вопрос об идентификации наиболее токсичных PCDD. Идентификация важна в связи с необходимостью точного указания причин (виновника) загрязнения и контроля процесса уничтожения диоксинов, а с научной точки зрения — для установления механизмов и продуктов разрушения диоксинов при сжигании, фотолизе, химической или биологической дезактивации.

Наиболее разработаны и широко применяются в настоящее время методы анализа диоксинов не связанные с оптической спектроскопией: различные модификации хроматографического метода,<sup>92–95</sup> хромато-масс-спектрометрический метод,<sup>96–98</sup> метод, сочетающий хроматографическое разделение изомеров и их детектирование по спектрам ЯМР,<sup>99</sup> и др. Описание всех используемых в настоящее время методов выходит за рамки настоящего обзора. Ограничимся кратким обзором применяемых оптических методов анализа.

Из оптических методов при анализе диоксинов наиболее широко используют ИК-фурье-спектроскопию (метод ФИК). Обычно этот метод применяют в сочетании с хроматографическими методами.<sup>98</sup> Так, уже в первых работах<sup>32,34</sup>

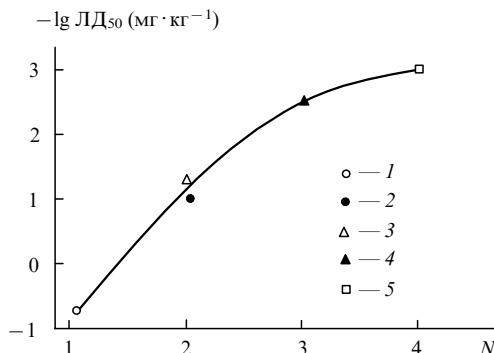


Рис. 14. Зависимость токсичности диоксинов (летальной дозы ( $\text{ЛД}_{50}$ ) для морских свинок) от числа ( $N$ ) атомов водорода, занимающих  $\alpha$ -положения в молекулах 1,2,3,4,6,7,8-Cl<sub>5</sub>DD (1), 1,2,3,6,7,8-Cl<sub>6</sub>DD и 1,2,3,7,8,9-Cl<sub>6</sub>DD (2), 1,2,3,4,7,8-Cl<sub>6</sub>DD (3), 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD (4),  $\beta$ -TCDD (5).<sup>24</sup>

по анализу диоксинов методом газовой хроматографии и ФИК (метод ГХ-ФИК) с использованием спектров отражения и поглощения удалось идентифицировать все 22 изомера тетрахлорзамещенного диоксина. Этот метод позволяет регистрировать диоксины с концентрацией порядка нескольких сотен нанограмм.

Более высокая чувствительность метода достигается при использовании матричной изоляции анализируемых соединений (метод ГХ-МИ-ФИК).<sup>100</sup> В этом случае хроматографически разделенные изомеры находятся в аргоновой матрице при 12 К, что приводит к уменьшению полуширины линий и, соответственно, к увеличению их пиковой интенсивности. Этим методом были получены ИК-спектры всех 22 изомеров тетрахлорзамещенного диоксина,<sup>33,35,36</sup> в частности, спектры  $\beta$ -TCDD и его полностью изотопозамещенного аналога ( $[^{13}\text{C}] \beta$ -TCDD), в котором все атомы  $^{12}\text{C}$  замещены на атомы  $^{13}\text{C}$ . Метод позволяет анализировать образцы с содержанием тетрахлорзамещенных DD на уровне сотен пикограмм.<sup>36,100,101</sup> Например, в вытяжке, взятой из рыбной тушки, с использованием  $[^{13}\text{C}] \beta$ -TCDD в качестве внутреннего стандарта, определили<sup>37</sup> содержание  $\beta$ -TCDD в концентрации 15–45  $\mu\text{g} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Для идентификации диоксинов по их ИК-спектрам, используют<sup>24,33,35</sup> несколько характерных полос в диапазоне 1600–800  $\text{cm}^{-1}$ . На рис. 15 приведен ИК-спектр экстракта из тушки рыбы, содержащий  $\beta$ -TCDD и добавку внутреннего стандарта. В целом положение полос в спектре, полученном методом ГХ-МИ-ФИК, совпадает с положением соответствующих полос в спектре  $\beta$ -TCDD в таблетке из KBr (см. рис. 2).

На рис. 16 приведен пример идентификации по полосам в ИК-спектрах двух изомеров тетрахлорзамещенного DD, которые плохо выделяются методами газовой хроматографии,<sup>102,103</sup> но разделяются методом жидкостной хроматографии. В интервале частот 1600–800  $\text{cm}^{-1}$  положения максимумов полос в спектрах этих изомеров мало различаются, однако изомеры можно идентифицировать по разной относительной интенсивности полос. Предлагалось<sup>24,35</sup> также идентифицировать изомеры по значениям частот  $v_{\text{C}-\text{O}}^{\text{as}}$  валентных асимметричных колебаний групп C—O—C в области 1330–1280  $\text{cm}^{-1}$ . Однако мы полагаем, что эта спектральная область менее надежна для идентификации, так как рассматриваемая полуэмпирическая трехатомная модель<sup>35</sup> довольно приближенно определяет значения  $v_{\text{C}-\text{O}}^{\text{as}}$ , а различие в экспериментальных значениях этих частот для некоторых пар изомеров очень мало (1–2  $\text{cm}^{-1}$ ).

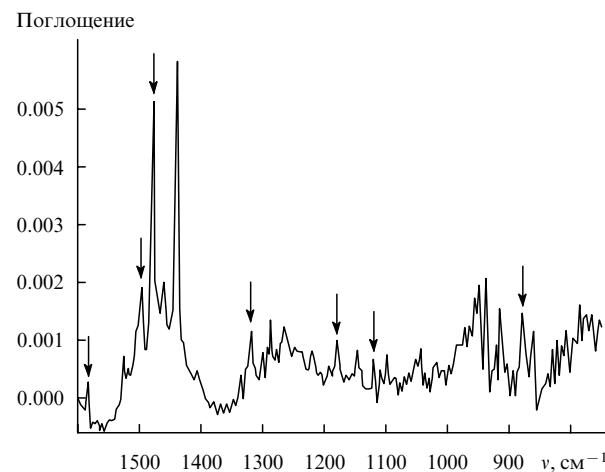
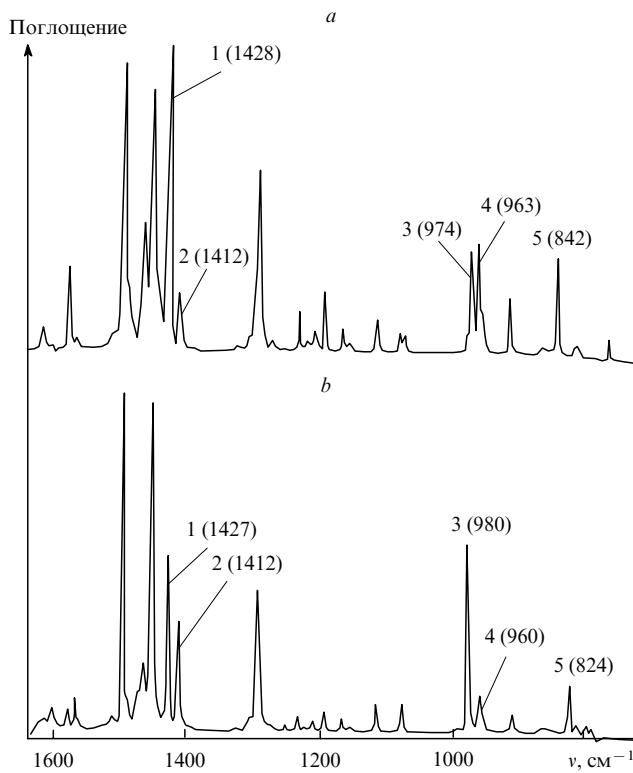


Рис. 15. Спектр поглощения экстракта из тушки рыбы, содержащего  $\beta$ -TCDD и добавку  $[^{13}\text{C}] \beta$ -TCDD в качестве внутреннего стандарта. Спектр получен методом ГХ-МИ-ФИК, аналитические линии токсина  $\beta$ -TCDD<sup>37</sup> указаны стрелками.



**Рис. 16.** Спектр поглощения, полученный методом ГХ-МИ-ФИК, изомеров 1,2,4,8-Cl<sub>4</sub>DD (*a*) и 1,2,4,7-Cl<sub>4</sub>DD (*b*).<sup>35</sup> Цифрами 1–5 отмечены аналитические линии, по относительной интенсивности которых в области 1420 см<sup>-1</sup> (линии 1, 2) и в области 980–820 см<sup>-1</sup> (линии 3–5) можно идентифицировать изомеры.

Проведено сравнение<sup>104</sup> результатов идентификации изомеров PCDD четырьмя независимыми методами: хроматографическим, хромато-масс-спектрометрическим, ГХ-ФИК и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Для нескольких изомеров результаты идентификации не совпадают.

Предлагалось<sup>22,47</sup> также использовать расчетные (метод *ab initio*) значения частот нормальных колебаний изомеров PCDD для идентификации последних по их ИК-спектрам.

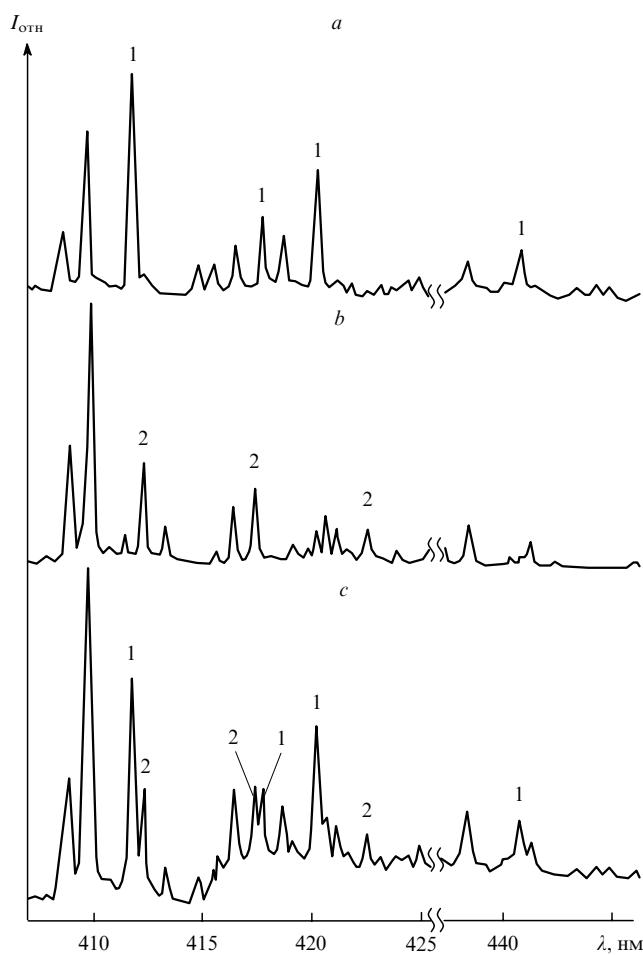
Назовем еще несколько спектральных методов определения диоксинов. Так, теоретические оценки пределов обнаружения диоксинов методами спектроскопии КР (~2 пг) и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, ~2·10<sup>-4</sup> пг) позволяют считать метод ГКР перспективным в качестве аналитического.<sup>105</sup> Предложен простой фотометрический метод,<sup>106</sup> основанный на способности PCDD к протонированию и образованию окрашенных ассоциатов с анионами переходных металлов. Нижняя граница определяемого этим методом содержания β-TCDD в гексановом экстракте составляет 20 пг·см<sup>-3</sup>.

Даны<sup>58,73</sup> оценки детектирующей способности установок, используемых в исследованиях диоксинов методами УФ-поглощения и флуоресценции. Флуоресценция диоксинов соответствует широкая полоса с максимумом в области 330–390 нм. Для растворов различных PCDD, содержащих 5–8 атомов Cl, в *n*-гексане при комнатной температуре предел их обнаружения по флуоресценции составил 0.5–5 нг·см<sup>-3</sup> при возбуждении длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 230–245$  нм.<sup>73</sup> В этой спектральной области находится максимум полосы **B** — наиболее интенсивной полосы УФ-поглощения диоксинов (см. рис. 5, 6). В исследованиях методом лазерно-индукционной флуоресценции паров диоксинов (β-TCDD, 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD и OCDD) при  $\lambda_{\text{возб}} = 303$  нм и 170–270°C предел обнаружения снизился примерно на четыре порядка и составил 0.09–0.13 пг·см<sup>-3</sup> (см.<sup>58</sup>).

Сделана также оценка детектирующей способности установки с использованием метода УФ-поглощения в коротковолновой области спектра (~224 нм). Предел обнаружения β-TCDD, 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD и OCDD в парах составил 8–90 пг·см<sup>-3</sup> (см.<sup>58</sup>). Отметим, что названные выше методы контроля не обладают селективностью, так как наряду с тем, что полосы УФ-поглощения и флуоресценции диоксинов очень широки, максимумы этих полос мало смещаются при изменении числа атомов хлора в молекулах PCDD (см. раздел IV).

Для идентификации диоксинов предлагалось также использовать фосфоресценцию,<sup>73, 82, 85</sup> а именно квазилинейчатые спектры фосфоресценции твердых растворов при низких температурах. Известно, например, что спектры люминесценции, получаемые этим методом (методом Шпольского), успешно применяли для анализа содержания полициклических ароматических углеводородов как вредных примесей в продуктах питания и технических маслах.<sup>107, 108</sup> Показано, что спектры фосфоресценции твердых растворов DD и многих из PCDD в смеси этанола, изопентана и эфира (1 : 5 : 5)<sup>73</sup> при 77 K и *n*-алканах при 77 и 4.2 K<sup>81, 82, 85</sup> обладают квазилинейчатой структурой, причем структуры спектров разных PCDD существенно различаются (см. табл. 6). Различия наблюдаются как в положении линий, так и в распределении интенсивности в спектрах. Таким образом, при идентификации соединений данные спектры имеют преимущества перед бесструктурными УФ-спектрами поглощения и флуоресценции.

На рис. 17 представлен спектр фосфоресценции при 4.2 K смеси изомеров β-TCDD и α,β-TCDD при соотношении



**Рис. 17.** Спектры фосфоресценции α,β-TCDD (*a*), β-TCDD (*b*) и их смеси (*c*) в *n*-гексане при 4.2 K.<sup>82</sup> В спектре *c* отмечены аналитические линии 1 и 2, принадлежащие соответствующим изомерам (*a* и *b*).

концентраций  $4.5 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Квазилинии спектра испускания двухкомпонентного раствора можно однозначно отнести к каждому из компонентов смеси, что является наглядной иллюстрацией возможности селективного определения изомеров по таким спектрам. При 77 К спектры фосфоресценции изомеров PCDD менее пригодны для селективной регистрации из-за большой ( $\sim 2-4$  нм) полуширины линий. Однако простота оборудования и процесса регистрации делает возможным создание на их основе скринингового метода обнаружения диоксинов.

Проведена оценка детектирующей способности используемых спектральных установок при обнаружении диоксинов по квазилинейчатым спектрам фосфоресценции.<sup>73, 81, 82</sup> При 77 К для растворов в *n*-гексане диоксинов, содержащих 4–7 атомов Cl, предел обнаружения составляет 1–12 нг·см<sup>-3</sup> (см.<sup>73</sup>). Для  $\beta$ -TCDD установлено, что спектры регистрируются надежно вплоть до концентрации 16 нг·см<sup>-3</sup> (см.<sup>82</sup>). При анализе микрообъемов  $\beta$ -TCDD и регистрации наиболее интенсивной линии в спектре ( $\lambda = 410$  нм, см. табл. 6) возможно определение его содержания на уровне не ниже 100 пг. Ожидается, что при понижении температуры до 4.2 К предел обнаружения тетрахлорзамещенных DD может быть значительно снижен из-за увеличения пиковой интенсивности вибронных линий.

Различие в квазилинейчатых спектрах фосфоресценции даже близких по строению изомеров, а также PCDD с разным содержанием атомов Cl, позволяет надеяться, что в результате разработки этого метода можно будет надежно идентифицировать PCDD в сложных смесях.

## VII. Заключение

Поскольку именно строение молекул определяет различные фотофизические свойства соединений, важно установить геометрическое строение диоксинов. Рентгенографические данные указывают на плоское или почти плоское строение молекул DD и PCDD в кристаллах. О строении этих молекул в газовой фазе и в растворах прямых экспериментальных данных пока нет. Существуют лишь косвенные методы определения, опирающиеся на данные о дипольном моменте DD в растворе и на результаты теоретических расчетов. Однако в зависимости от используемых расчетных методов моделирования равновесная ядерная конфигурация молекул в основном электронном состоянии  $S_0$  оказывается либо плоской, либо неплоской. В случае установления неплоского строения молекулы диоксинов некоторые авторы пришли к заключению, что, в частности, DD, имеет конфигурацию «бабочка». Сведения о строении молекул диоксинов противоречивы. Одни авторы, доверяя рентгеноструктурным данным, придерживаются мнения, что молекулы диоксинов плоские, другие, доверяя расчетам, полагают, что молекулы неплоские. Отметим, что внутримолекулярной колебательной моде типа «бабочка» для всех диоксинов соответствует низкая частота. Возможно, что в зависимости от условий эксперимента (температуры, межмолекулярных взаимодействий) молекулы диоксинов могут находиться в разных конформациях.

В некоторых работах с плоским или неплоским геометрическим строением различных PCDD пытаются связать их разную токсичность. Спектроскопические методы исследования особенно перспективны для решения вопроса о строении диоксинов (хотя бы четырех из них — DD,  $\beta$ -TCDD, 1,4,6,9-Cl<sub>4</sub>DD и OCDD), принадлежащих в случае плоской конфигурации к группе симметрии  $D_{2h}$ . Анализ ИК-спектров и спектров КР с точки зрения правил отбора мог бы способствовать решению вопроса о конфигурации молекул в основном электронном состоянии  $S_0$ . Подобный анализ тонкой колебательной структуры спектров, получаемых методами

электронно-колебательной спектроскопии (низкотемпературное УФ-поглощение, выжигание провалов, флуоресценция, фосфоресценция, возбуждение люминесценции), а также методом резонансно усиленной двухфотонной ионизации, мог бы способствовать решению вопроса (также пока открытого) о симметрии молекул диоксинов в состояниях  $S_1$  или  $T_1$ . Однако в настоящее время нет достаточно полных экспериментальных и теоретических исследований колебаний диоксинов, позволивших бы ответить на вопросы о конфигурации молекул.

В связи со сказанным выше одной из важнейших задач в исследовании диоксинов является изучение внутримолекулярных колебаний (как теоретическое, так и экспериментальное). В настоящее время почти отсутствуют данные о спектрах КР. Несмотря на широкое использование ИК-спектроскопии в аналитических целях, данные о низкочастотных колебаниях в литературе почти отсутствуют. Недостаточно сведений и о теоретических расчетах колебаний, которые дают информацию не только о частотах, но и о форме и типе симметрии колебаний. Данные о колебаниях диоксинов важны также для интерпретации тонкой колебательной структуры электронно-колебательных спектров, в частности, спектров фосфоресценции твердых растворов, так как структура этих спектров усложнена присутствием компонентов мультиплетов Шпольского. Интерпретация же колебательной структуры таких спектров позволяет получать ценную информацию о типе симметрии триплетного электронного состояния, о влиянии атомов хлора на процессы фотофизической дезактивации возбужденного электронного состояния и об изменениях ядерной конфигурации молекулы в этом состоянии.

ИК-фурье-спектроскопия в условиях матричной изоляции молекул (в сочетании с хромотографией) является в настоящее время основным из спектральных методов обнаружения и идентификации диоксинов. Мы полагаем, что другим методом обнаружения и идентификации диоксинов в дальнейшем (как сейчас для полициклических ароматических углеводородов) мог бы стать метод Шпольского, при условии некоторого увеличения светосилы аппаратуры, например путем использования фурье-спектрометров. В настоящее время результаты исследования тонкоструктурных спектров фосфоресценции растворов диоксинов в неразветвленных алканах при 77 и 4.2 К (с использованием стандартного спектрометра с дифракционными решетками) подтвердили перспективность использования этого метода в аналитических целях как высокочувствительного и селективного.

Знание экспериментальных фотофизических характеристик диоксинов, а также их изменений под влиянием тех или иных факторов (среды, температуры и т.д.) необходимо не только для теоретических исследований механизмов дезактивации электронных состояний, но и для решения некоторых практических важных задач. Так, известно, что наиболее эффективным процессом уничтожения этих токсикантов является фотохимическое разложение, которое протекает предположительно через  $T_1$ -состояние. Однако опубликованных данных о фотофизических исследованиях диоксинов явно недостаточно, чтобы оптимизировать методы фотохимической дезактивации диоксинов. Эти данные нужны также для поиска путей повышения чувствительности спектрально-люминесцентных методов анализа.

Новые данные о строении и свойствах диоксинов помогут раскрыть механизм действия этих экотоксикантов, с их помощью будет возможно развитие и совершенствование как аналитических методов обнаружения диоксинов, так и способов борьбы с загрязнением окружающей среды.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-33215).

## Литература

1. L.Friedman, D.Firestone, W.Horwitz, D.Banes, M.Anstead, G.Shue. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **42**, 12 (1959)
2. A.E.Pohland, G.C.Yang. *J. Agricult. Food Chem.*, **20**, 1093 (1972)
3. B.M.Shepard, A.L.Young. In *Human and Environment Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*. (Eds R.E.Tucker, A.L.Young, A.P.Gray). Plenum, New York, 1983
4. *Environmental Toxin. Ser. 3*. (Eds S.Safe, O.Hutzinger). Springer-Verlag, Berlin, 1990. Ch. 1
5. Л.А.Федоров. *Диоксины как экологическая опасность, ретроспектива и перспективы*. Наука, Москва, 1993
6. А.К.Прокофьев. *Успехи химии*, **59**, 1799 (1990)
7. Л.А.Федоров, Б.Ф.Мясоедов. *Успехи химии*, **59**, 1818 (1990)
8. А.Д.Кунцевич, В.Ф.Головков, В.Р.Рембовский. *Успехи химии*, **65**, 29 (1996)
9. Н.А.Клюев. *Журн. аналит. химии*, **51**, 163 (1996)
10. В.Н.Майстренко, Р.З.Халитов, Г.К.Будников. *Экологический мониторинг суперэкотоксикантов*. Химия, Москва, 1996
11. M.Senma, Z.Taira, T.Taga, K.Osaki. *Cryst. Struct. Commun.*, **2**, 311 (1973)
12. A.W.Cordes, C.K.Fair. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1621 (1974)
13. P.Singh, J.D.McKinney. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 2956 (1978)
14. J.S.Cantrell, D.W.Tomlin, T.A.Beiter. *Chemosphere*, **19**, 183 (1989)
15. F.P.Boer, F.P.van Remoortere, P.P.North, M.A.Neuman. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1023 (1972)
16. F.P.Boer, M.A.Neuman, F.P.van Remoortere, P.P.North, H.W.Rinn. *Adv. Chem. Ser.*, **120**, 14 (1973)
17. J.S.Cantrell, N.C.Webb, A.J.Mabis. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 150 (1969)
18. C.J.Koester, J.C.Huffman, R.A.Hites. *Chemosphere*, **17**, 2419 (1988)
19. Qin Zhaohai, Chen Changying, Li Yanan, Li Weigang. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **6**, 238 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 181961 (1990)
20. Н.А.Шиманко, М.В.Шишкина. *Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических эфиров*. Наука, Москва, 1987
21. F.P.Colonna, G.D.Ano, V.Galasso, K.J.Irgolic, C.F.King, G.C.Pappalardo. *J. Organomet. Chem.*, **146**, 235 (1978)
22. G.Rauhut, P.Pulay. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4167 (1995)
23. R.Zimmermann, U.Boesl, D.Lenoir, A.Kettrup, Th.L.Grebner, H.J.Neusser. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **145**, 97 (1995)
24. J.Grainger, V.V.Reddy, D.G.Patterson Jr. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 643 (1988)
25. А.В.Фокин, Н.П.Воробьева, Н.И.Раевский, Ю.А.Борисов, А.Ф.Коломиц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2544 (1989)
26. Th.L.Grebner, B.Ernstberger, H.J.Neusser. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **136**, 101 (1994)
27. B.Ruscic, L.Klasinc, A.Wolf, J.V.Knop. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1490 (1981)
28. Е.А.Гастилович, В.Г.Клименко, Б.В.Ни. *Оптика и спектроскопия*, **82**, 765 (1997)
29. Н.В.Королькова, В.Г.Клименко, Е.А.Гастилович. *Журн. физ. химии*, **72**, 1251 (1998)
30. Е.А.Гастилович. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **76** (1996)
31. T.Chen Jo-Yun. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **56**, 962 (1973)
32. D.F.Gurka, S.Billets, J.W.Brasch, C.J.Riggle. *Anal. Chem.*, **57**, 1975 (1985)
33. D.F.Gurka, J.W.Brasch, R.H.Barnes, C.J.Riggle, S.Bourne. *Appl. Spectrosc.*, **40**, 978 (1986)
34. J.Grainger, L.T.Gelbaum. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 809 (1987)
35. J.Grainger, E.Barnhart, D.G.Patterson Jr., D.Presser. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 321 (1988)
36. T.T.Holloway, B.J.Fairless, C.E.Freidine, H.E.Kimball, R.D.Kloepfer, C.J.Wurrey, L.A.Jonooby, H.G.Palmer. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 359 (1988)
37. M.M.Mossoba, R.A.Niemann, J.-Y.T.Chen. *Anal. Chem.*, **61**, 1678 (1989)
38. E.Koglin. *J. Mol. Struct.*, **173**, 369 (1988)
39. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, Е.А.Гастилович. *Оптика и спектроскопия*, **86**, 239 (1999)
40. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, Е.А.Гастилович, С.А.Лебедев. *Оптика и спектроскопия*, **88**, 385 (2000)
41. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, Е.А.Гастилович. *Оптика и спектроскопия*, **83**, 92 (1997)
42. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, Е.А.Гастилович, С.А.Лебедев. *Оптика и спектроскопия*, **88**, 379 (2000)
43. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, С.А.Серов, Е.А.Гастилович. *Оптика и спектроскопия*, **89**, 49 (2000)
44. C.Weickhardt, R.Zimmermann, U.Boesl, E.W.Schlag. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 183 (1993)
45. R.Zimmermann, C.Weickhardt, U.Boesl, D.Lenoir, K.-W.Schramm, A.Kettrup, E.W.Schlag. *Organohalogen Compounds*, **11**, 91 (1993)
46. R.Zimmermann, U.Boesl, C.Weickhardt, D.Lenoir, K.-W.Schramm, A.Kettrup, E.W.Schlag. *Chemosphere*, **29**, 1877 (1994)
47. S.Sommer, R.Kamps, S.Schumm, K.F.Kleinermanns. *Anal. Chem.*, **69**, 1113 (1997)
48. М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов. *Колебания молекул*. Наука, Москва, 1972
49. Е.А.Гастилович, В.Г.Клименко, К.А.Мищенко. *Журн. физ. химии*, **56**, 2789 (1982)
50. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. (Под ред. Я.М.Колотыркина). Наука, Москва, 1986
51. P.Pulay, G.Fogarasi, G.Pongor, J.E.Boggs, A.Varsha. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7037 (1983)
52. Е.А.Гастилович, Н.В.Королькова, В.Г.Клименко. *Оптика и спектроскопия*, **85**, 764 (1998)
53. В.И.Баранов, А.Н.Соловьев. *Журн. физ. химии*, **59**, 1720 (1985)
54. R.J.Wratten, M.A.Ali. *Mol. Phys.*, **13**, 233 (1967)
55. R.H.Stehl, R.R.Papenfuss, R.A.Bredenweg, R.W.Roberts. *Adv. Chem. Ser.*, **120**, 119 (1973)
56. М.Б.Рыжиков, А.Н.Родионов, А.Н.Степанов. *Журн. физ. химии*, **63**, 2515 (1989)
57. М.Б.Рыжиков, А.Н.Родионов, В.Г.Клименко, В.Ф.Травень. *Металлоорг. химия*, **2**, 898 (1989)
58. D.J.Funk, R.C.Oldennborg, D.-P.Dauton, J.P.Lacosse, J.A.Draves, T.J.Logan. *Appl. Spectrosc.*, **49**, 105 (1995)
59. Э.Штерн, К.Тиммонс. *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*. Мир, Москва, 1974
60. Y.-D.Shin, H.Saigusa, M.Z.Zgierski, F.Zerbetto, E.C.Lim. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3511 (1991)
61. T.V.Plakhotnik, R.I.Personov, E.A.Gastilovich. *Chem. Phys.*, **150**, 429 (1991)
62. К.К.Rebane. *Impurity Spectra of Solids*. Plenum, New York, 1970
63. И.С.Осадко. *Успехи физ. наук*, **128**, 31 (1979)
64. Е.А.Гастилович, С.А.Серов, Н.В.Королькова, В.Г.Клименко. *Оптика и спектроскопия*, **88**, 357 (2000)
65. Е.А.Gastilovich, S.A.Serov, N.V.Korol'kova, V.G.Klimenko. *J. Mol. Struct.*, **553**, 243 (2000)
66. Н.С.Строкач, Д.Н.Шигорин, Н.А.Щеглова. *Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул*. Наука, Москва, 1982
67. М.Ф.Ельяшевич. *Атомная и молекулярная спектроскопия*. Физматгиз, Москва, 1962
68. Н.В.Королькова, Е.А.Гастилович. *Журн. физ. химии*, **71**, 1060 (1997)
69. Р.Н.Нурмухаметов. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений*. Химия, Москва, 1971
70. M.Orrit, J.Bernard, R.I.Personov. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10256 (1993)
71. J.-M.Bonnier, P.J.Jardon. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **68**, 432 (1971)
72. В.Г.Плотников. *Успехи химии*, **49**, 327 (1980)
73. L.M.Khasawnen, G.D.Winefordner. *Talanta*, **35**, 267 (1988)
74. A.C.Albrecht. *J. Chem. Phys.*, **38**, 354 (1963)
75. R.M.Hochstrasser. *Molecular Aspects of Symmetry*. Benjamin INC, New York; Amsterdam, 1966
76. Е.А.Гастилович, В.Г.Клименко, Б.В.Ни. *Оптика и спектроскопия*, **78**, 770 (1995)
77. K.Hamanoue, T.Nakayama, I.Tsujimoto, S.Miki, K.Ushida. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5802 (1995)
78. S.Dobrin, P.Kaszynski, S.Ikeda, J.Waluk. *Chem. Phys.*, **216**, 179 (1997)
79. Э.В.Шпольский. *Успехи физ. наук*, **80**, 255 (1963)

80. J.L.Skenner, W.E.Moerner. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13251 (1996)
81. Р.Н.Нурмухаметов, В.Г.Клименко, И.Л.Белайш, А.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **71**, 148 (1997)
82. V.G.Klimenko, R.N.Nurmukhametov. *J. Fluorescence*, **8**, 129 (1998)
83. Т.Н.Болотникова. *Оптика и спектроскопия*, **7**, 217 (1959)
84. А.М.Розен, В.Г.Юркин, Ю.В.Коновалов. *Журн. физ. химии*, **71**, 351 (1997)
85. В.Г.Клименко, Р.Н.Нурмухаметов, А.А.Стехин. *Докл. АН*, **336**, 489 (1994)
86. Е.А.Гастилович, Н.В.Королькова, В.Г.Клименко. *Журн. структ. химии*, **41**, 149 (2000)
87. Е.А.Гастилович. *Успехи физ. наук*, **161** (7), 83 (1991)
88. Электронно-возбужденные состояния многоатомных молекул. (Под ред. Я.М.Колотыркина). Наука, Москва, 1993
89. Г.Я.Герасимов. *Хим. физика*, **18** (6), 87 (1999)
90. G.Choudhary, L.H.Keith, C.Rappe. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*. Butterworth, Boston, MA, 1983
91. M.van den Berg, L.Birnbaum, A.T.C.Bosveld, B.Brunstrom, Ph.Cook, M.Feely, J.P.Giesy, A.Hanberg, R.Hasegawa, S.W.Kennedy, T.Kubiak, J.Ch.Larsen, F.X.R.van Leeuwen, A.K.D.Liem, C.Nolt, R.E.Peterson, L.Poellinger, S.Safe, D.Schrenk, D.Tillitt, M.Tysklind, M.Younes, F.Waern, T.Zacharewski. *Environ. Health Perspect.*, **106**, 775 (1998)
92. R.K.Mitchum, G.F.Moler, W.A.Korfmacher. *Anal. Chem.*, **52**, 2278 (1980)
93. J.R.Donnelly, W.D.Munslow. *J. Chromatogr.*, **392**, 51 (1987)
94. S.Terabe, Y.Miyashita, O.Shibata, E.R.Barnhart, L.Alexander, D.G.Patterson, B.L.Karger, N.Tanaka, K.Nosoya. *J. Chromatogr.*, **516**, 23 (1990)
95. K.Kimata, K.Hosoya, T.Araki, N.Tanaka, E.R.Barnhart, L.R.Alexander, S.Sirimanne, P.C.McClure, J.Grainger, D.G.Patterson Jr. *Anal. Chem.*, **65**, 2502 (1993)
96. Д.П.Самсонов, В.П.Кирюхин, Н.П.Жирюхина. *Журн. аналит. химии*, **49**, 868 (1994)
97. Д.П.Самсонов, К.Ю.Евдокимов, Н.П.Жирюхина, В.П.Кирюхин. *Журн. аналит. химии*, **53**, 754 (1998)
98. N.Ragunathan, K.A.Krock, C.Klawun, T.A.Sasaki, C.L.Wilkins. *J. Chromatogr. A*, **856**, 349 (1999)
99. L.T.Gelbaum, D.Ashley, D.G.Patterson Jr. *Chemosphere*, **17**, 551 (1988)
100. G.T.Reedy, D.G.Ettinger, J.F.Schneider, S.Bourne. *Anal. Chem.*, **57**, 1602 (1985)
101. M.M.Mossoba, J.T.Chen, W.C.Brumley, S.W.Page. *Anal. Chem.*, **60**, 945 (1988)
102. T.J.Nestrick, L.L.Lamparski, R.H.Stehl. *Anal. Chem.*, **51**, 2273 (1979)
103. H.R.Buser, Ch.Rappe. *Anal. Chem.*, **52**, 2257 (1980)
104. J.Grainger, P.C.McClure, Z.Lui, B.Botero, S.Sirimanne, D.G.Patterson Jr. *Chemosphere*, **32**, 13 (1996)
105. Р.М.Лазоренко-Маневич. *Электрохимия*, **33**, 827 (1997)
106. А.Д.Кунцевич, Е.В.Кучанский, И.Т.Поляков, В.Ф.Головков, А.А.Дружинин, В.Н.Сюткин. *Докл. АН*, **335**, 326 (1994)
107. Т.А.Теплицкая, Т.А.Алексеева, М.М.Вальдман. *Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции ароматических молекул*. Изд-во МГУ, Москва, 1978
108. *Spol'skii Spectroscopy and Other Site-Selection Methods (Applications in Environmental Analysis, Bioanalytical Chemistry and Chemical Physics)*. (Eds C.Gooijer, F.Ariese, J.W.Hofstraat). Wiley, New York, 2000

## OPTICAL SPECTRA AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS

**Е.А.Гастилович, В.Г.Клименко, Н.В.Королькова, Р.Н.Нурмухаметов**

*State Scientific Centre of the Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»  
10, Vorontsovso pole, 103064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975–2450*

Published data on optical spectroscopy and theoretical investigations of dioxins, polychlorinated derivatives of dibenzo-*p*-dioxins, well known environmental toxins, are generalised. The geometrical and electronic structures of the molecules and their vibrational and electronically excited states are considered. The influence of the number and positions of chlorine atoms in dioxin molecules on the optical spectra (IR and UV absorption, fluorescence, and phosphorescence), in particular, on fine-structure phosphorescence spectra of solid solutions at low temperatures and on the photophysical deactivation of triplet electronics states are discussed. The results of the use of optical spectroscopy for identification and quantification of dioxins are presented.

Bibliography — 108 references.

*Received 3rd May 2000*