

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

На правах рукописи

УДК 621.384.833:539.1

ХАТЫМОВ РУСТЕМ ВЛАДИСЛАВОВИЧ

**РЕЗОНАНСНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ  
МОЛЕКУЛАМИ ДИБЕНЗО-ПАРА-ДИОКСИНА, НЕКОТОРЫХ  
РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСПАД**

Специальность 01.04.17 – «химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2002

Работа выполнена в лаборатории масс-спектрометрии отрицательных ионов  
Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Научные руководители: доктор физико-математических наук,  
профессор Мазунов В.А.  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Муфтахов М.В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Барашев П.П.  
доктор химических наук Фурлей И.И.

Ведущая организация: Институт элементоорганических  
соединений РАН

Защита диссертации состоится 19 июня 2002 года в 10<sup>00</sup> на заседании  
диссертационного совета Д 002.099.01 по присуждению ученой степени  
кандидата наук в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного  
центра РАН по адресу 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151; факс (3472) 313 538.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ  
РАН, специализированный совет Д 002.099.01

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ РАН

Автореферат разослан 17 мая 2002 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

Г.С.Ломакин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Диссертационная работа посвящена исследованию процесса диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) *многоатомными* несольватированными молекулами в интервале энергий электронно-молекулярного взаимодействия от тепловых до ридберговских.

Можно утверждать, что этап теоретического изучения ДЗЭ 2-х и 3-х атомными молекулами закончился, но к многоатомным молекулам теоретики не обращались из-за трудностей учета большого количества степеней свободы сложных молекул и многоцентровости задачи. В последние 15 лет информацию о взаимодействии электронов низких энергий с многоатомными молекулами поставлял эксперимент, но и с учетом уже полученного многие вопросы образования и разрушения отрицательных ионов (ОИ) – этих элементарных актов в газовой фазе – остаются неясными. Это механизмы электронного присоединения и дальнейшего распада с диссоциацией, это перегруппировочные процессы при ДЗЭ, модоселективность в этих процессах, электронная структура нейтральных частиц и ОИ и, наконец, ее связь с макроскопическими свойствами вещества (например, биологическая активность молекул).

Для исследования ОИ в процессах ДЗЭ использовался оригинальный **метод масс-спектрометрии (МС) ОИ ДЗЭ**, поставляющий трехмерные масс-спектры ОИ – набор резонансных кривых и дающий широкие возможности для определения электронной и пространственной структуры молекул и их фрагментов, энергетических параметров процессов фрагментации и перегруппировок. Поэтому исследование многоатомных молекул с помощью этого метода представляется актуальным. По мере развития метода МС ОИ ДЗЭ уфимской группой в целях показа его характеристичности, селективности и возможностей были исследованы многие классы органических соединений – алкилбензолы, азобензолы, кетоны, сахара, бенздиазепины, тиофены, карбораны, сульфоны, сульфиды и т.д. **Объектами** в данной работе были органические соединения, представляющие собой экологические загрязнители, молекулы которых в своем составе содержат атом(ы) хлора и кислорода (дibenzo-*para*-диоксины). Диоксины – побочные продукты различных производств, они имеют низкую реакционную способность и высокую термостабильность, накапливаются в объектах окружающей среды, обладают эмбриотоксическим, мутагенным и канцерогенным действиями на живые организмы. В связи с этим встали острые проблемы выяснения механизмов биологического действия, нахождения методов утилизации, а также надежной идентификации и контроля хлорароматических

соединений, решение которых кроется в выяснении физико-химических свойств диоксинов на молекулярном уровне, но этому до сих пор уделялось сравнительно мало внимания. Основные направления исследований электронной и пространственной структуры диоксинов связаны с теоретическими квантово-химическими расчетами, и гораздо реже – с экспериментальными методами. В литературе нередко встречается прямое указание на высокую токсичность этих соединений как на причину недостаточного внимания к ним со стороны экспериментаторов; свойства молекул диоксинов в процессах взаимодействия с медленными электронами (0 – 15 эВ) изучены мало. К моменту начала настоящей работы были известны лишь работы группы М.Дейнцера по исследованию процессов ДЗЭ молекулами диоксинов, однако они касались только образования наиболее интенсивных пиков ОИ СГ. Наши исследования были инициированы скудостью данных об электронном и пространственном строении диоксинов и данных, говорящих о связи электронной структуры с биологической активностью. Отправной точкой для идентификации резонансных состояний диоксинов послужили более простые молекулы, достаточно хорошо изученные разными экспериментальными методами и родственные по структуре диоксинам – молекулы хлорбензола, фенола и изомеров хлорфенола, которые сами по себе тоже представляют интерес, как экологически и биологически важные объекты и как предшественники диоксинов.

**Цель работы** заключалась в идентификации резонансных состояний, путей и энергетики образования ОИ молекул некоторых замещенных бензола и дибензодиоксина, для чего решались следующие **задачи**:

- модернизация методики получения масс-спектров ОИ и измерения сечений ДЗЭ ОИ;
- получение полных масс-спектров ОИ фенола, хлорфенолов и ряда дибензо-*n*-диоксина и его хлорзамещенных (всего 13 основных соединений и ряд других родственных объектов), измерение сечений ДЗЭ для фрагментных ОИ, исследование температурных зависимостей выхода ОИ;
- анализ литературных данных и экспериментальных результатов, установление механизмов резонансного захвата электронов молекулами фенолов, поиск аналогий между данными для фенолов и диоксинов; анализ энергетики образования ОИ и установление структур ОИ и нейтральных фрагментов-продуктов ДЗЭ.

**Научная новизна.** Большая часть экспериментальных данных, представленных в настоящей работе, является уникальной. Основные результаты рабо-

ты получены впервые. Идентифицированы спектроскопические состояния для большинства резонансов в исследованных молекулах. На основе концепции механизма преддиссоциации объяснено происхождение тонкой структуры на кривых эффективного выхода ионов  $[M-H]^-$  из фенолов. Обнаружены перегруппировочные процессы при образовании некоторых ОИ из хлорфенолов и хлордиоксинов. Определены энергии разрыва O–H-связей для молекул хлорфенолов.

**Теоретическая и практическая ценность работы.** Процессы ДЗЭ играют важную роль в физике, химии, биологии и технике, причем как в газовой, так и в конденсированной фазах, например в астрофизике (спектры излучения), аэрономии (ионно-молекулярные реакции), физике лазеров (газовые лазеры), физико-химии поверхности (индуцирование химических процессов), низкотемпературной плазме (газовые изоляторы и др.), электрохимии (перенос заряда), радиационной химии (образование радикалов), аналитике (идентификация частиц, обнаружение примесей и др.), биологии (электронный транспорт). Результаты исследования процессов ДЗЭ, включая данные об электронной структуре, перегруппировочных процессах, путях фрагментации ОИ и других процессах, связанных с взаимодействием молекул диоксинов и им подобных с низкоэнергетическими электронами, представляют интерес как для фундаментальной науки, так и для многих прикладных областей, вовлеченных в решение диоксиновой проблемы. Результаты работы могут оказаться полезны при разработке новых аналитических методов и методик обнаружения и идентификации диоксинов. Работа вносит вклад в существующие представления об образовании и распаде ОИ многоатомных молекул в газовой фазе.

**Положения и результаты, выносимые на защиту:** исследование резонансного присоединения электронов молекулами дибензо-*пара*-диоксиана и некоторых родственных (модельных) органических соединений методом масс-спектрометрии отрицательных ионов [диссоциативного захвата электронов], в том числе:

- получение полных масс-спектров отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов объектов исследования;
- обнаружение колебательной структуры на резонансных кривых выхода;
- изучение температурной зависимости пиков некоторых ОИ;
- идентификация резонансных состояний молекулярных ОИ;
- обоснование происхождения продуктов диссоциативного распада, включая механизм преддиссоциации и перегруппировочные процессы.

**Апробация работы.** Отдельные части работы и ее основные результаты докладывались на XVI Международном Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998 г.); XVIII Симпозиуме по галогенорганическим экологическим загрязнителям (Швеция, 1998 г.); региональной конференции «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах» (Уфа, 1999 г.); VII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2000 г.); XV Международной конференции по масс-спектрометрии (Испания, г. Барселона, 2000 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля» (Уфа, 2001 г.); региональной конференции «Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков» (Уфа, 2001 г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в отечественных и международных научных журналах, 2 статьи в сборнике статей Всероссийской конференции и 8 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 156 страницах, содержит 36 рисунков, 4 таблицы, 4 схемы; некоторые вспомогательные материалы вынесены в приложения. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы (182 наименования). В гл. I представлены обзор литературы и описание круга проблем, решаемых далее (в гл. III). В гл. II описывается методика и техника эксперимента. Глава III посвящена результатам эксперимента и их обсуждению и содержит материал по двум рядам соединений (некоторые замещенные бензола и дибензо-*пара*-диоксина).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Здесь обоснована актуальность темы, представлена степень ее разработанности, указаны объекты исследования, сформулированы цели и методы их достижения, научная новизна, практическая ценность и апробация работы.

### **Глава I. Молекулы с «лишним» электроном: образование и диссоциативный распад (литературный обзор)**

В первой главе на основе обширного литературного обзора представлены краткая история, основные достижения и степень разработанности проблемы ДЗЭ, очерчен круг нерешенных проблем, которым посвящена данная диссертационная работа. Здесь обсуждаются основные понятия, терминология, касающаяся области исследования, объясняется суть явления, состояние теории ДЗЭ. Рассмотрены способы резонансного образования молекулярных ОИ (МОИ), их классификация (резонансы формы, электронно- и колебательно-возбужденный

резонансы Фешбаха) и пути распада (автонейтрализация, диссоциация). Уделено особое внимание микро- и макроскопическому подходам к явлению ДЗЭ (спектроскопия и термохимия) и их взаимосвязи. Приведен обзор методов экспериментального исследования электронно-молекулярного взаимодействия и показано место метода МС ОИ ДЗЭ среди них; перечислены правила образования масс-спектров ОИ ДЗЭ и основные методики идентификации резонансных состояний (РС) молекул. Приводится также краткая характеристика объектов исследования (хлорароматических соединений).

## Глава II. Масс-спектрометр в режиме резонансного захвата электронов (методика эксперимента)

В этой главе описаны экспериментальная установка, на которой была выполнена настоящая работа, приемы и методики, примененные для получения экспериментальных данных. В работе использовался промышленный масс-спектрометр МИ-1201, переоборудованный для работы с ОИ в режиме резонансного захвата электронов (РЗЭ) (рис. 1) (возможность работы в режиме регистрации положительных ионов при этом не теряется). Ионный источник масс-спектрометра оснащен трохойдальным электронным монохроматором (ТЭМ), позволяющим получать электронные пучки с энергетическим разрешением ( $\Delta\epsilon_{1/2}$ ) до 0.05 эВ при токе электронов 1–5 нА (для работы с образцами, имеющими малое сечение захвата ( $\sigma_{\text{ДЗЭ}}$ ), имеется типовой источник с  $\Delta\epsilon_{1/2} \approx 0.4$  эВ при токе  $\approx 2$  мкА). Для развертки энергии электронов в систему управления

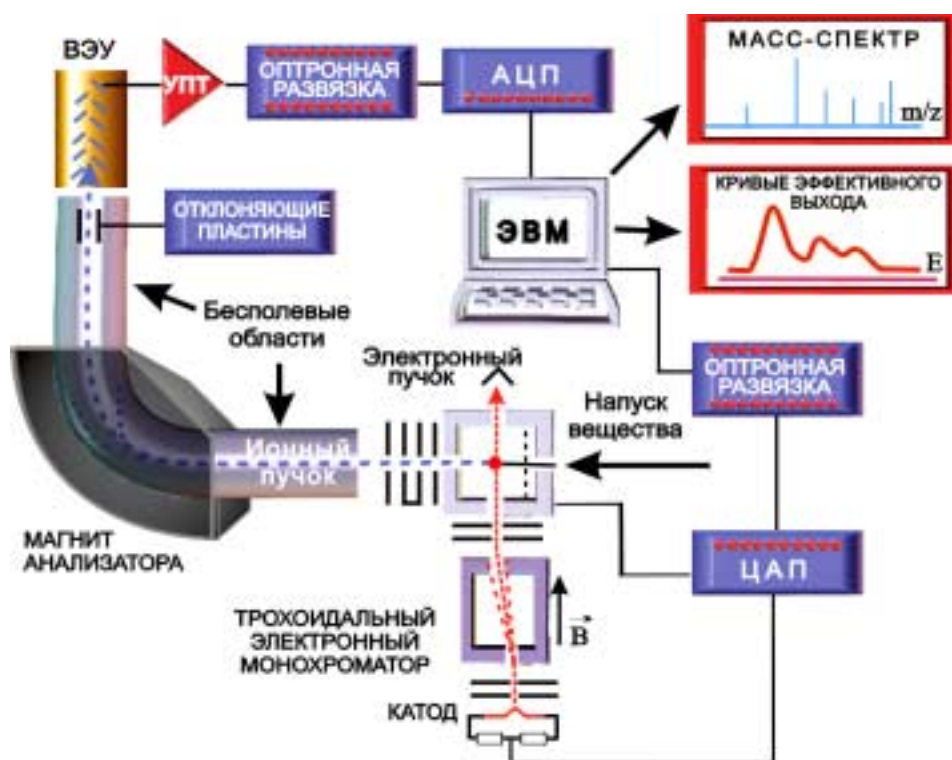


Рис. 1. Блок схема масс-спектрометра отрицательных ионов.

введен 12-разрядный ЦАП, позволяющий изменять энергию электронов в диапазоне 0–16.384 эВ с шагом 4 мэВ. Регистрация ионного тока производится вторично-электронным умножителем ВЭУ-2А, усилителем постоянного тока (УПТ, см. рис. 1) и далее сигнал подается через 10-разрядный АЦП в ЭВМ типа IBM PC AT. Кривые эффективного выхода (КЭВ) получаются накоплением сигнала при многократном сканировании энергии электронов. Необходимость накопления обусловлена низким уровнем сигнала ионного тока, сравнимым с интенсивностью шумов системы регистрации, что связано с относительно малыми сечениями образования ОИ. В работе проведен анализ причин, влияющих на длительность получения КЭВ (главная причина – постоянная времени системы регистрации ионов) и предложены рекомендации для сокращения времени сканирования, которые реализованы в специально разработанной программе для компьютера, задействованного в автоматизации эксперимента. Программа успешно используется в лаборатории МСОИ ИФМК.

При записи КЭВ ОИ калибровка шкалы энергии производилась по максимумам пиков ( $E_{\text{макс}}$ )  $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$  ( $\approx 0$  эВ) и  $\text{NH}_2^-/\text{NH}_3$  (5.65 эВ). Энергии появления ионов (АЕ) определялась линейной экстраполяцией низкоэнергетического крыла КЭВ ОИ до пересечения с осью абсцисс. За нуль шкалы АЕ ОИ принималась точка, смещенная от  $E_{\text{макс}}(\text{SF}_6^-)$  на величину  $\text{АЕ}_0 = [E_{\text{макс}}(\text{SF}_6^-) - \text{АЕ}(\text{SF}_6^-)] / 2$ ; погрешность определения АЕ ОИ оценивалась той же величиной  $\text{АЕ}_0$ .

Сечения ДЗЭ ОИ оценивались согласно методике, описанной в [1]. Она была модернизирована для проведения измерений, пользуясь исключительно масс-спектрами ОИ и положительных ионов (не измеряя полные ионные токи).

### **Глава III. Диссоциативный захват электронов молекулами хлор- и кислородсодержащих ароматических соединений**

Данная глава представляет собой основную часть диссертации, где приведены полученные в ходе выполнения работы экспериментальные данные и их обсуждение. Основным экспериментом заключался в записи полных масс-спектров ОИ ДЗЭ замещенных бензола, дибензо-*n*-диоксина (ДД) и его хлорпроизводных<sup>1</sup> и некоторых других объектов (пентахлорфенол, карбазол, нафталин и др.), получении КЭВ отдельных ОИ с узким энергетическим разрешением и при разных температурах ионизационной камеры, а также в измерении сечений ДЗЭ фрагментных ОИ. Подробно описаны условия проведения эксперимента.

---

<sup>1</sup> Образцы диоксинов были любезно предоставлены О.В.Болталиной, В.П.Колесовым, Т.С.Папиной (химфак МГУ) и Э.А.Кругловым (БРЭЦ).



## 1. Фенол, хлорбензол и изомеры хлорфенола

Здесь обсуждаются результаты экспериментов по изучению фенола, *пара*-, *мета*-, *орто*-хлорфенола (ПХФ, МХФ и ОХФ, соответственно) и хлорбензола.

**1.1. Масс-спектры ОИ ДЗЭ.** В данном разделе обсуждаются особенности масс-спектров ОИ и производится их сравнительный анализ. РЗЭ молекулами указанных соединений происходит в широком диапазоне энергий (0–12 эВ). Наиболее эффективное ионообразование наблюдается в достаточно четко энергетически разделенных областях: 0–3 эВ, 3–7 эВ, 7–12 эВ (соответственно, низко-, средне- и высокоэнергетическая области) (рис. 2), в пределах которых в ря-

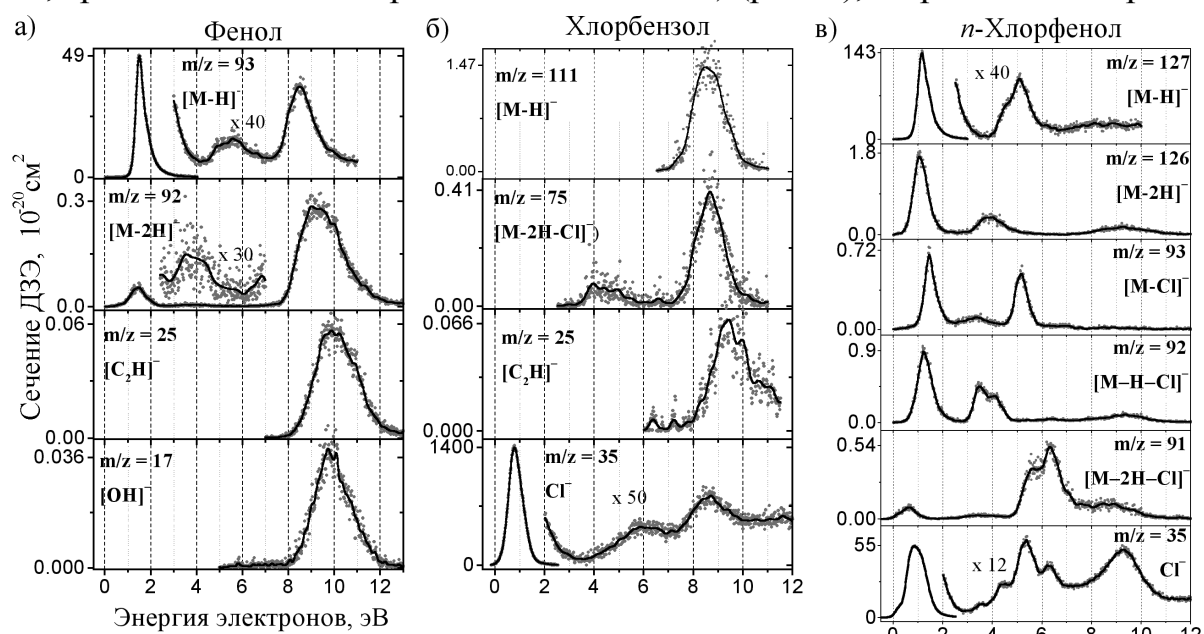


Рис. 2. Кривые зависимости интенсивности пиков фрагментных ОИ ( $\sigma_{\text{ДЗЭ}}$ ) из фенола (а), хлорбензола (б) и *n*-хлорфенола (в) от энергии электронов.

ду соединений, очевидно, имеют место идентичные РС, причем из одних и тех же РС образуется целый ряд фрагментных ОИ. Ионный состав масс-спектров ОИ ДЗЭ для изомеров хлорфенола совпадает (на рис. 2(в) показаны только КЭВ ОИ из ПХФ), но несколько отличается от такового для незамещенного фенола и хлорбензола (рис. 2 (а, б)). Из отсутствия в масс-спектре хлорбензола пиков [ $\text{M-H}$ ] $^-$  и [ $\text{M-2H-Cl}$ ] $^-$  (в области 0–4 эВ), а также пиков [ $\text{M-2H}$ ] $^-$  и [ $\text{M-H-Cl}$ ] $^-$  (рис. 2 (б)) следует вывод, что в других объектах исследования наблюдение пиков перечисленных ионов в масс-спектрах обусловлено наличием в структурах молекул ОН-группы (рис. 2 (а, в)).

**1.2. Энергетика образования ОИ.** В этом разделе на основе термохимического подхода рассматривается одна из важнейших движущих сил процессов ДЗЭ. Подробно обсуждается и обосновывается происхождение отдельных видов ионов в разных энергетических областях, предложены структуры ОИ. На основе

анализа масс-спектров ОИ пентахлорфенола и анизол а сделан вывод о том, что пики ОИ  $[M-H]^-$  из фенолов в низко- и среднеэнергетической области образуются отрывом H-атома из ОН-группы, а в высокоэнергетической – из бензольного кольца. На основе экспериментальных данных об энергиях появления ионов  $[M-H]^-$  и энергетического баланса для процесса ДЗЭ оценены энергии разрыва О–Н-связи (с точностью  $\pm 0.21$  эВ): 3.61, 3.57 и 3.64 эВ, соответственно, для ПХФ, МХФ и ОХФ. Показано, что ОИ  $[M-Cl]^-$  из хлорфенолов в низкоэнергетической области могут образоваться только в виде структуры  $C_6H_5O^-$  (схема 1), что обусловлено высокой термодинамической стабильностью последней и большим сродством соответствующего радикала к электрону. Анализ энергетики образования ионов  $[M-HCl]^-$  из хлорфенолов и  $[M-2H]^-$  из фенола показал, что в низкоэнергетической области эти ОИ неидентичны по структуре, причем первые, вероятнее всего, образуются перегруппировочным отщеплением фрагмента HCl, а для последних предположен процесс образования из продуктов частичного разложения фенолов.

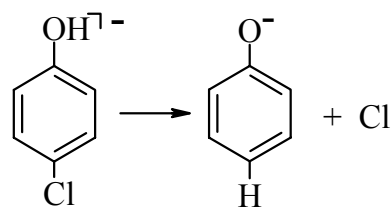


Схема 1.

**1.3. Резонансные состояния в молекулах фенола, хлорфенола и хлорбензола.** В подразделах 1.3.1 и 1.3.2 этого раздела проводится идентификация резонансных состояний для производных бензола. Наиболее характеристичными являются резонансные кривые ОИ  $[M-H]^-$  (для фенолов) и  $Cl^-$  (для хлорзамещенных молекул) (см. рис. 2), опираясь на которые и были идентифицированы РС (табл. 1). При этом использовались известные из литературы данные электронно-трансмиссионной спектроскопии (ЭТС) для бензола, фенола и хлорбен-

Таблица 1

РС в молекулах фенола, монохлорфенолов и хлорбензола, приводящие к образованию ОИ  $[M-H]^-$  и  $Cl^-$ . (Величины энергии максимумов пиков ОИ ДЗЭ приведены в эВ (для  $[M-H]^-$  – в скобках)).

	ФЕНОЛ	<i>П</i> -ХЛОРФЕНОЛ	<i>М</i> -ХЛОРФЕНОЛ	<i>О</i> -ХЛОРФЕНОЛ	ХЛОРБЕНЗОЛ
Резонансы формы, $^2[\pi^*]$	(1.5)	0.7 (1.2)	0.61 (1.15)	0.66 (1.35)	0.7
	(5.1)	1.04	0.9	1.14	0.97
		4.5 (4.7)	4.4(4.5)	4.7(5.0?)	5.0
Резонансы формы, $^2[\sigma^*]$	(3.9)	3.6(3.6)	3.6(3.6)	–	–
Резонансы Фешбаха возбужденных $^1[\pi \pi^*]$ -состояний, $^2[\pi \pi^* s]$	(5.8)	5.4 (5.3)	5.5 (5.3)	5.7(5.5)	5.8
	(6.57)	6.4 (6.4)	6.2 (?.?)	6.3(6.2)	6.4
	(8.7)	?	?	?	8.3
Резонанс формы возбужденного $^3[\pi 3s^*]$ -состояний, $^2[\pi 3s^{*2}]$	(7.3)	7.3(7.2)	?.?(6.8)	7.3(?.?)	?.?

зола (резонансы формы), спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) для бензола (электронно-возбужденные резонансы формы). На основе соответствий и аналогий между пиками ДЗЭ идентифицированы РС для изомеров хлорфенола (для них литературных данных ЭТС и СПЭЭ нет).

Корреляция между энергиями  $\pi\pi^*$ -синглетного возбуждения молекул (данные СПЭЭ и УФ-спектроскопии) и положением резонансных пиков (рис. 3) позволила установить происхождение последних из электронно-возбужденных резонансов Фешбаха межоболочечного типа  $^2[\pi\pi^*s]$ . Однотипные с ними более высоколежащие резонансы идентифицированы на основе корреляции энергетических интервалов между резонансными пиками с интервалами между полосами фотоэлектронных спектров (рис. 4). Подобные резонансы Фешбаха возника-

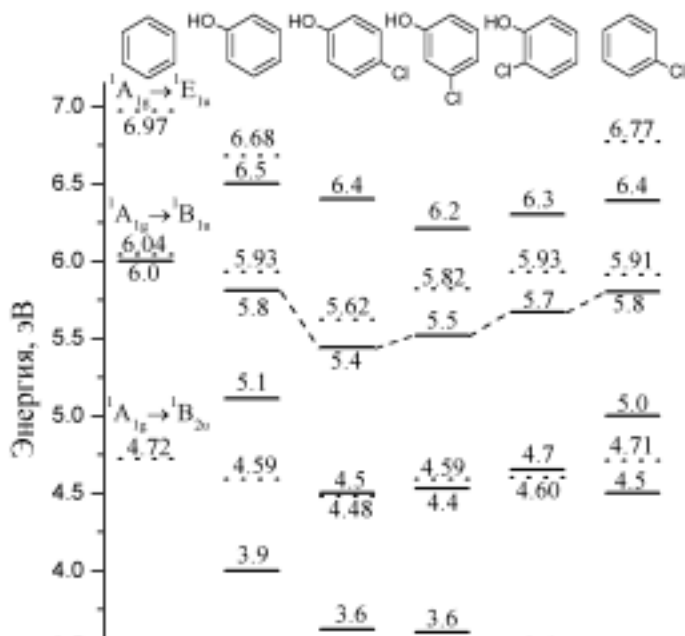


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней синглетных переходов (литературные данные, пунктир) и энергий максимумов пиков ДЗЭ указанных соединений (сплошные отрезки).

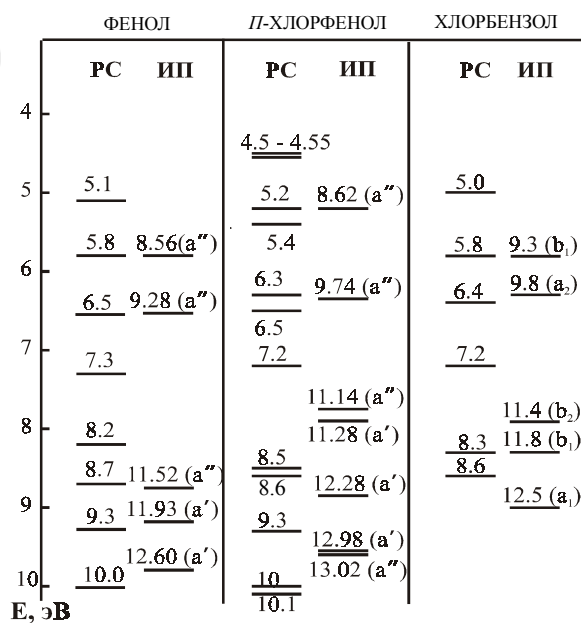


Рис. 4. Корреляционная диаграмма ионизационных потенциалов (ИП) в фотоэлектронных спектрах и энергий РС фенола, ПХФ и хлорбензола

ют по следующему механизму: свободный электрон возбуждает молекулу, теряя на это энергию, и захватывается полем синглетно-возбужденной молекулы на квазиридберговскую s-орбиталь [2], а серия таких резонансов обусловлена электронным возбуждением из разных занятых молекулярных орбиталей (МО) на одну и ту же вакантную. (Для фенола данная процедура идентификации РС была показана ранее в работе [3], однако наши эксперименты с лучшим энергетическим разрешением  $\Delta\epsilon_{1/2} \approx 0.1$  эВ позволили внести некоторые коррективы в интерпретацию РС.)

**1.3.3. Преддиссоциативный механизм образования ионов  $[M-H]^-$  из фенолов** КЭВ ОИ  $[M-H]^-$  из фенола и хлорфенолов с максимумами при 1.15–1.5 эВ демонстрируют тонкую структуру (рис. 5), в которой наиболее отчетливо выделяется интервал 0.35–0.43 эВ. В работе показано, что эти ОИ образуются исключительно отрывом атома водорода ОН-группы молекул, и один из энергетических интервалов тонкой структуры близок к энергии валентных колебаний О–Н-связи ( $\approx 3610 \text{ см}^{-1} = 0.45 \text{ эВ}$ ), определенных по спектрам поглощения инфракрасного излучения (ИК-спектроскопии). Образование обсуждаемых пиков ОИ  $[M-H]^-$  обусловлено резонансом формы с захватом электрона на низшую вакантную МО (НВМО) бензольного  $\pi^*$ -типа (табл. 1).

Обсуждаемое РС в экспериментах ЭТС для фенола проявляет колебательную структуру, что, несомненно, означает превышение времени жизни МОИ относительно автоотщепления электрона над периодом соответствующего колебательного движения, а также исключает быструю (в одно колебание) диссоциацию МОИ. Однако, энергетический шаг этой колебательной структуры соответствует симметричным (“дыхательным”) колебаниям С–С-связей бензольного кольца и составляет  $\approx 0.12 \text{ эВ}$ , что далеко не совпадает с шагом наблюдаемой в нашем эксперименте колебательной прогрессии для фенолов. Более того, образование фрагментов  $[M-H]^-$  и H запрещено из обсуждаемого  $^2[\pi^*]$ -состояния, поскольку симметрия последнего не соответствует таковой фрагментов (они обладают полносимметричным неприводимым представлением). Подобный диссоциативный процесс разрешен из  $^2[\sigma^*]$ -РС, однако, вертикальный переход для образования последнего требует гораздо большей энергии электрона. Так, в масс-спектрах фенола, ПХФ и МХФ обнаружены низкоинтенсивные широкие резонансные пики  $[M-2H]^-$ ,  $[M-Cl]^-$  и др. при 3.6 – 3.9 эВ, которые обусловлены РС  $^2[\sigma^*]$ -типа (см. табл. 1).

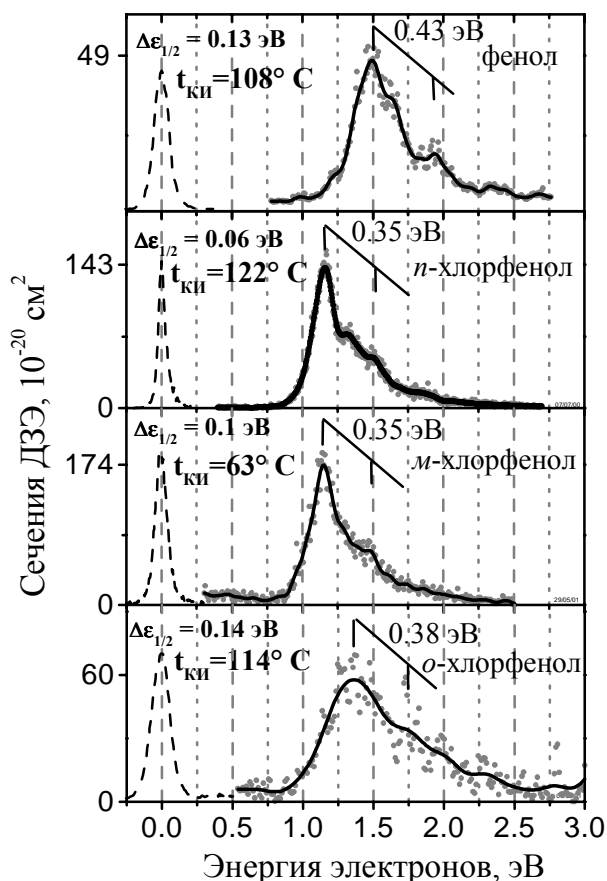


Рис. 5. КЭВ ОИ  $[M-H]^-$  из фенола и хлорфенолов в диапазоне энергий 0 – 3 эВ. Показаны также КЭВ ОИ  $SF_6^-$  (пунктир) и  $\Delta\epsilon_{1/2}$ , а также температуры камеры ионизации  $t_{ки}$ .

Для объяснения вышеописанных фактов в работе предложен преддиссоциативный механизм, согласно которому образование ОИ  $[M-H]^-$  из фенолов проходит в три условно разграниченных этапа:

1) захват электрона молекулой  $M$  на  $\pi^*$ -НВМО (вертикальный переход между потенциальными поверхностями  $M$  и  $M^-$  на рис. 6 (а)); при этом в МОИ возбуждаются преимущественно вышеупомянутые “дыхательные” колебательные моды с энергией, кратной  $h\nu(C-C) \approx 0.12$  эВ;

2) перераспределение колебательной энергии по различным колебательным степеням свободы молекулы (возможно, посредством резонанса Ферми), в том числе валентным (с энергетическим интервалом между ними  $h\nu(O-H) \approx 0.45$  эВ) и внеплоскостным  $O-H$ -связи (рис. 6 (б));

3) безызлучательный переход на  $^2[\sigma^*]$ -состояние (преддиссоциация), что ведет к быстрой диссоциации  $O-H$ -связи (рис. 6 (в)).

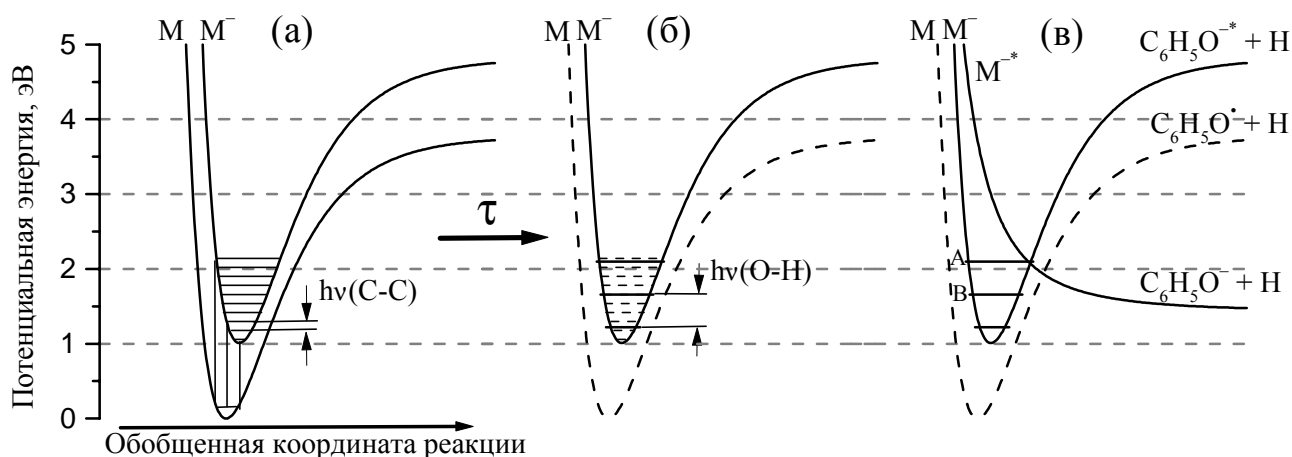


Рис. 6. Схематический вид потенциальных кривых для объяснения преддиссоциативного механизма образования ОИ  $[M-H]^-$  из фенола (построено с соблюдением энергетического масштаба).

Как показано на рис. 6 (в), основной колебательный уровень МОИ  $M^-$  располагается ниже асимптотического предела диссоциации, так что диссоциация с него невозможна, в то время как колебательные уровни А и В – выше. Вероятно, именно последние обуславливают наиболее четко выраженную тонкую структуру на КЭВ ОИ  $[M-H]^-$  из фенола, ПХФ и МХФ. Уровень В находится несколько ниже точки пересечения кривых  $M^-$  и  $M^{*-}$ , что предполагает диссоциацию туннелированием сквозь потенциальный барьер.

Температура практически не влияет на интенсивность обсуждаемых пиков ОИ  $[M-H]^-$  (также как и на площадь под резонансным пиком) для всех исследованных фенолов, что объясняется слабой зависимостью относительной

заселенности основного колебательного уровня молекулы, откуда происходит бóльшая часть МОИ М<sup>-</sup> (рис. 6 (а)), от температуры. Температурная зависимость заключается в появлении дополнительного пика на низкоэнергетическом крыле КЭВ (эффект “горячей полосы”) (рис. 7).

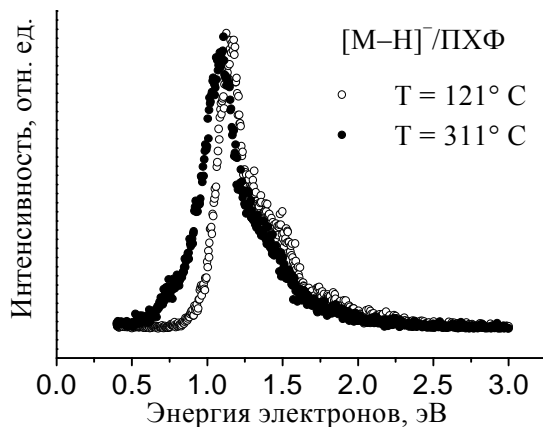


Рис. 7. КЭВ ОИ [M-H]<sup>-</sup>/n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH при разных температурах

**1.3.4. К вопросу об образовании ионов СГ.** Аналогичный преддиссоциативный механизм был предложен еще в конце 1960-х гг. для объяснения интенсивного процесса образования ионов СГ в области 0.7 – 0.9 эВ при ДЗЭ молекулами хлорбензола [4]. Никакой колебательной структуры на КЭВ ОИ СГ нами не обнаружено (рис. 8), поскольку, очевидно, в диссоциативном процессе образования ионов СГ задействованы колебательные степени свободы С–Сl-связи, которым соответствуют низкоэнергетические кванты ( $h\nu(\text{C–Cl}) \leq 0.135$  эВ), неразличимые в наших экспериментах из-за недостаточного разрешения по энергии электронов. Судя по сложной форме КЭВ ОИ СГ из хлорбензола и хлорфенолов (см. гауссиановское разложение КЭВ на рис. 8), в процессе образования ОИ СГ задействовано не только основное РС МОИ, но также и более высоколежащее РС (тоже <sup>2</sup>[π\*]-типа [5], в экспериментах ЭТС оно не проявляется из-за малой продолжительности жизни относительно автонеutralизации). Основное отличие пиков СГ из хлорфенолов в области 0.5 – 1 эВ от аналогичного пика для хлорбензола заключается в более сильной температурной зависимости (рис. 9): 1) положение максимумов пиков с ростом температуры незначительно смещается в сторону низких энергий (эффект “горячей полосы”); 2) с увеличением температуры растет интенсивность пиков. Пик ОИ СГ из ПХФ, самый

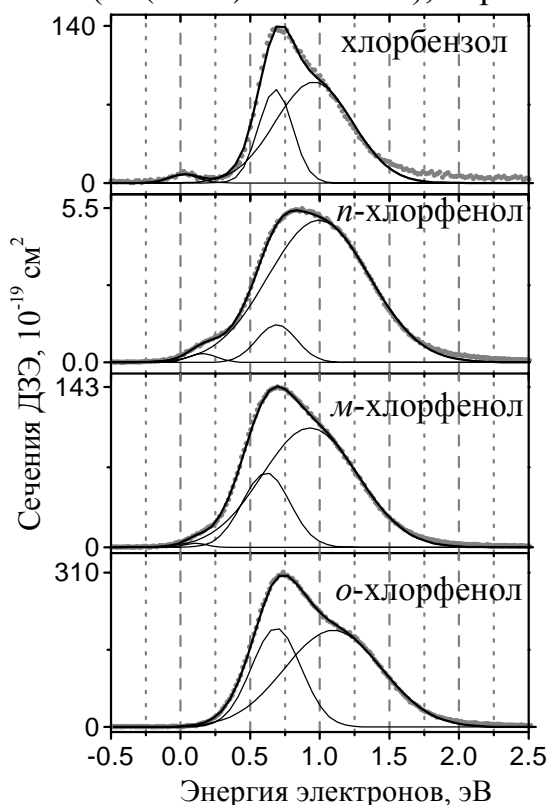


Рис. 8. КЭВ ОИ СГ из хлорбензола и хлорфенолов в диапазоне 0 – 2.5 эВ при температуре камеры ионизации  $\approx 100^\circ$  С. Здесь же показаны кривые гауссовского разложения КЭВ.

малоинтенсивный в ряду хлорфенолов при низкой температуре (рис. 8), демонстрирует наиболее резкую температурную зависимость. В рамках концепции преддиссоциативного механизма образования ОИ слабая температурная зависимость пика ОИ  $\text{Cl}^-$  из хлорбензола объясняется особенностями расположения потенциальных кривых. В частности, если представить потенциальные кривые

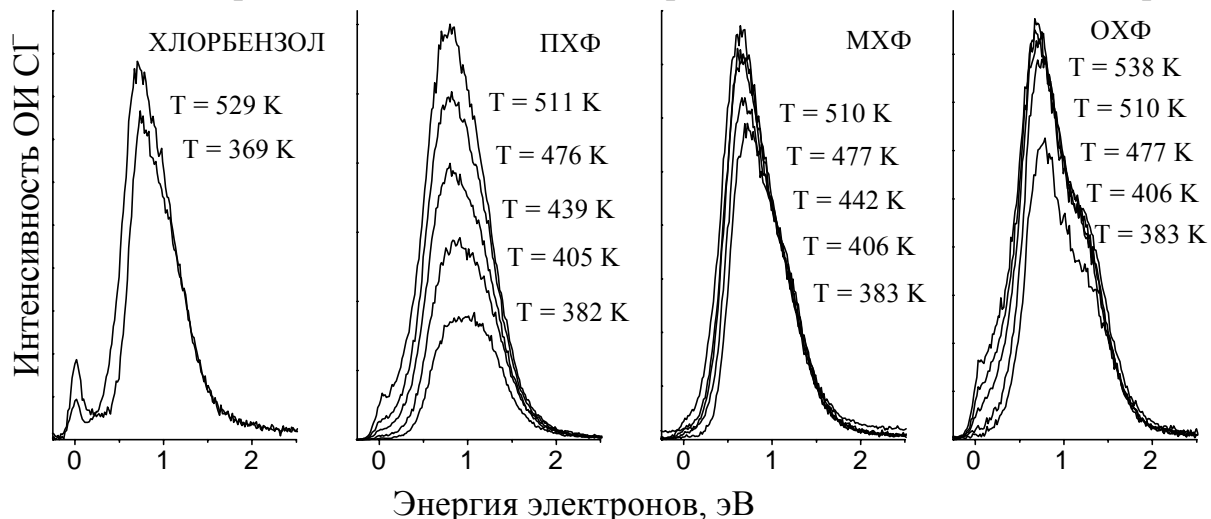


Рис. 9. КЭВ ОИ  $\text{Cl}^-$  из хлорбензола и хлорфенолов в диапазоне 0-2.5 эВ при разных температурах ионизационной камеры.

$\text{M}^-$  и  $\text{M}^{-*}$ , аналогичные приведенному на рис. 6 (в) (здесь под  $h\nu(\text{O}-\text{H})$  следует подразумевать  $h\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ), пересекающимися вблизи основного колебательного уровня  $h\nu(\text{C}-\text{Cl})$  состояния  $\text{M}^-$  (т.е. близко ко дну потенциальной кривой  $\text{M}^-$ ), то для интенсивности процесса образования  $\text{Cl}^-$  зависимость от температуры должна быть слабой, поскольку заселенность упомянутого колебательного уровня с изменением температуры изменяется мало. Для хлорфенолов расположение потенциальных поверхностей  $\text{M}^-$  и  $\text{M}^{-*}$  может несколько отличаться от таковой для хлорбензола вследствие возмущающего фактора от ОН-заместителя. Вышеобозначенная точка пересечения потенциальных кривых для хлорфенолов, по-видимому, находится несколько выше (на один или два кванта  $h\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ) основного колебательного уровня  $\text{M}^-$ , поэтому температурная зависимость более резкая.

**2. Дибензо-*пара*-диоксин и его хлорзамещенные.** В данном разделе обсуждаются результаты экспериментального исследования дибензо-*пара*-диоксина (ДД) и его хлорпроизводных (ХДД: 1- и 2-МХДД; 2,3-ДХДД; 2,3,7-ТрХДД; 1,3,7,8-; 1,2,3,4- и 2,3,7,8-ТХДД, см. схему 2).

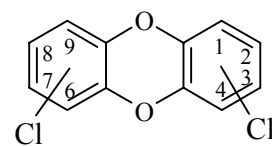


Схема 2.

**2.1. Описание масс-спектров ОИ ДЗЭ ДД и ХДД.** Под данным заголовком обсуждаются общие для всего ряда экспериментальные наблюдения. Аналогич-

но фенолам, диапазон РЗЭ молекулами диоксинов можно разделить на три области, где для каждого соединения имеют место идентичные РС (см. выше).

КЭВ ОИ из ДД свидетельствуют о глубокой фрагментации молекулярных ионов в средне- и высокоэнергетической области. В масс-спектре ДД выше 7 эВ зарегистрированы пики 17 ионов с различной относительной интенсивностью, причем многие из них образуются распадом ароматических ядер. Такое поведение ДД в условиях резонансного взаимодействия с электронами оказалось для нас неожиданным, поскольку масс-спектры ОИ конденсированных ароматических и гетероароматических соединений (нафталин, антрацен, карбазол и др.) определяются единственным пиком ионов  $[M-H]^-$ . Причиной столь существенного отличия процессов ДЗЭ молекулами ДД от других ароматических систем является присутствие в составе молекулы ДД атомов кислорода, и, очевидно, формирование масс-спектра происходит преимущественно за счет оксианионов (напр., ОИ  $[OC_6H_5]^-$  ( $m/z = 93$ ),  $[OC_6H_3]^-$  ( $m/z = 91$ ),  $[OC_5H_4]^-$  ( $m/z = 80$ ),  $[OC_4H]^-$  ( $m/z = 65$ ),  $[OC_2H]^-$  ( $m/z = 41$ ) и др). В среднеэнергетическом диапазоне наиболее эффективно образуются ОИ  $[M-H]^-$  ( $m/z = 183$ ) и  $[C_6H_4O_2]^-$  ( $m/z = 108$ ), причем последние имеют скорее всего структуру *ortho*-бензохинона.

Для хлорзамещенных ДД открываются каналы, связанные с диссоциативным образованием ионов  $[M-Cl]^-$ ,  $[M-HCl]^-$  и др., в т.ч. с хиноидными структурами ( $C_6H_nCl_mO_2$ ); наиболее интенсивными являются пики ОИ  $Cl^-$ , причем в области  $< 3$  эВ они имеют сложную форму, что свидетельствует о наличии нескольких РС. Интенсивность пиков  $Cl^-$  возрастает по мере увеличения числа атомов Cl в диоксине. Положения максимумов пиков ОИ  $Cl^-$  и  $[M-H]^-$  (для МХДД – при 4.2 эВ, рис.10) по мере увеличения в молекулах числа атомов хлора понижаются по энергии (до 3.7–3.8 эВ для ТХДД); положение пиков  $[M-Cl]^-$  в диапазоне 3–7 эВ изменяется даже еще быстрее, в то время как энергия максимума пика  $[M-H]^-$  в области 8.1–8.5 эВ изменяется мало и бестенденциозно (рис. 10). В области выше 8 эВ имеют место множество РС. Для изомеров ТХДД в масс-спектрах ОИ вблизи 0 эВ обнаружены пики МОИ.

**2.2. Идентификация резонансных состояний в молекулах диоксинов.** В данном разделе приводится идентификация РС в диоксинах. Показано, что замещение бензольных колец атомом (атомами) хлора приводит к стабилизации энергии МО из-за индуктивного эффекта заместителя, причем вакантные орбитали испытывают более сильную стабилизацию, нежели ВЗМО. Этим объясняется сдвиг максимумов пиков ионов  $[M-Cl]^-$  из диоксинов по мере увеличения числа Cl-атомов (см. рис. 10, от 4.5 до 3.4 эВ, от 5.6 до 4.8 эВ и от 7.5 до 6.2 эВ).



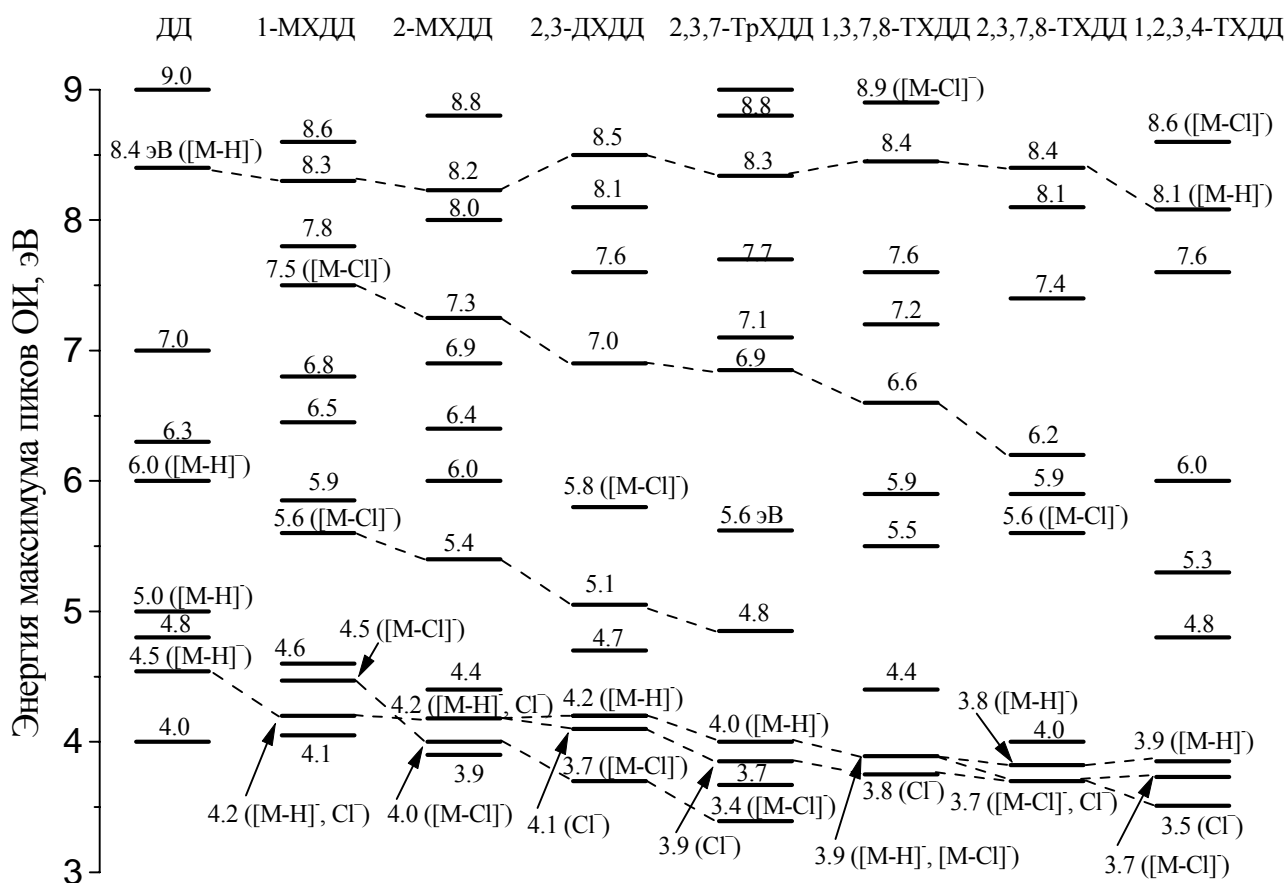


Рис. 10. Корреляционная диаграмма максимумов резонансных пиков ОИ из диоксинов.

Предположено, что образование этих ОИ происходит из резонансов формы. В изомерах ТХДД индуктивный эффект приводит к тому, что НВМО (или даже несколько низших вакантных МО) молекул оказывается в области отрицательных энергий, т.е. молекулы обладают положительным адиабатическим сродством к электрону. Таким образом, МОИ, пики которых наблюдаются в масс-спектрах этих соединений, образуются по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха. В области 0.2–2 эВ идентифицированные резонансы формы. Из них возникают пики ОИ Cl $\Gamma$ , очевидно, по преддиссоциативному механизму, аналогично случаю хлорбензола. Такой же вывод был сделан в работе [6] на основе квантово-химических расчетов.

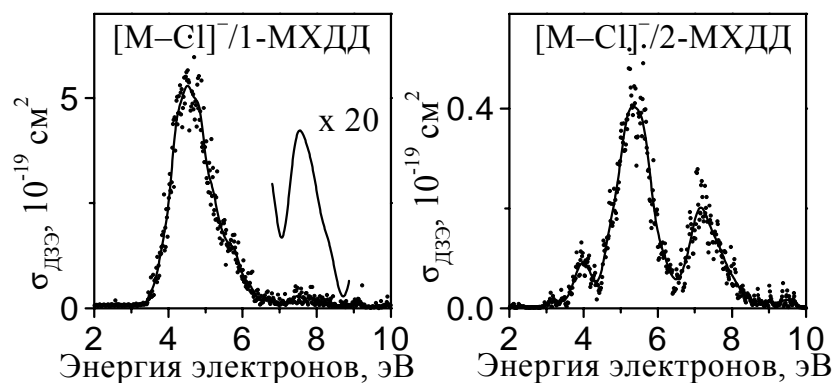
Обнаружена корреляция между положением максимумов пиков [M–H] $\Gamma$  (и Cl $\Gamma$ ) в области 3.8 – 4.5 эВ (см. рис. 10) и энергиями синглетного возбуждения молекул диоксинов (3.9 – 4.4 эВ), определенными по УФ-спектрам [7]. Эта корреляция практически идентична таковой для фенолов и хлорбензола (см. рис. 3), причем коррелирующая полоса УФ-спектра диоксинов по происхождению аналогична таковой для бензола и его производных (соответствует полосе  ${}^1L_a$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )). Следуя далее по аналогии с замещенными бензола (см. выше), соответствующие РС в диоксидах интерпретированы как электронно-возбужденные

резонансы Фешбаха  $^2[\pi\pi^*]$ , что согласуется с работой [6]. В области  $> 8$  эВ, вероятно, имеют место однотипные с последними резонансы.

**2.3. Дибензо-*n*-диоксин и его монохлорзамещенные: перегруппировочные процессы при отрыве атома хлора.** В области энергии 4 эВ интенсивности пиков ионов  $[M-Cl]^-$ ,  $C_6H_4O_2^-$  и  $Cl^-$  из 1- и 2-МХДД отличаются не более, чем в 2 раза, а эффективность образования ионов  $[M-H]^-$ ,  $C_6H_3O_2Cl^-$  практически одинакова. Существенные различия в относительных интенсивностях обнаружены лишь для пиков ионов  $Cl^-$  при 0.5 эВ (в 4–5 раз) и  $[M-Cl]^-$  в области энергии 4 – 4.5 эВ (в  $\approx 50$  раз) (рис. 11). Таким образом, интенсивность средне-энергетических пиков ОИ  $[M-Cl]^-$  из 1-МХДД кардинально отличается от таковых для 2-МХДД. Для выяснения причин такого контрастного поведения молекул при ДЗЭ мы применили термохимический подход.

Установлено, что образование ОИ  $[M-Cl]^-$  из 1-МХДД сопровождается скрытым перегруппировочным процессом, обусловленным изомеризацией дибензодиоксинового каркаса в дибензофурановую систему (схема 3). Эти ОИ имеют оксианионную структуру, для которых на основе изодесмических реак-

Рис. 11. Кривые зависимости сечения образования ОИ  $[M-Cl]^-$  из 1-МХДД и 2-МХДД



ций показано, что они обладают высокой термодинамической стабильностью. В то же время, для молекул 2-МХДД подобного рода реорганизация скелета затруднена вследствие дальности расположения атома кислорода к атому хлора что является причиной низкой интенсивности пика соответствующих ОИ в масс спектре ДЗЭ (см. рис. 11). Известно, что перегруппировочные процессы в ОИ подавляются сильно конкурирующим процессом автонеutralизации, особенно в области высоких энергий. Однако известны многочисленные случаи скелетных перегруппировок, например, явная перегруппировка, приводящая к выделению ионов  $[M-NO]^-$  с оксианионной структурой из  $NO_2$ -замещенных бензола, азобензола и бензилиденанилина в диапазоне энергии 1 – 5 эВ [8].

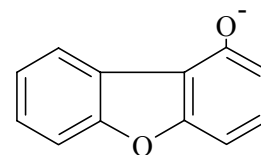


Схема 3

## ВЫВОДЫ

1) На основе данных МС ОИ ДЗЭ, ЭТС, СПЭЭ, УФ- и ФЭ-спектроскопии интерпретированы резонансные состояния молекулярных отрицательных ионов из хлорсодержащих ароматических соединений (хлорбензол, фенол и его монохлорсодержащие, дибензо-*n*-диоксин и его хлорпроизводные). Показано, что в области энергии ниже 3 эВ имеют место исключительно резонансы формы, в области 3–7 эВ – возбужденные резонансы формы, а также электронно-возбужденные резонансы Фешбаха, материнскими состояниями для которых являются синглетно-возбужденные состояния молекул. Увеличение числа атомов Cl в структуре молекул приводит к понижению энергии резонансных состояний из-за индуктивного эффекта заместителей. Обнаружение в масс-спектрах ОИ изученных тетрахлордиоксинов пиков молекулярных ионов, образующихся по механизму колебательно-возбужденного резонанса Фешбаха, свидетельствует о положительном сродстве к электрону этих молекул в основном состоянии.

2) Исследована энергетика процессов образования фрагментных ОИ в условиях ДЗЭ, на основе чего идентифицированы структуры для некоторых ионов, пики которых наблюдаются в масс-спектрах ОИ ДЗЭ, и оценены энергии разрыва O–H-связей для изомеров хлорфенолов. Показано, что наряду с простыми разрывами связей, при образовании ОИ имеют место и перегруппировочные процессы в области энергий до  $\approx 5$  эВ. В низкоэнергетической области (0–3 эВ) для фенолов и среднеэнергетической области (3–7 эВ) для диоксинов обнаружены схожие перегруппировочные процессы. Для молекул фенолов они связаны с миграцией атомов водорода гидроксильной группы, для диоксинов – со скелетными перегруппировками. Аналогия между ними состоит в том, что в обоих случаях они приводят к образованию оксианионных структур.

3) В области энергий  $\approx 1 - 2$  эВ на кривых эффективного выхода ОИ  $[M-H]^-$  из фенола и его хлорпроизводных обнаружена тонкая колебательная структура. Для объяснения этого явления предложен механизм, заключающийся в преддиссоциации молекулярных ОИ посредством вибронных состояний. Результаты исследования температурной зависимости пиков ОИ  $Cl^-$  из хлорзамещенных бензола подтверждают ранее обсуждавшуюся в литературе гипотезу о преддиссоциативном механизме образования этих ионов в надтепловой области.

4) Проведен анализ причин, влияющих на скорость получения и качество масс-спектров ОИ ДЗЭ на масс-спектрометре МИ-1201. Предложенный эффективный способ накопления сигнала ионного тока позволяет сократить время получения КЭВ ОИ. Модернизирована методика измерения сечений ДЗЭ ОИ.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мазунов В.А., Муфтахов М.В., Хвостенко В.И. Измерение полного тока отрицательных ионов на масс-спектрометре МИ-1201. // Приборы и техника эксперимента. – 1985, № 4. – С. 170–173.
2. Khvostenko V.I., Vorob'yov A.S., Khvostenko O.G. Inter-shell resonances in the interaction of electrons and polyatomic molecules. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1990.– V. 23.– P. 1975-1977.
3. Бурмистров Е.А., Фурлей И.И., Султанов А.Ш., Толстикова Г.А. Резонансный захват электронов и фотоэлектронная спектроскопия молекул замещенных анизолов и тиоанизолов. // Изв. АН СССР, Сер. хим.– 1990.–С. 1042-1048.
4. Clarke D.D., Coulson C.A. The dissociative breakdown of negative ions. // J. Chem. Soc. A., 1969. – V. 1. – P. 169 – 172.
5. Skalicky T., Chollet C., Pasquier N., Allan M.  $\pi^*$  and  $\sigma_{C-Cl}^*$  resonances in chlorobenzene. // Programs and abstracts of the International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms, Lincoln, NE. USA, 14-16 July, 2001.
6. Berkout V.D., Mazurkiewicz P., Deinzer M.L. . Electron energy dependence of regioselective chloride ion loss from polychlorodibenzo-p-dioxins. relationship between resonance electron energies and virtual orbital energies. // J. Am. Chem. Soc., 1999.– V. 121. – P. 2561-2570.
7. Гастилович Е.А., Клименко В.Г., Королькова Н.В., Нурмухаметов Р.Н. Оптические спектры и фотофизические свойства полихлорированных производных дибензо-п-диоксина. // Успехи химии, 2000. – Т. 69, № 12. – С. 1128-1148.
8. Муфтахов М.В., Васильев Ю.В., Мазунов В.А., Туймедов Г.М. Перегруппировочные процессы в газофазных отрицательных ионах. II. Ионы  $(M-NO)^-$  из нитропроизводных бензола, бензилиденанилина, азобензола. // Химия высоких энергий, 1991. – Т. 25, № 1. – С. 89.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хатымов Р.В. Исследование тетрахлордibenзо-пара-диоксинов методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов. // Тезисы докладов Башкирской Республиканской конференции по физике “Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах”.– Уфа: БашГУ, 1998.–С. 49.
2. Муфтахов М.В., Васильев Ю.В., Хатымов Р.В., Абзалимов Р.Р., Мазунов В.А., Круглов Э.А. Резонансный захват электронов молекулами полихлордibenзодиоксинов. // Рефераты докладов и сообщений XVI Международного Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. – М., 1998.

3. Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Khatymov R.V., Abzalimov R.R., Mazunov V.A., Kruglov E.A. Interactions of free electrons with molecules of TCDDs in a controlled way. // 18th Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants. Organohalogen Compounds. – Stockholm, 1998.– Vol. 35.
4. Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A., Takhistov V.V., Travkin O.V., Yakovleva E.V. Thermochemistry of negatively charged ions. II. Energetics of formation of negative ions from acridanone and some of its derivatives. // Rapid Commun. Mass Spectrom., 1999.–V. 13. –P. 912–923.
5. Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Мазунов В.А. Масс-спектрометрия резонансного захвата электронов хлорзамещенных дибензо-пара-диоксинов. // Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах: Сб. статей в 3-х т. Т. 3. / Изд-е Башкирск. ун-та. – Уфа, 1999. – С. 83-85.
6. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A. Mechanism of negative ion formation from phenol and parachlorophenol by interaction with free electrons. // Rapid Commun. Mass Spectrom., 2000.– V. 14, No. 16.– P. 1468–1473.
7. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А., Одинокоев В.Н., Галяутдинов И.В. Процессы диссоциативного захвата электронов молекулами 20-гидроксиэкдизона. // Изв. АН, Сер. хим., 2000.– № 4, С. 709–712.
8. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. Специфические особенности резонансного захвата электронов молекулами дибензо-*n*-диоксина и его моноклорированных производных.// Изв. АН, Сер. хим., 2000.– № 8, С. 1494–1495.
9. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A., Ponomarev D.A., Takhistov V.V., Vatlina L.P. Thermochemical Determination of Structure of Negative Ions on the Basis of Data from Resonance Electron Capture Mass Spectrometry. Phenol and its Chlorinated Derivatives with Thioanalogue. // Rapid Commun. Mass Spectrom., 2000. – V.14. – P. 1482–1484.
10. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А., Тахистов В.В., Пономарев Д. Перегруппировочные процессы в отрицательных ионах из дибензо-*p*-диоксина и его моноклорпроизводных // Хим. физ., 2000.– Т. 19, № 12.– С. 42–48.
11. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А., Тахистов В.В., Пономарев Д. А. Процессы изомеризации в отрицательных ионах из дибензо-*p*-диоксина и его моноклорпроизводных. // Сборник статей VII Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2000”.– Москва, 2000.– С. 517-520.

12. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. Особенности процессов диссоциативного захвата электронов молекулами дибензо-пара-диоксина и их монохлорзамещенными. // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2000”. – Казань, Москва, Йошкар-Ола, 2000.
13. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A. Specifics of dissociative electron capture processes in dibenzo-para-dioxin and its mono-chlorinated derivatives. // 15th International Mass Spectrometry Conference (Abstracts). – Barcelona, 2000. – P. 244.
14. Vasil'ev Yu.V., Muftakhov M.V., Tuimedov G.M., Khatymov R.V., Abzalimov R.R., Mazunov V.A., Drewello T., Feng X. Study of the  $(M-H)^-$  ion formation from OH-group containing molecules. // 15th International Mass Spectrometry Conference (Abstracts). – Barcelona, 2000. – P. 310.
15. Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Мазунов В.А. Процессы дехлорирования при резонансном захвате электронов молекулами монохлорпроизводных фенола и дибензодиоксина. // Всероссийская конференция с международным участием «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля», Сборник тезисов. – Уфа: НИИБЖД РБ, 2001. – С. 155.
16. Хатымов Р.В. Перегруппировки в процессах диссоциативного захвата электронов молекулами хлорфенолов. // Материалы конференции “Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков”. – Уфа, 2001. – Т. 1. – С. 217-219.
17. Vasil'ev Yu.V., Muftakhov M.V., Tuimedov G.M., Khatymov R.V., Abzalimov R.R., Mazunov V.A., Drewello T. Specific formation of  $(M-H)^-$  ions from OH-group-containing molecules. // Int. J. Mass Spectrom. – 2001. – V.205. – P. 119-135.

**Соискатель:**

***Хатымов Р.В.***