

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА ТРИХЛОРБИФЕНИЛОВ

© 2023 г. Т. И. Горбунова^{1,*}, М. Г. Первова¹, Г. С. Захарова², Н. В. Подвальная²,
А. Н. Еняшин², В. И. Салоутин¹, О. Н. Чупахин¹

¹ Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

² Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620990 Россия
*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Поступило в редакцию 19 сентября 2023 г.

После доработки 6 октября 2023 г.

Принято к печати 9 октября 2023 г.

Исследован фотолитический распад смеси Трихлорбифенил, 2,4,5- и 2,4,6-трихлорбифенилов под действием ультрафиолетового излучения в присутствии оксида вольфрама как катализатора в среде метанола. Установлена большая скорость фотолиза индивидуальных конгенов полихлорбифенилов по сравнению с конгенерами из смеси Трихлорбифенил. Рассмотрено влияние особенностей строения полихлораренов на глубину фотораспада и направления образования продуктов фотодеструкции.

Ключевые слова: полихлорбифенилы, конгенеры, оксид вольфрама, ультрафиолетовое излучение, фотолиз

DOI: 10.31857/S0044460X23110100, **EDN:** PCNFEO

Глобальное распространение в окружающей среде опасных полихлорбифенилов, причисленных к стойким органическим загрязнителям, связано как с деятельностью человека, так и с физико-химическими свойствами этих полихлораренов. За период 1930–1970 г.г. примерно 27 тыс. т полихлорбифенилов были выброшены в воздух, 54 тыс. т попали в воду и 270 тыс. т доставлены на свалки, а совокупное поступление полихлорбифенилов в природные объекты составило около 354 тыс. т. [1]. Этим процессам способствовали преднамеренные и непреднамеренные проливы полихлорбифенилов, а также трансграничный перенос полихлораренов по воздуху, воде и пищевым цепям.

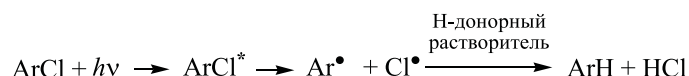
Конгенеры полихлорбифенилов характеризуются длительными периодами полураспада, насчитывающими несколько десятков лет и прямо пропорционально зависящими от количества атомов хлора в структуре бифенила [2, 3]. Следовательно, деградация этих полихлораренов в условиях окружающей среды является длительным процессом и

в значительной степени зависит от типа природного объекта, загрязненного полихлорбифенилами.

Основным фактором разрушения полихлорбифенилов, находящихся в окружающей среде, является естественный свет. Под его воздействием конгенеры полихлорбифенилов подвергаются прямому и непрямому фотолизу. Прямая фотодеструкция полихлорбифенилов зависит от химической природы самих полихлораренов, а не прямая – от вариативных взаимодействий конгенов полихлорбифенилов с активными частицами, которые образуются в природе под действием фотонов света. Такими активными частицами могут быть синглетный кислород, супероксид-ионы, гидроксильный и пероксигидроксильный радикалы и др. [4]. Соединения, находящиеся на большой глубине или в донных отложениях, для естественного фотолиза являются практически недоступными [5].

Известно, что для большинства полихлораренов, в том числе для конгенов полихлорбифенилов, максимум оптического поглощения находится

Схема 1.



в ультрафиолетовой области, и поэтому скорость фотодегradации этих соединений под действием солнечного света является ничтожно низкой [1, 6–8]. Сегодня исследования фотолиза конгенов полихлорбифенилов под действием УФ излучения реализуют только в лабораториях, но их значимость остается высокой, так как изучение этих процессов помогает понять основные направления фотораспада полихлораренов и составить перечень возможных промежуточных и конечных продуктов, образованных в результате фотодеструкции. Основным достоинством таких исследований является сравнительно высокая скорость фоторазложения конгенов полихлорбифенилов, которую можно увеличить с помощью добавления в реакционную зону фотокатализаторов и -сенсibilizаторов.

Ранее было показано, что при воздействии УФ излучения на конгены полихлорбифенилов, находящиеся в среде Н-донорного растворителя (алканы, спирты), первичным процессом является гомолиз связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$, завершающийся образованием двух радикалов (схема 1) [9–13]. Установлено, что скорость гомолиза этой связи в ряду изученных конгенов зависит от расположения атомов хлора в структуре бифенила и уменьшается в порядке *орто*- > *мета*- > *пара*-. Гашение активных частиц за счет растворителя приводит к образованию менее хлорированных соединений.

В работах [9–12] фотолиз полихлорбифенилов охарактеризован как неселективный процесс, результатом которого является набор более низкохлорированных конгенов, а в смеси продуктов обязательно присутствуют исходные полихлорбифенилы и отсутствует безхлорный продукт – бифенил. Исключением являются результаты исследования [13], которые показали, что после проведения фотолиза (λ 254 нм) коммерческой смеси полихлорбифенилов Ароклор 1242 в среде *i*-PrOH с добавлением NaOH в атмосфере азота образуется смесь кватерфенилов, ди- и тетразамещенных

группой $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ бифенилов и NaCl. При этом через 2 ч конверсия исходного продукта достигла 99%.

Применение для фотодеструкции конгенов полихлорбифенилов под действием УФ излучения такого традиционного катализатора как TiO_2 не изменяет основного направления фотораспада полихлораренов: результатом также становятся смеси менее хлорированных соединений [14, 15]. В то же время допирование TiO_2 может существенно изменить пути фототрансформаций конгенов полихлорбифенилов. Так, было установлено, что фотодегradация (λ 240–320 нм) ПХБ 2, ПХБ 12, ПХБ 29, ПХБ 31 и смеси конгенов (ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15) в среде MeOH в присутствии наноструктурированного CdS/TiO_2 в течение 100 ч протекала с конверсией в диапазоне 12.5–98.0% [16]. Основной вклад в продукты фотопревращений конгенов полихлорбифенилов вносили более низкохлорированные арены. В небольших количествах (до 3%) наблюдалось образование метоксипроизводных моно- и дихлорбифенилов, а в следовых количествах (до 1%) – моно-, ди-, три- и тетрахлорированных кватерфенилов. Образование эксимерных кватерфенилов отсутствовало при исследовании фотолиза ПХБ 31. Во всех случаях наблюдалось небольшое образование бифенила (до 1%), а при исследовании фотолиза ПХБ 2 этот продукт формировался в количестве 11.2% при конверсии конгенера в 12.5%.

Сравнительно недавно был исследован фотолитический распад 1,2,4-трихлорбензола под действием УФ излучения (λ 240–320 нм) в среде MeOH в присутствии 10 мол% катализатора триоксида вольфрама гексагональной модификации ($h\text{-WO}_3$), синтезированного гидротермальным способом [17]. Показано, что наноленты $h\text{-WO}_3$, приготовленные при pH 2.3, обладают высокими каталитическими свойствами, разлагая 1,2,4-трихлорбензол на 99.2% за 100 ч. Представляет интерес определить фотокаталитическую активность $h\text{-WO}_3$ по

Таблица 1. Количественные вклады (%) продуктов фотолиза смеси Трихлорбифенил

Группы конгенеров	Время УФ экспозиции, ч						
	0	25	50	75	100	125	150
Хлорбифенилы	0	6.42	11.18	15.04	18.34	20.62	22.51
Дихлорбифенилы	15.61	29.36	34.97	45.48	48.91	47.72	48.98
Трихлорбифенилы	54.13	45.98	39.02	27.03	24.04	23.94	21.42
Тетрахлорбифенилы	26.83	17.25	14.33	12.04	8.33	7.69	7.09
Пентахлорбифенилы	3.43	0.99	0.49	0.42	0.37	0.04	0.01
Общее количество	100	100	100	100	100	100	100

отношению к конгенерам полихлорбифенилов, поскольку ранее многочисленные полиморфные модификации WO_3 для фотокатализа полихлорбифенилов не применялись.

Целью настоящего исследования является изучение фотолиза трихлорированных бифенилов под действием УФ излучения в присутствии $h\text{-}WO_3$ и установление влияния строения конгенеров полихлорбифенилов на глубину и скорость фоторазложения трихлораренов.

Акцентирование внимания данной работы на трихлорбифенилах связано, прежде всего, с существованием коммерческой российской смеси Трихлорбифенил, подлежащей уничтожению согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.), в которой вклад изомерных трихлорированных бифенилов достигает 47.7% [18]. Кроме трихлорбифенилов в составе смеси Трихлорбифенил содержатся также ди- (14.5%), тетра- (29.3%) и пентахлорбифенилы (3.8%). Перечень всех возможных 209 конгенеров полихлорбифенилов с присвоенными им индивидуальными номерами согласно номенклатуре ИЮПАК представлен в статье [19].

Фотодеструкция смеси Трихлорбифенил в присутствии 20 мол% $h\text{-}WO_3$ в среде $MeOH$ в течение 100 ч исследована по методике [17], анализ методами ГХ-ПВД и ГХ-МС выполнен в тех же условиях, что и в статье [16]. По результатам ГХ-анализа установлено, что основными продуктами фотопревращений конгенеров из состава смеси являются только более низохлорированные конгенеры полихлорбифенилов (табл. 1). Никакие другие продукты фотопревращений конгенеров полихлорбифенилов из смеси Трихлорбифенил не

обнаружены. Продление времени фотолиза до 150 ч не изменило главного направления фотораспада смеси конгенеров полихлорбифенилов, но явно прослеживается уменьшение концентрации три-, тетра- и пентахлорбифенилов, сопровождающееся возрастанием вклада моно- и дихлорбифенилов в составе продуктов фотодеструкции. Ступенчатая деградация смеси более высокохлорированных бифенилов до менее хлорированных без образования иных классов соединений в качестве продуктов предполагает наличие единого механизма фотодеструкции, что позволяет проанализировать полученные кинетические данные как набор последовательных химических реакций одного и того же порядка. Нами обнаружено, что несмотря на присутствие изомерных полихлораренов в гомологических рядах полихлорбифенилов как в исходной смеси Трихлорбифенил, так и в смеси продуктов, эффективная скорость каждой ступени может быть удовлетворительно описана кинетическими уравнениями реакции первого порядка. Эффективные константы скорости составляют для исследованной смеси: $k_5 1.00 \pm 0.14 \text{ сут}^{-1}$, $k_4 0.58 \pm 0.06 \text{ сут}^{-1}$, $k_3 0.50 \pm 0.05 \text{ сут}^{-1}$, $k_2 0.47 \pm 0.06 \text{ сут}^{-1}$, что соответствует периодам полураспада пента-, тетра-, три- и дихлорбифенилов в 16.7, 28.8, 33.0 и 35.6 ч соответственно. Таким образом, конверсия смеси Трихлорбифенил на всем протяжении фотодеструкции остается низкой и замедляется с уменьшением числа атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов.

Обследование состава конгенеров смеси Трихлорбифенил, для которой трихлорированные соединения являются определяющими по количеству, показало, что из всего перечня трихлорбифенилов ПХБ 16, ПХБ 17, ПХБ 18, ПХБ 19, ПХБ 20,

Таблица 2. Количественные вклады продуктов фотолиза конгенов ПХБ 29 и ПХБ 30

Продукты фотолиза	Продукты из ПХБ 29				Продукты из ПХБ 30			
	содержание, % (количество изомеров)				содержание, % (количество изомеров)			
	25 ч	50 ч	75 ч	100 ч	25 ч	50 ч	75 ч	100 ч
Диметилксалат	0	0.45	0.85	1.10	0.18	0.72	1.94	3.20
Метилбензоат	0	0.81	1.52	2.03	0.37	1.16	2.63	4.20
Дихлорметилбензоат	0	0.32 (1)	0.64 (1)	0.86 (1)	0	0	0	0
Бифенил	0	0.25	0.63	0.91	0.13	0.42	1.28	2.21
Метоксибифенил	0	0	0	0	0.36 (1)	0.91 (1)	1.13 (1)	0.79 (1)
Хлорбифенилы	6.46 (2)	19.55 (2)	32.48 (2)	39.22 (2)	15.17 (1)	32.47 (1)	52.02 (1)	63.98 (1)
Метоксихлорбифенилы	1.10 (2)	2.62 (3)	2.88 (4)	3.86 (6)	3.10 (2)	5.89 (3)	5.59 (3)	5.30 (3)
Дихлорбифенилы	47.99 (3)	55.81 (3)	51.51 (4)	44.89 (4)	15.54 (3)	14.13 (3)	10.23 (3)	6.32 (3)
Метоксидихлорбифенилы	7.13 (4)	7.24 (4)	3.98 (3)	3.79 (4)	2.47 (1)	4.24 (2)	4.01 (2)	1.34 (1)
Трихлорбифенилы	37.32 (2)	12.94 (2)	5.52 (2)	2.94 (2)	62.68 (4)	40.07 (4)	20.50 (3)	10.25 (2)
Дихлорбифенилальдегид	0	0	0	0.40 (1)	0	0	0.68 (1)	2.41 (1)
Общее количество	100	100	100	100	100	100	100	100

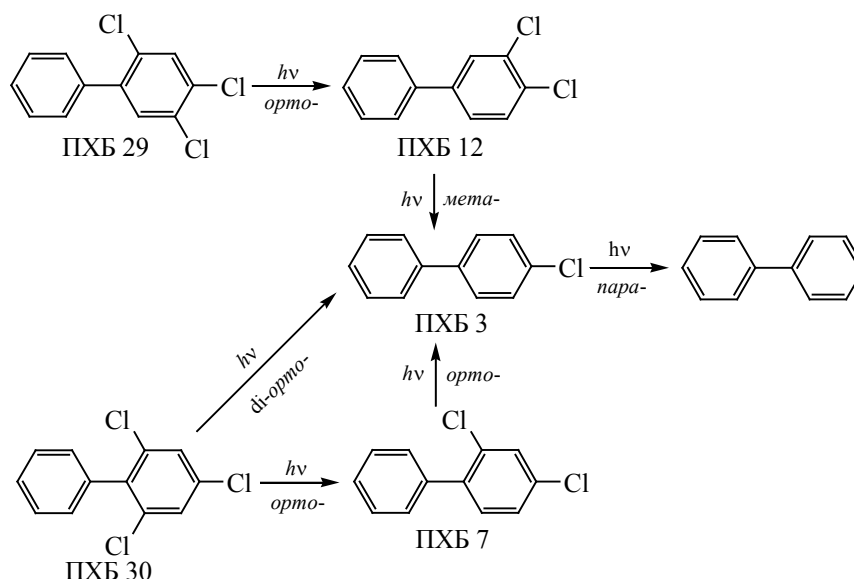
ПХБ 22, ПХБ 24, ПХБ 25, ПХБ 26, ПХБ 27, ПХБ 28, ПХБ 31, ПХБ 32, ПХБ 33, ПХБ 37 только ПХБ 24 (2,3,6-) имеет строение, отличное от других трихлораренов [18]. Все остальные трихлорированные конгенеры смеси Трихлорбифенил имеют один атом хлора в одном ароматическом цикле и два атома хлора в другом. Очевидно, что реакционная способность аналогичных по строению конгенов в процессах фотолиза будет совпадать, а для ПХБ 24 направления фотораспада могут отличаться от других хлораренов. Конгенер ПХБ 24 элюируется с ГХ-колонки совместно с ПХБ 27, а их общее количество в смеси Трихлорбифенил составляет всего 0.7% [18]. Возможно, что из-за низкого содержания ПХБ 24 нам не удалось заметить какие-либо его особенности в условиях фотораспада.

Для установления направлений фотолитического распада трихлорбифенилов с ассоциированными в одном ароматическом цикле хлорными заместителями по реакции Гомберга–Бахмана–Хея [20] синтезированы конгенеры ПХБ 29 (2,4,5-) и ПХБ 30 (2,4,6-). УФ фотолиз этих соединений проведен аналогично методике для смеси Трихлорбифенил. Результаты идентификации продуктов фотораспада конгенов ПХБ 29 и ПХБ 30 представлены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, отметим следующие особенности фотораспада конгенов ПХБ

29 и ПХБ 30. Как и в случае 1,2,4-трихлорбензола [17], фоторазложение конгенов полихлорбифенилов протекает глубже, чем фотодеструкция смеси Трихлорбифенил в аналогичных условиях (см. табл. 1). Кроме низкохлорированных конгенов полихлорбифенилов в продуктах фотолиза присутствуют соединения других типов, в том числе ациклический диметилксалат, бифенил, мономерные метилбензоат и дихлорметилбензоат (только для ПХБ 29), метоксибифенил (только для ПХБ 30), метоксихлорбифенил и -дихлорбифенил, а также дихлорбифенилальдегид. Результаты фотораспада индивидуальных ПХБ 29 и ПХБ 30 совпадают с результатами для фотодеструкции 1,2,4-трихлорбензола [17] частично. Конгенеры полихлорбифенилов, относясь к биядерным соединениям, в условиях представленного фотолиза преобразуются в гораздо меньшее число мономерных и ациклических продуктов, чем 1,2,4-трихлорбензол в том же самом процессе. Особое влияние на результаты фотолиза конгенов ПХБ 29 и ПХБ 30 оказывает тип фотокатализатора. При использовании для фотолиза конгенов полихлорбифенилов наноразмерного CdS/TiO_2 наличие мономерных или ациклических соединений не установлено [16]. После 100 ч фотолиза в продуктах, образованных из ПХБ 29, насчитывается 4.04% безхлорных соединений, а в продуктах, образованных из ПХБ 30 –

Схема 2.



10.40%. Количество метоксипроизводных, образованных из ПХБ 29 после 100 ч фотолиза, составляет 11.64%, а из ПХБ 30 – 14.83%. В смесях продуктов фотолиза обоих конгенов присутствует ряд трихлорированных изомеров во всем интервале исследований, благодаря внутримолекулярным сигматропным перегруппировкам, часто сопровождающим фоторазложение полихлорбифенилов [12, 15] и не зависящим от типа растворителя [15]. Это несколько затрудняет количественную идентификацию исходных ПХБ 29 и ПХБ 30, но на основании их времен удерживания на хроматограммах установлено, что через 100 ч фотолиза ПХБ 29 в смеси продуктов исходного конгенера осталось 1.22%, а в случае ПХБ 30 – 6.32%. Таким образом, через 100 ч фотолиза конверсия ПХБ 29 составила 98.78%, а конверсия ПХБ 30 – 93.68%. Убыль индивидуальных ПХБ 29 и ПХБ 30 также может быть описана реакцией первого порядка с эффективными константами $k_{\text{ПХБ 29}} 0.95 \pm 0.02 \text{ сут}^{-1}$ и $k_{\text{ПХБ 30}} 0.65 \pm 0.07 \text{ сут}^{-1}$, что ощутимо выше, чем $k_3 0.50 \pm 0.05 \text{ сут}^{-1}$ для трихлорбифенилов из смеси Трихлорбифенил, и соответствует временам полураспада 17.5 ч и 25.0 ч соответственно, а не 33.0 ч. Анализ содержания более низкочлорированных конгенов полихлорбифенилов (моно- и дихлор-) показывает, что за указанный интервал времени

скорость образования монохлорированных конгенов и убыли дихлорбифенилов выше в случае ПХБ 30, а скорость убыли трихлорированных аренов выше в случае ПХБ 29. ПХБ 29 и ПХБ 30 относятся к *орто*-замещенным конгенерам, что делает их потенциальными прекурсорами для образования полихлордибензофуранов и -диоксинов [21]. Но эти еще более опасные соединения в продуктах реакции не обнаружены.

Установленный ранее порядок уменьшения скорости гомолиза связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ при фотораспаде полихлорбифенилов как *орто*- > *мета*- > *пара*- [9] является вполне приемлемым для объяснения фотодеструкции исследованных трихлорбифенилов. ПХБ 29 обладает *орто*-, *мета*- и *пара*-атомами хлора, а конгенер ПХБ 30 характеризуется наличием двух *орто*- и одного *пара*-атомов хлора (схема 2). Следовательно, первичный гомолиз связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ для ПХБ 30, вероятно, может осуществляться одновременно по положениям 2 и 6, что и объясняет высокий вклад хлорбифенилов и низкий вклад дихлорированных конгенов в смесь продуктов по сравнению с результатами для ПХБ 29 на всем протяжении фотолиза. Содержание нехлорированного бифенила также выше в случае ПХБ 30.

Ранее с использованием квантово-химических методов было показано, что применение h -WO₃ в среде MeOH для целей фотолиза хлораренов приводит к преимущественной радикализации спирта на MeO[•] и H[•] [17], что может таким же образом объяснять образование метоксипроизводных со значительным вкладом как в случае ПХБ 29, так и в случае ПХБ 30. Образование мооядерных соединений (метилбензоата и дихлорметилбензоата), по-видимому, обусловлено гидрогенолизом простой связи C–C, соединяющей два ароматических цикла [22, 23].

Представленные результаты показывают, что трихлорбифенилы из состава смеси Трихлорбифенил и индивидуальные конгенеры ПХБ 29, ПХБ 30 в условиях фотолиза под действием УФ излучения в течение 100 ч в присутствии 20 мольн.% h -WO₃ в среде MeOH имеют различную реакционную способность по многим параметрам: конверсия, скорость фоторазложения, виды продуктов фотопревращений. Фотолиз трихлорбифенилов из состава смеси Трихлорбифенил приводит к образованию только более низохлорированных конгенов, тогда как для конгенов ПХБ 29 и ПХБ 30 этот же процесс заканчивается образованием не только полихлорбифенилов с одним, двумя или тремя атомами хлора, но и формированием диметилхлоралата, мооядерных моно- и дихлорметилбензоатов, метоксибифенила и бифенила, дихлорбифенилальдегида и метоксипроизводных моно- и дихлорбифенилов. Конверсия конгенов ПХБ 29 и ПХБ 30 в условиях УФ фотолиза значительно превышает аналогичный параметр для смеси Трихлорбифенил, т. е. скорость фотодеструкции индивидуальных конгенов выше, чем скорость процесса для смеси конгенов. Сравнение представленных результатов с данными по фотолизу индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в тех же условиях, но с использованием фотокатализатора CdS/TiO₂ [16], показывает, что природа катализатора оказывает значительное влияние на образование конечных типов продуктов.

Несмотря на использование в настоящей работе более высокоэнергетического УФ излучения по сравнению с естественным светом, исходные трихлорбифенилы и образовавшиеся конгенеры полихлорбифенилов остаются фотолитически неразрушенными, что подтверждает длительность

пребывания токсичных полихлораренов в окружающей среде и необходимость развития альтернативных методов очистки природных объектов, загрязненных полихлорбифенилами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификация продуктов фотолиза выполнена с помощью газового хроматографа/масс-спектрометра Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС), снабженного кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм), энергия ионизации – 70 эВ, сканирование по полному ионному току в интервале масс 20–1000 Да. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1.0 мл/мин. Температура колонки – начальная 40°C (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10°C/мин до 290°C (выдержка 2 мин), температура испарителя – 250°C, источника – 230°C, квадруполя – 150°C, переходной камеры – 280°C. Оборудование оснащено базой масс-спектров NIST2014 (National Institute of Standards and Technology, версия 2014 г.).

Для количественной оценки использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой GsBP-5MS (полидиметилсилоксан, 5% привитых фенильных групп, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм). Газ-носитель – азот, деление потока – 1:30. Начальная температура колонки – 40°C (изотерма 3 мин), программирование со скоростью 10 град/мин до 280°C (изотерма 50 мин). Температура испарителя – 250°C, детектора – 300°C. Относительную количественную оценку продуктов реакции проводили по методу внутренней нормализации, рассчитывая вклады отдельных соединений в суммарную площадь пиков, и по полученным расчетным площадям пиков оценивали содержание продуктов.

Фотокатализатор h -WO₃ получен по методике, описанной в работе [17], индивидуальные конгенеры ПХБ 29 и ПХБ 30 синтезированы согласно данным работы [20]. Коммерческая смесь конгенов полихлорбифенилов Трихлорбифенил произведена в СССР по ОСТ 6-01-43-79. В работе использован MeOH квалификации ХЧ (Россия).

Фотолитический эксперимент. В цилиндрический реактор из кварцевого стекла, снабженный водным холодильником и расположенный на расстоянии 10 см от ртутно-кварцевой лампы ДРТ-240 (240 Вт, 70 В, λ 240–320 нм), вносили 0.15 г (0.6 ммоль) смеси Трихлорбифенил (или ПХБ 29, или ПХБ 30) в 25 мл MeOH, 0.028 г (0.12 ммоль) катализатора h -WO₃. Через 2 ч проводили облучение реактора при комнатной температуре и атмосферном давлении. Через 0, 25, 50, 75 и 100 ч УФ лампу отключали, отбирали пробы объемом 1 мл и анализировали с помощью ГХ-МС и ГХ-ПВД.

Одновременно с УФ фотолизом были выполнены аналогичные загрузки смеси Трихлорбифенил, ПХБ 29, ПХБ 30, MeOH и h -WO₃. Закупоренные флаконы с реакционными смесями были плотно обернуты фотобумагой и размещены в темноте. Через 100 ч содержимое трех флаконов было проанализировано с помощью ГХ-МС и ГХ-ПВД. Установлено отсутствие каких-либо новых продуктов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунова Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4288-1988>

Еняшин Андрей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6195-7971>

Салоутин Виктор Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1976-7861>

Чупахин Олег Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1672-2476>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ АААА-А19-119031890025-9, синтез катализатора; № АААА-А19-119012290113-8, фотолитические эксперименты) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin Y., Gupta G., Baker J. // *Chemosphere*. 1995. Vol. 31. P. 3323. doi 10.1016/0045-6535(95)00177-A
2. Reddy A.V.B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T.M. // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1186. doi 10.1016/j.cej.2018.09.205
3. Sinkkonen S., Paasivirta J. // *Chemosphere*. 2000. Vol. 40. P. 943. doi 10.1016/S0045-6535(99)00337-9
4. Czaplicka M. // *J. Hazard. Mater. (B)*. 2006. Vol. 134. P. 45. doi 10.1016/j.jhazmat.2005.10.039
5. Xing Z., Zhang J., Cui J., Yin J., Zhao T., Kuang J., Xiu Z., Wan N., Zhou W. // *Appl. Catal. (B)*. 2018. Vol. 225. P. 452. doi 10.1016/j.apcatb.2017.12.005
6. Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б., Пронин В.П., Старицын М.В., Федосеев М.Л. // *ЖОХ*. 2022. Т. 92. Вып. 10. С. 1603; Isaeva E.I., Gur'ev N.V., Boitsova T.B., Pronin V.P., Staritsyn M.V., Fedoseev M.L. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 10. P. 1972. doi 10.1134/S1070363222100115
7. Langford C.H., Achari G., Izadifard M. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2011. Vol. 222. P. 40. doi 10.1016/j.jphotochem.2011.04.028
8. Huang L., Dong W., Hou H. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2013. Vol. 268. P. 44. doi 10.1016/j.jphotochem.2013.06.016
9. Miao X.S., Chu S.G., Xu X.B. // *Chemosphere*. 1999. Vol. 39. P. 1639. doi 10.1016/S0045-6535(99)00062-4
10. Chang F.C., Chiu T.C., Yen J.H., Wang Y.S. // *Chemosphere*. 2003. Vol. 51. P. 775. doi 10.1016/S0045-6535(03)00003-1
11. Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I., Kato Y., Hanada Y., Shinohara R., Yoshino E. // *Chemosphere*. 1997. Vol. 35. P. 2891. doi 10.1016/S0045-6535(97)00282-8
12. Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I., Kato Y., Kadokami K., Shinohara R. // *Chemosphere*. 2000. Vol. 40. P. 951. doi 10.1016/S0045-6535(99)00338-0
13. Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. // *Chemosphere*. 2004. Vol. 57. P. 645. doi 10.1016/j.chemosphere.2004.07.014
14. De Felip E., Ferri F., Lupi C., Trieff N.M., Volpi F., di Domenico A. // *Chemosphere*. 1996. Vol. 33. P. 2263. doi 10.1016/0045-6535(96)00333-5
15. Tang T., Zheng Z., Wang R., Huang K., Li H., Tao X., Dang Z., Yin H., Lu G. // *Chemosphere*. 2018. Vol. 193. P. 861. doi 10.1016/j.chemosphere.2017.11.095
16. Gorbunova T.I., Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Enyashin A.N., Pervova M.G., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. Vol. 126. P. 1115. doi 10.1007/s11144-019-01543-7
17. Zakharova G.S., Podval'naya N.V., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Murzakaev A.M., Enyashin A.N. // *J.*

- Alloys Compd. 2023. Vol. 938. 168620. doi 10.1016/j.jallcom.2022.168620
18. Первова М.Г., Горбунова Т.И., Плотникова К.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1374; Pervova M.G., Gorbunova T.I., Plotnikova K.A., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 8. P. 1929. doi 10.1134/S1070363215080216
19. Mills III S.A., Thal D.I., Barney J. // Chemosphere. 2007. Vol. 68. P. 1603. doi 10.1016/j.chemosphere.200703052
20. Mullin M.D., Pochini C.M., McGrindle M.R., Romkes M., Safe S.H., Safe L.M. // Environ. Sci. Technol. 1984. Vol. 18. P. 468.
21. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 8. С. 788; Zhanaveskin L.N., Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N 8. P. 713. doi 10.1070/RC1998v067n08ABEH000412
22. Li Q., Chen Z., Wang H., Yang H., Wen T., Wang S., Hu B., Wang X. // Sci. Total. Environ. 2021. Vol. 792. 148546. doi 10.1016/j.scitotenv.2021.148546
23. Islam M.N., Park J.-H., Shin M.-S., Park H.-S. // Chemosphere. 2014. Vol. 109. P. 28. doi 10.1016/j.chemosphere.2014.02.057

Some Features of Trichlorobiphenyls Photolysis

T. I. Gorbunova^{a,*}, M. G. Pervova^a, G. S. Zakharova^b, N. V. Podval'naya^b, A. N. Enyashin^b,
V. I. Saloutin^a, and O. N. Chupakhin^a

^a I.Ya. Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

^b Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990 Russia
*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Received September 19, 2023; revised October 6, 2023; accepted October 9, 2023

The photolytic decomposition of the Triklorbifenil mixture, 2,4,5- and 2,4,6-trichlorobiphenyls under an influence of ultraviolet radiation in presence of tungsten oxide as a catalyst in a methanol medium was studied. A higher rate of photolysis of individual congeners of polychlorobiphenyls was established compared to the congeners of the Triklorbifenil mixture. The influence of structural features of polychlorarenes on a depth of photodecomposition and a routes of formation of photodestruction products was considered.

Keywords: polychlorobiphenyls, congeners, tungsten oxide, ultraviolet radiation, photolysis