УДК 547.541.2 DOI: 10.69537/VKNIIRAN. 2024.19.4.006

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРФЕНОЛОВ

© Мовсумова Айтакин Х. гызы (a), Гасанова Гюльшан Джаббар гызы (b), Расулов Чингиз Князь оглу (c)

(a) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, докторант лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов», aytakin_m@mail.ru, Баку

(b) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, кандидат химических наук, в.н.с. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов», gulwen.hesenova@inbox.ru, Баку

(c) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов», rchk49@mail.ru, Баку

Аннотация. Хлорированные фенольные производные являются весьма интересным классом органических соединений, находящих широкое применение в различных областях производственной деятельности. Они часто используются для синтеза пестицидов, гербицидов, инсектицидов, а также они являются ключевыми соединениями (синтонами) для получения ряда важных органических соединений. В этой связи интерес к этим соединениям весьма велик. В этой работе нами рассмотрены результаты исследований в области синтеза, изучения свойств и областей определения хлорзамещенных фенолов.

Ключевые слова: хлорированные фенолы, *орто-, мета-* и *пара*-хлорфенолы, токсичность, выделение хлорфенолов.

GENERAL CHARACTERISTICS, SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLOROPHENOLS

Movsumova Aytakin Kh. (a), Gasanova Gulshen Jabbar (b), Rasulov Chingiz Qnyaz (c)

(a) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, doctorant student of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», aytakin_m@mail.ru

(b) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», gulwen.hesenova@inbox.ru

(c) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», rchk49@mail.ru

Abstract. Chlorinated phenolic derivatives are a very interesting class of organic

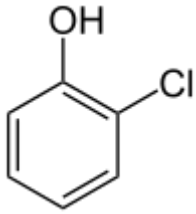
compounds that are widely used in various areas of industrial activity. They are often used to synthesize pesticides, herbicides, insecticides, and they are also key compounds (synthons) for obtaining a number of important organic compounds. In this regard, the interest in these compounds is very great. In this paper, we review the results of research in the field of synthesis, study of properties and areas of determination of chlorinated phenolsis work, we reviewed the results of research in the field of alkylation of phenol with various olefins.

Key words: chlorinated phenols, ortho-, meta- and para-chlorophenols, toxicity, release of chlorophenols.

Хлорфенолы – это органические химикаты, в которых один или несколько атомов водорода фенола (1-гидроксибензола) заменены одним или несколькими атомами хлора. Существует 19 конгенеров хлорфенола:

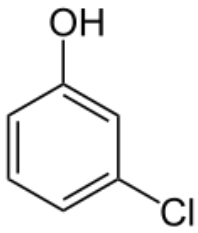
1)**Монохлорфенолы**

2-хлорфенол (2-CP)



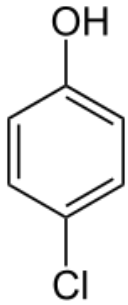
плотность 1,245 г/см^3, температура плавления 7^{0}C
температура кипения 175^{0}C

3-хлорфенол (3-CP)



плотность 1,245 г/см^3, температура плавления 32,5^{0}C, температура кипения 210^{0}C, показатель преломления 1,5565

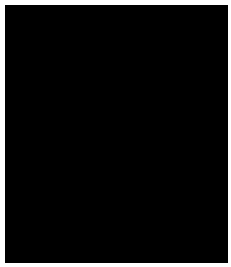
4-хлорфенол (4-CP)



плотность 1,2651 г/см^3, температура плавления 43^{0}C
температура кипения 219^{0}C, показатель преломления 1,5579

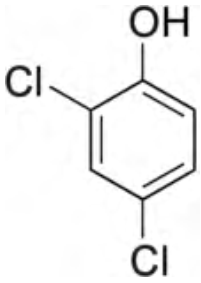
2)**Дихлорфенолы**

2,3-дихлорфенол (2,3-DCP)



плотность 1,38 г/см^3, температура плавлении 56,8^{0}C

2,4-дихлорфенол (2,4-DCP)

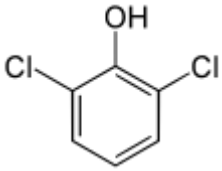


плотность 1,38 г/см^3, температура плавления 43,2^{0}C
температура кипения 210^{0}C, температура вспышки 114^{0}C

2,5-дихлорфенол (2,5-DCP)

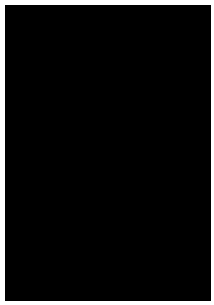
температура плавления 57,8^{0}C, температура кипения 222^{0}C

2,6-дихлорфенол (2,6-DCP)



плотность 1,653 г/см^3, температура плавления 66,6^{0}C
температура кипения 226^{0}C

3,4-дихлорфенол (3,4-DCP)



температура плавления 67,8^{0}C, температура кипения 253^{0}C

3,5-дихлорфенол (3,5-DCP)

температура плавления 67,8^{0}C, температура кипения 233^{0}C

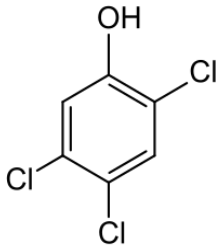
3)**Трихлорфенолы**

2,3,4-трихлорфенол (2,3,4-TCP)

2,3,5-трихлорфенол (2,3,5-TCP)

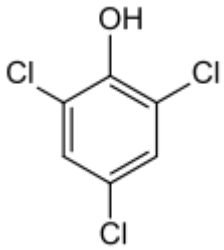
2,3,6-трихлорфенол (2,3,6-TCP)

2,4,5-трихлорфенол (2,4,5-TCP)



температура плавления 68,4^{0}C, температура кипения 262^{0}C
температура вспышки 133^{0}C

2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-TCP)

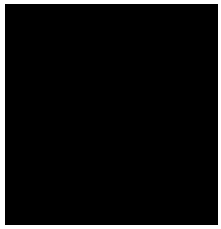


плотность 1,4901 г/см^3, температура плавления 69,5^{0}C
температура кипения 249^{0}C

3,4,5-трихлорфенол (3,4,5-TCP)

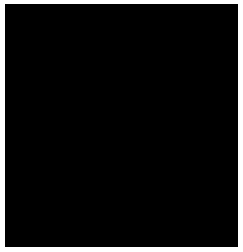
4)**Тетрахлорфенолы**

2,3,4,5-тетрахлорфенол (2,3,4,5-TeCP)



плотность 1,6 г/см^3, температура плавления 116^{0}C, сублимируется

2,3,4,6-тетрахлорфенол (2,3,4,6-TeCP)



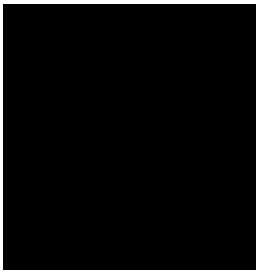
плотность 1,6 г/см^3, температура плавления 70^{0}C,
температура кипения 150^{0}C

2,3,5,6-тетрахлорфенол (2,3,5,6-TeCP)

температура плавления 115^0C

5)**Пентахлофенол**

пентахлорфенол (PCP)



плотность 1,978 г/см^3, температура плавлении $189,5^0$C

температура кипения 310^0C

Все хлорфенолы являются твердыми веществами (температура плавления от 33 до 191 °C), за исключением 2-CP, который является жидкостью с температурой плавления 9 °C. Большинство хлорфенолов и все их натриевые соли растворимы в воде. Растворимость некоторых из них незначительна, включая PCP (растворимость 9,6 мг/л при 20 °C). Давление паров низкое для соединений с более высокой молекулярной массой. Коэффициент распределения логарифм октанол-вода увеличивается с числом атомов хлора от 2,15 для 2-CP до 5,0 для PCP [1].

Хлорфенолы с небольшим количеством атомов хлора используются в основном в качестве исходных материалов для синтеза более хлорированных фенолов или продуктов, полученных из хлорфенола, таких как гербициды на основе хлорфеноксиуксусной кислоты.

Хлорфенолы широко используются в пестицидах; в настоящее время семь хлорированных фенолов включены в 110 пестицидных продуктов, зарегистрированных для использования в соответствии с Законом о средствах борьбы с вредителями. PCP и TeCP широко используются в качестве консервантов древесины [2].

Хлорфенолы обычно встречаются в пестицидных препаратах, а также в промышленных отходах [3]. Они не поддаются биодеградации и, следовательно, устойчивы в окружающей среде. Различные производные хлорфенолов являются высокотоксичными, мутагенными и канцерогенными для живых организмов. Биологическая трансформация микроорганизмами является одним из ключевых вариантов рекультивации, который может быть использован для решения проблем загрязнения окружающей среды, вызванных этими печально известными соединениями. Ключевыми ферментами в микробной деградации хлорфенолов являются оксигеназы и диоксигеназы. Эти ферменты могут быть сконструированы для улучшенной деградации высокохлорированных ароматических соединений с помощью методов направленной эволюции. В этом обзоре подчеркиваются механизмы биодеградации хлорфенолов с целью понимания того, как процессы биоремедиации могут быть оптимизированы для очистки загрязненных хлорароматическими соединениями сред.

Хлорфенолы находят широкое применение в органическом синтезе [4]. В статье рассматриваются альтернативные варианты модификации *п*-хлорфенолов, *п*-хлоранизолов с образованием связей C-C, C-N, C-S и C-B. Следует отметить высокую фундаментальную и

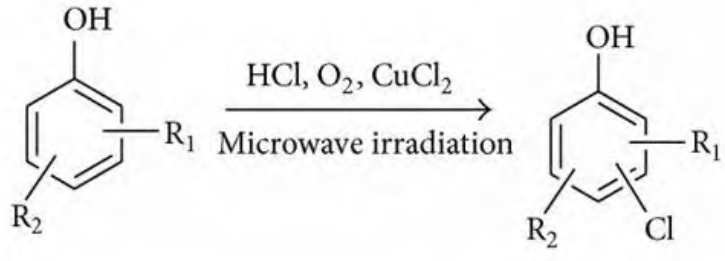
практическую значимость этих реакций, обусловленную доступностью и дешевизной исходных хлорзамещенных производных фенола.

В связи с высокой биоактивностью этих соединений, синтез хлорфенолов представляет повышенный интерес как с практической, таки с теоретической точки зрения. В обзоре [5] обновлены сведения о хлорфенолах, их химических реакциях и превращениях в природной среде, а также факторах, влияющих на кинетику и механизмы этих процессов. Также обсуждается влияние pH среды и структуры молекул (а также числа атомов хлора и их положения в молекуле) на поведение этих соединений в природной среде. Кроме того, представлены и обсуждены пути формирования хлорфенолов в природной среде на фоне их физических и химических свойств, которые влияют на скорость распространения в экосистемах.

В ряде патентных работ [6,7] описаны методы получения монозамещенных хлорфенолов. Так, в патенте [7] фенол преобразуется в 2-хлорфенол путем прямого воздействия хлора в неполярном перхлорированном углеводороде в качестве растворителя, таком как четыреххлористый углерод, тетрахлорэтан или гексахлорбутадиен, в присутствии 10-500 ppm амина с разветвленной цепью в котором один радикал представляет собой вторичный алкильный радикал, имеющий от 3 до 10 атомов углерода, или третичный алкильный радикал, имеющий от 4 до 10 атомов углерода, а второй радикал обозначает водород или вторичный алкильный радикал, имеющий от 3 до 10 атомов углерода. Показано, что 2-хлорфенол является ценным промежуточным продуктом для получения пестицидных активных веществ.

Неожиданное нуклеофильное хлорирование хинонового монокеталя при проведении синтеза пиразолидина привело к общему получению многозамещенных фенолов [8]. Продукты получены с хорошими и высокими выходами в мягких условиях. Мостиковые пиразолидины, которые были исходными целями, получены в присутствии протонного растворителя.

Сообщается [9], что оксихлорирование различных фенолов завершается за 60 минут с высокой эффективностью и идеальной селективностью при микроволновом облучении. В этих реакциях в качестве катализатора используется хлорид меди(II) ($CuCl_2$), а в качестве источника хлора — соляная кислота вместо дорогих и токсичных. Оксихлорирование фенолов, замещенных электронодонорными группами (метил, метоксил, изопропил и т. д.) в *орто*- и *мета*-положениях, осуществляется с более высокими скоростями конверсии, меньшим временем реакции и превосходной селективностью. Выведен предлагаемый механизм реакции: один электрон переходит от $CuCl_2$ к фенолу с последующим образованием таутомерного радикала, который может быть быстро захвачен атомом хлора и превращается в *пара*-замещенный продукт.



Синтез *пара*-хлорфенола также описан в работе [10] на основе термической

перегруппировки 4-хлорциклобутенона.

Хлорфенолы — это группа искусственных химикатов, которые исторически использовались в качестве пестицидов или превращались в пестициды [11]. Кроме того, они используются в качестве консервантов для защиты кожи и текстильных материалов от грибков и бактерий во время хранения и транспортировки. Они имеют сильный, лекарственный вкус и запах. Хлорфенолы также могут присутствовать в качестве примесей в сырье, используемом при производстве красителей. Некоторые хлорфенолы используются в качестве консервантов в печатных пастах. Хлорфенолы могут производиться и обнаруживаться в сточных водах после процессов отбеливания элементарным хлором для текстиля или бумаги, а также во время дезинфекции сточных вод или питьевой воды.

Для обнаружения и выделения хлорфенолов используют различные методы. Так, в работе сообщается, что рисовая шелуха, твердые сельскохозяйственные отходы были успешно преобразованы в активированный уголь с использованием смеси химических агентов $ZnCl_2/H_3PO_4$. Их свойства, включая пористую структуру, поверхностные функциональные группы и морфологические структуры, были тщательно изучены. Применения активированного угля из рисовой шелухи были применены для удаления 2-хлорфенола в водном растворе в различных условиях. Изотерма азота демонстрирует тип IV, а наличие петли гистерезиса ясно показывает преимущественно мезопористые характеристики. Площади поверхности по БЭТ и Ленгмюру составляют 144,6 и 212,5 $м^2/г$ соответственно. Равновесная адсорбция для изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха показывает наилучший коэффициент регрессии, близкий к единице. Значения коэффициента корреляции $R_2 = 0,9976$ представляют удовлетворительную модель псевдовторого порядка. Результаты показывают, что активированный уголь из рисовой шелухи эффективно использовался в качестве адсорбента для удаления 2-хлорфенола.

Коммерческий активированный уголь был модифицирован кислотными и основными реагентами - кислотный путем обработки серной кислотой и основной путем обработки пентаэтиленгексамином - для получения адсорбентов с различным характером кислотности/основания поверхности [13]. Эти модифицированные адсорбенты были охарактеризованы с помощью элементного и непосредственного анализа, адсорбции N_2, XPS и измерений нулевого заряда. Новые адсорбенты были испытаны на удаление хлорфенолов в воде (4-хлорфенол, 3,5-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,3,4,6-тетрахлорфенол и пентахлорфенол) при различных температурах. Хотя рассчитанная энтальпия процесса была положительной для всех случаев, что указывает на эндотермический процесс, энтропия была положительной, что привело к отрицательной свободной энергии Гиббса и спонтанному процессу. Адсорбционная способность увеличивается с температурой и уменьшается при увеличении числа заместителей фенолов. Модифицированный активированный кислотой уголь продемонстрировал захватывающе высокую адсорбционную способность от 426,9 до 742,3 мг/г для 2,4,6-трихлорфенола, тогда как адсорбционная способность для основного угля варьировалась от 142,9 до 238,0 мг/г. Модель Ленгмюра удовлетворительно соответствовала данным адсорбционного равновесия для всех загрязняющих веществ хлорфенола.

Хлорфенольные соединения и их производные являются повсеместными загрязнителями в окружающей среде [14]. Эти соединения используются в качестве промежуточных

продуктов в производстве сельскохозяйственных химикатов, фармацевтических препаратов, биоцидов и красителей. Хлорфенолы попадают в окружающую среду из различных источников, таких как промышленные отходы, пестициды и инсектициды, или путем разложения сложных хлорированных углеводородов. Термическое и химическое разложение хлорфенолов приводит к образованию вредных веществ, которые представляют собой проблемы общественного здравоохранения. Эти соединения могут вызывать гистопатологические изменения, генотоксичность, мутагенность и канцерогенность среди других отклонений у людей и животных. Кроме того, неподдающаяся разложению природа хлорфенольных соединений представляет собой экологическую неприятность, и для более четкого представления о связанных с этим рисках и механизмах патогенности для людей и животных необходимо хорошее понимание судьбы и транспорта этих соединений и их производных. В этом обзоре рассматриваются хлорфенолы и их производные, изучаются текущие исследования их воздействия на здоровье населения и предлагаются меры по смягчению последствий.

В работе [15] исследовалась способность адсорбции 2-хлорфенола (2-CPh) и 2,4-дихлорфенола (2,4-DCPh) из водных растворов с мезопористым кремниевым материалом MCM-48 после функционализации аминогруппами, такими как 3-(триметоксисилил)пропиламин и тетраэтиленпентамин. Было обнаружено, что аминомодифицированные упорядоченные мезопористые кремниевые материалы демонстрируют значительную адсорбцию 2-CPh и 2,4-DCPh. Это возможно благодаря щелочным и кислотным взаимодействиям между аминофункциональными группами и хлорфенолами. Адсорбенты были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, изотерм адсорбции-десорбции азота и инфракрасного Фурье-преобразования. Были проведены исследования периодической адсорбции для изучения влияния различных параметров, таких как химическая модификация, pH, время контакта, доза адсорбента и начальная концентрация. Было обнаружено, что адсорбция 2-CPh и 2,4-DCPh зависит от pH раствора. Данные по адсорбции были смоделированы с помощью изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Данные лучше соответствовали модели изотермы Фрейндлиха, чем Ленгмюра. Анализ кинетики показал, что общий процесс адсорбции успешно согласовывался с кинетической моделью псевдопервого порядка.

Отмечается, что [16] загрязнители окружающей среды, такие как хлорфенольные химикаты и их производные, являются обычным явлением. Эти соединения служат строительными блоками в производстве лекарств, биоцидов, красителей и сельскохозяйственных химикатов. Хлорфенолы попадают в окружающую среду несколькими различными путями, включая распад сложных хлорированных углеводородов, промышленных отходов, гербицидов и инсектицидов. Хлорфенолы разрушаются термически и химически, создавая опасные химикаты, которые представляют угрозу для здоровья населения. В частности, страдает вода, и для обнаружения этого источника загрязнения требуется тщательный мониторинг, поскольку он может представлять серьезную опасность как для здоровья человека, так и для окружающей среды. Для обнаружения хлорфенолов молекулярно отпечатанные полимеры (MIP) были включены в различные электрохимические сенсорные системы и форматы анализа. Благодаря своей долговременной химической и физической стабильности, а также простому и доступному процессу синтеза, MIP стали интригующими синтетическими альтернативами за последние несколько десятилетий. В этом обзоре авторы сосредоточились на коммерческом потенциале технологии MIP. Кроме того, авторы сообщают о

последних достижениях в области их внедрения в электрохимические датчики с высоким коммерческим потенциалом для обнаружения хлорфенолов.

Хлорфенолы, распространенные органические загрязнители, выделяемые в ходе различных промышленных процессов, являются токсичными и стойкими по своей природе, оказывая острое и хроническое воздействие на здоровье человека [17]. В данной работе авторы сообщают о синтезе новой смолы на основе триазина для адсорбционного удаления хлорфенолов (ХП), а именно хлорфенола (ХП), дихлорфенола (ДХП) и трихлорфенола (ТХП). Смола, получившая название MAICY, была синтезирована простым способом в один этап путем конденсации коммерчески доступного меламина и трис(2,3-эпоксипропил)изоцианурата. MAICY была охарактеризована различными методами, включая FESEM, FT-IR, твердотельный (CP-MAS) 13C-ЯМР и ТГА. Различные параметры адсорбции, такие как влияние pH раствора, дозировка адсорбента, концентрация ХП и температура адсорбции, были тщательно изучены и оптимизированы. По сравнению с другими CP, адсорбционная емкость (qe) TCP (76 мг/г) при pH = 7 оказалась самой высокой, достигая быстрого адсорбционного равновесия в течение 10 мин. Кинетические данные для адсорбции CP хорошо соответствовали уравнению скорости псевдовторого порядка со значением R_2 = 0,9863–0,9983, близким к 1,000. В рамках примененных изотерм адсорбции было отмечено, что модель Фрейндлиха лучше всего подходит для адсорбции CP (R_2 = 0,9734–0,9947). Более того, MAICY продемонстрировал очень хорошую возможность повторного использования и переработки в образцах синтетических сточных вод (SWW) вплоть до пяти последовательных циклов адсорбции–десорбции для удаления CP, DCP и TCP.

Целью работы [18] было определение наличия фенола, хлорфенолов, хлоркатехинов и хлорированных метоксифенолов в питьевой воде польских городов Лодзь (Lodz), Варшава (Warszawa), Познань и Вроцлав. Соединения адсорбировались на октадециловом (C_{18}) слое в системе Бейкера-Сепарекса и элюировались метиленхлоридом, затем анализировались методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В образцах были обнаружены хлорфенолы, 4-хлоркатехин, хлоргваяколы, хлорсиринголы и 5,6-дихлорванилин. Более высокие концентрации и количество хлорфенолов и их хлорированных производных были отмечены летом. Среди наиболее токсичных соединений были отмечены 2,4,5-трихлорфенол в питьевой воде Варшавы (летом и зимой) и Лодзи (зимой) и тетрахлорфенол в воде Вроцлава (летом). Их концентрации превышали допустимые нормы ЕС и Агентства по охране окружающей среды США.

Авторы работы [19] отмечают, что реакции хлорирования широко применяются в органическом синтезе, причем арилхлориды являются ключевыми промежуточными продуктами в синтезе многих фармацевтических продуктов. Они демонстрируют, что отходы, такие как загрязняющие вещества хлорфенола, могут быть валоризированы в качестве реагентов хлорирования посредством каталитического переноса хлорной группы во время их минерализации для получения ценных арилхлоридов. Этот процесс добавляет ценность уничтожению загрязняющих веществ хлорфенола, и эта концепция потенциально может быть распространена на валоризацию других классов вредных соединений.

Хлорфенолы (ХП) являются токсичными загрязняющими веществами, которые имеют тенденцию накапливаться в шламе текстильного крашения и представляют угрозу для окружающей среды в процессе утилизации [20]. Для всесторонней оценки ХП в шламе

в этом исследовании были изучены характеристики и риски ХП из пяти текстильных красильных заводов (TDP). Общая концентрация 19 ХП (Σ19 ХП) варьировалась от 170,90 до 6290,30 нг/г сухого веса, среди которых наибольшая доля приходилась на высокохлорированные фенолы. Уровень экологического скрининга (ESL) ХП использовался для оценки их уровней загрязнения, в то время как значение коэффициента риска (RQ) и скорость преобразования диоксина использовались для анализа их потенциального риска. Результаты показали, что ХП могут представлять умеренный или высокий риск для окружающей среды. Для кондиционирования опасного шлама использовался процесс Фентона, и после кондиционирования было обнаружено более высокое содержание ХП. Более низкая скорость увеличения CP была достигнута при дозе реагента 180 ммоль/л, H_2O_2:Fe^{2+} = 1:1, pH 3–4 и времени реакции 30 мин. Подводя итог, можно сказать, что работа помогает устранить пробел в общих знаниях в текстильной промышленности и дает ссылку для дальнейших исследований.

Фенолы — это соединения, имеющие гидроксильную группу, присоединенную к ароматическому кольцу, такому как бензольное или нафталиновое кольцо. Несколько фенолов, которые также имеют один или несколько заместителей хлора, присоединенных к ароматическому кольцу, имеют важное коммерческое значение, и они являются предметом этой работы [21].

Успешно разработаны *пара*-селективные процессы хлорирования фенолов с использованием сульфурилхлорида в присутствии различных серосодержащих катализаторов. Несколько хлорированных фенолов, особенно полученные *пара*-хлорированием фенола, *орто*-крезола, *мета*-крезола и *мета*-ксиленола, имеют важное коммерческое значение, но реакции хлорирования таких фенолов не всегда настолько региоселективны, как хотелось бы [22]. Поэтому авторы взяли на себя задачу разработки подходящих катализаторов, которые могли бы способствовать большей региоселективности в условиях, которые все еще могут быть применимы для коммерческого производства продуктов в больших масштабах. В этом обзоре авторы описывают прогресс в этом направлении, начиная с ранних исследований, включающих неорганические твердые вещества в качестве потенциальных катализаторов, посредством использования простых диалкилсульфидов, которые были эффективны, но не подходили для коммерческого применения, и посредством множества других типов соединений серы, до окончательной идентификации конкретных поли(алкиленсульфидов) как очень полезных катализаторов. При использовании в сочетании с кислотой Льюиса, такой как алюминий или хлорид железа в качестве активатора, и с сульфурилхлоридом в качестве реагента, количественные выходы хлорфенолов могут быть получены с очень высокой региоселективностью в присутствии небольших количеств полимерных сульфидов, обычно в условиях отсутствия растворителя (если исходный материал фенола не является твердым при температурах даже выше примерно 50 °C). Примечательно, что поли(алкиленсульфиды), содержащие более длинные спейсерные группы, особенно *пара*-селективны при хлорировании *м*-крезола и *м*-ксиленола, в то время как поли(алкиленсульфиды)ы с более короткими спейсерами особенно *пара*-селективны при хлорировании фенола, 2-хлорфенола и *о*-крезола. Такие процессы хлорирования приводят к некоторым из самых высоких соотношений *пара/орто*, зарегистрированных для хлорирования фенолов.

Наночастицы анатаз TiO_2 и Ag были синтезированы с использованием методов восстановления и осаждения соответственно. Полученные наночастицы и нанокомпозиты

были охарактеризованы с использованием ультрафиолетовой видимой спектроскопии (UV-Vis), фотолюминесценции (PL), рентгеновской дифрактометрии (XRD), сканирующей просвечивающей электронной спектроскопии (STEM) и энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX). Полученные наночастицы (Ag, TiO 2) и нанокомпозиты (Ag-TiO 2 : 1, 3, 5 %) были исследованы на предмет их фотокаталитических свойств на 2-хлорфеноле, 2,4-дихлорфеноле и 2,4,6-трихлорфеноле с использованием УФ-света для облучения [23]. Результаты УФ-спектроскопии показали уменьшение ширины запрещенной зоны с 3,38 (TiO_2), 3,36 (Ag-TiO_2 1 %), 3,32 (Ag-TiO_2 3 %) до 2,99 (Ag-TiO_2 5 %). Спектр УФ-видимой области для чистого серебра показал слегка широкий пик поглощения в диапазоне 384-410 нм, что характерно для поверхностного плазмонного резонанса для серебра. Полученная картина рентгеновской дифракции соответствовала фазе анатаза согласно карте JCPDS № 21-1272. Оценочные размеры кристаллитов варьировались от 9,40 нм, 12,41 и 11,44 нм для Ag-TiO_2 (1 %), Ag-TiO_2 (3 %) и Ag-TiO_2 (5 %) соответственно. Изображения STEM не показали ожидаемой тенденции в размере, однако присутствие серебра проявилось в виде ярких белых пятен неправильной формы. Средний размер частиц варьировался от около 6,78 ± 1,44 нм, 10,64 ± 1,91 нм и 8,54 ± 2,01 для Ag-TiO_2 (1 %) Ag-TiO_2 (3 %) и Ag-TiO_2 (5 %) соответственно. Фотокаталитическая деградация показала лучшую производительность с Ag-TiO_2 при начальной концентрации 5 ppm и pH 11 по сравнению с чистым Ag и TiO_2.

В работе [24] описаны основные факторы, влияющие на селективность синтеза хлорфенолов. Приведены потери сырья и состав отходов, получаемых в традиционной технологии получения полихлорфенолов на основе 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) чистотой 89%. Рассмотрено влияние некоторых гомогенных катализаторов на селективность получения 2,4-дихлорфенола в реакции фенола и хлора. Использование комбинированного катализатора позволяет селективно хлорировать монохлорфенолы до 2,4-ДХФ без нежелательного увеличения содержания 2,6-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола. Исследованы превращения катализатора в ходе реакции хлорирования фенола и разработан способ его удаления после реакции.

Исследования в области синтеза, изучения свойств и областей применения хлорфенолов также рассматривались в работах [25-35].

ЛИТЕРАТУРА

1.Exon J.H. A review of chlorinated phenols // Vet. Hum. Toxicol. – 1984. – Vol. 26. – N 6. – P 508-517

2.Kumar Arora P., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives // Microbial Cell Factories. – 2014. – Vol. 13. – P. 31-42

3.Olaniran O., Igbinosa E.O. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes // Chemosphere. – 2011. – Vol. 83. – N 10. – P. 1297-1306

4.Mitin V.V., Trushina E.A., Prokhorova P.E., Morzherin Y.Y. Chlorophenols in organic synthesis // Chimica Techno Acta. – 2016. – Vol. 3. – N 3. – P. 164-192

5.Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment // Science for Total Environment. – 2004. – Vol. 322. – P. 21-39

6.Patent 3891717A. US. 1974. Preparation of O-chlorophenols / Jones R.E., Gilbert E.C.,

Sherman E. /

7.Patent 3318791A1. DE. 1983. Process for the preparation of 2-chlorophenol / Shekely I. /

8.Zhiwei Y., Zhang J., Jing W., Green R., Sihan L. Synthesis of *o*-Chlorophenols via an Unexpected Nucleophilic Chlorination of Quinone Monoketals Mediated by *N*, *N*′-Dimethylhydrazine Dihydrochloride // Org. Biomol. Chem. – 2014. – Vol. 12. – N 18. – P. 2854-2858

9.Xiong Y., Duan H., Ding Zh., Feng W. Highly Selective Synthesis of Chlorophenols under Microwave Irradiation // Journal of Chemistry. – 2016. – N 4. – P. 113-119

10.Xu S.L., Moore H.W. Synthesis of p-chlorophenols (and -naphthols) from the thermal rearrangement of 4-chlorocyclobutenones // Journal of Organic Chemistry. – 1992. – Vol. 57. – N 1. – P. 127-132

11.Chemical Information Sheet. Chlorophenols. 2021. 12 p.

12.Allwar A., Syamsurizal A. Removal of 2-Chlorophenol using Rice Husk Activated Carbon Prepared by $ZnCl_2/H_3PO_4$ Activation // Oriental Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 35. – N 5. – P. 213-217

13.Dominquez J.R., Duran-Valle C., Mateos-Garcia G. Synthesis and characterisation of acid/basic modified adsorbents. Application for chlorophenols removal // Environ. Res. – 2022. – Vol. 207. – N 1. – P. 112187-112196

14.Igbinosa E.O., Odjadiare E., Chigor V., Ernoghene A. Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective // Scientific World Journal – 2013. – N 2. – P. 177-182

15.Ghaffari A., Saber-Tebrani M., Husain S., Anbia M. Adsorption of chlorophenols from aqueous solution over amino-modified ordered nanoporous silica materials // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2014. – Vol. 4. – N 3. – P. 114-119

16.Kamel A.H., Abd-Rabboh H.S. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers for the detection of chlorophenols as emergent distributing chemicals (EDCs): a review // Analytical Methods. – 2024. – Vol. 16. – N 25. – P. 4024-4040

17.Choban M., Ilvas M., Rao G.D., Ullah N. Synthesis of melamine-isocyanurate-based hyper-cross-linked resin for ultrahigh removal of chlorophenols from aqueous solutions // Polymer Bulletin. – 2022. – Vol. 80. – N 9. – P. 1-21

18.Michalowicz J. The Occurrence of Chlorophenols, Chlorocatechols and Chlorinated Methoxyphenols in Drinking Water of the Largest Cities in Poland // Polish J. Environm. Stud. – 2005. – Vol. 14. – N 3. – P. 327-333

19.Mingyang L., Yang X., Dyson P. Chlorination of arenes via the degradation of toxic chlorophenols // Proceedings of the Nathional Academy of Sciences. – 2022. – Vol. 119. – N 21. – P. 242-249

20.hen X., Ning X., Wang Y., Lai X., Zhang Y. Chlorophenols in textile dyeing sludge: Pollution characteristics and environmental risk control // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 416. – N 2. – P. 125721-125728

21.Smith K., El-Hiti G. Commercially Important Chlorinated Phenols // Organics. – 2021. – Vol. 3. – N 5. – P. 151-157

22.Smith K., El-Hiti A. Development of Efficient and Selective Processes for the Synthesis of Commercially Important Chlorinated Phenols // Organics. – 2021. – Vol. 2. – N 3. – P. 142-160

23.Kotlhao K., Minuzi F., Pakade Y., Ejidike P. Synthesis, characterization amd evaluation

of Ag-TiO_2 nanocomposites for photo-catalytic degradation of selected chlorophenols // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2018. – Vol. 13. – N 3. – P. 835-846

24.Bialek A., Moszczynski W. Technological aspects of the synthesis of 2,4-dichlorophenol // Polish Journal of Chemical Technology. – 2009. – Vol. 11. – N 2. – P. 3-15

25.Yamamoto T., Gutfranska M., Ishikawa Y., Noma Y. Chlorobenzene and chlorophenols in chloronaphthalene halowax formulations // Organohalogen Compounds. – 2004. – Vol. 66. – P. 1592-1600

26.Nguyen T., Thuan Kh., Phan N., Truong N.M. Facile synthesis of carbon supported ternary nickel-cobalt-iron nanocatalyst for the hydrodechlorination of 2-chlorophenol // Science and Technology Development Journal. – 2024. – Vol. 27. – N 1. – P. 32-39

27.Marzouqi A., Ismail K.A., Qi K., Yuan S. Microwave Assisted Synthesis of CdS Submicrospheres for Degradation of Chlorophenols under Solar Light Irradiation // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93. – N 11. – P. 2167-2173

28.Higashi Y. Development of Simultaneous HPLC-Fluorescence Assay of Phenol and Chlorophenols in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 3-Chlorocarbonyl-6,7-dimethoxy-1- methyl-2(1*H*)-quinoxalinone // Detection. – 2016. – Vol. 4. – N 1. – P. 13-18

29.Razali N.S., Mukhali H.M., Lee K.M., Salman M. Effect of Solution pH on the Photo-Oxidation of 4-Chlorophenol by Synthesized Silver-Zinc Oxide Photocatalyst // Indonesian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 22. – N 3. – P. 204-211

30.Tikhonov B.B., Stadolnikova P.Y., Sidorov A.I., Matveyeva V.G. Influence of the Support Modification Methods on the Chlorophenol Utilization by the Peroxidase Immobilized on Titanium Dioxide // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 76. – N 2. – P. 187-196

31.Zhang D., Chen Z., Shen J., Yang L. Synthesis of octyl-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of 2-chlorophenol from aqueous media // Water Supply. – 2012. – Vol. 12. – N 3. – P. 259-269

32.Jiang X., Chen Y., Hou Ch., Xiaodong L. Promotion of *Para*-Chlorophenol Reduction and Extracellular Electron Transfer in an Anaerobic System at the Presence of Iron-Oxides // Front. Microbiol. – 2018. – Vol. 9. – P. 11-19

33.Ghorai T. Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol by $CuMoO_4$-doped TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Chemical Route // Open Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol. 1. – N 2. – P. 24-27

34.Ba-Abbad M., Kadhum A., Mohamad A.B., Takriff M.S. Synthesis and Catalytic Activity of TiO2 Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – N 6. – P. 4871-4888

35.Ezerskis Z., Jusys Z. Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatographymass spectrometry // Pure and Applied Chemistry. - 2001. – Vol. 73. – N 12. – P. 1929-1940

REFERENCES

1.Exon J.H. A review of chlorinated phenols // Vet. Hum. Toxicol. – 1984. – Vol. 26. – N 6. – P 508-517

2.Kumar Arora P., Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives // Microbial Cell Factories. – 2014. – Vol. 13. – P. 31-42

3.Olaniran O., Igbinosa E.O. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes // Chemosphere. – 2011. – Vol. 83. – N 10. – P. 1297-1306

4.Mitin V.V., Trushina E.A., Prokhorova P.E., Morzherin Y.Y. Chlorophenols in organic synthesis // Chimica Techno Acta. – 2016. – Vol. 3. – N 3. – P. 164-192

5.Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment // Science for Total Environment. – 2004. – Vol. 322. – P. 21-39

6.Patent 3891717A. US. 1974. Preparation of O-chlorophenols / Jones R.E., Gilbert E.C., Sherman E. /

7.Patent 3318791A1. DE. 1983. Process for the preparation of 2-chlorophenol / Shekely I. /

8.Zhiwei Y., Zhang J., Jing W., Green R., Sihan L. Synthesis of *o*-Chlorophenols via an Unexpected Nucleophilic Chlorination of Quinone Monoketals Mediated by *N, N′*-Dimethylhydrazine Dihydrochloride // Org. Biomol. Chem. – 2014. – Vol. 12. – N 18. – P. 2854-2858

9.Xiong Y., Duan H., Ding Zh., Feng W. Highly Selective Synthesis of Chlorophenols under Microwave Irradiation // Journal of Chemistry. – 2016. – N 4. – P. 113-119

10.Xu S.L., Moore H.W. Synthesis of p-chlorophenols (and -naphthols) from the thermal rearrangement of 4-chlorocyclobutenones // Journal of Organic Chemistry. – 1992. – Vol. 57. – N 1. – P. 127-132

11.Chemical Information Sheet. Chlorophenols. 2021. 12 p.

12.Allwar A., Syamsurizal A. Removal of 2-Chlorophenol using Rice Husk Activated Carbon Prepared by $ZnCl_2/H_3PO_4$ Activation // Oriental Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 35. – N 5. – P. 213-217

13.Dominquez J.R., Duran-Valle C., Mateos-Garcia G. Synthesis and characterisation of acid/basic modified adsorbents. Application for chlorophenols removal // Environ. Res. – 2022. – Vol. 207. – N 1. – P. 112187-112196

14.Igbinosa E.O., Odjadiare E., Chigor V., Ernoghene A. Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective // Scientific World Journal – 2013. – N 2. – P. 177-182

15.Ghaffari A., Saber-Tebrani M., Husain S., Anbia M. Adsorption of chlorophenols from aqueous solution over amino-modified ordered nanoporous silica materials // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2014. – Vol. 4. – N 3. – P. 114-119

16.Kamel A.H., Abd-Rabboh H.S. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers for the detection of chlorophenols as emergent distributing chemicals (EDCs): a review // Analytical Methods. – 2024. – Vol. 16. – N 25. – P. 4024-4040

17.Choban M., Ilvas M., Rao G.D., Ullah N. Synthesis of melamine-isocyanurate-based hyper-cross-linked resin for ultrahigh removal of chlorophenols from aqueous solutions // Polymer Bulletin. – 2022. – Vol. 80. – N 9. – P. 1-21

18.Michalowicz J. The Occurrence of Chlorophenols, Chlorocatechols and Chlorinated Methoxyphenols in Drinking Water of the Largest Cities in Poland // Polish J. Environm. Stud. – 2005. – Vol. 14. – N 3. – P. 327-333

19.Mingyang L., Yang X., Dyson P. Chlorination of arenes via the degradation of toxic chlorophenols // Proceedings of the Nathional Academy of Sciences. – 2022. – Vol. 119. – N 21. – P. 242-249

20.hen X., Ning X., Wang Y., Lai X., Zhang Y. Chlorophenols in textile dyeing sludge: Pollution characteristics and environmental risk control // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 416. – N 2. – P. 125721-125728

21.Smith K., El-Hiti G. Commercially Important Chlorinated Phenols // Organics. – 2021. – Vol. 3. – N 5. – P. 151-157

22.Smith K., El-Hiti A. Development of Efficient and Selective Processes for the Synthesis of Commercially Important Chlorinated Phenols // Organics. – 2021. – Vol. 2. – N 3. – P. 142-160

23.Kotlhao K., Minuzi F., Pakade Y., Ejidike P. Synthesis, characterization amd evaluation of Ag-TiO_2 nanocomposites for photo-catalytic degradation of selected chlorophenols // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2018. – Vol. 13. – N 3. – P. 835-846

24.Bialek A., Moszczynski W. Technological aspects of the synthesis of 2,4-dichlorophenol // Polish Journal of Chemical Technology. – 2009. – Vol. 11. – N 2. – P. 3-15

25.Yamamoto T., Gutfranska M., Ishikawa Y., Noma Y. Chlorobenzene and chlorophenols in chloronaphthalene halowax formulations // Organohalogen Compounds. – 2004. – Vol. 66. – P. 1592-1600

26.Nguyen T., Thuan Kh., Phan N., Truong N.M. Facile synthesis of carbon supported ternary nickel-cobalt-iron nanocatalyst for the hydrodechlorination of 2-chlorophenol // Science and Technology Development Journal. – 2024. – Vol. 27. – N 1. – P. 32-39

27.Marzouqi A., Ismail K.A., Qi K., Yuan S. Microwave Assisted Synthesis of CdS Submicrospheres for Degradation of Chlorophenols under Solar Light Irradiation // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93. – N 11. – P. 2167-2173

28.Higashi Y. Development of Simultaneous HPLC-Fluorescence Assay of Phenol and Chlorophenols in Tap Water after Pre-Column Derivatization with 3-Chlorocarbonyl-6,7-dimethoxy-1- methyl-2(1*H*)-quinoxalinone // Detection. – 2016. – Vol. 4. – N 1. – P. 13-18

29.Razali N.S., Mukhali H.M., Lee K.M., Salman M. Effect of Solution pH on the Photo-Oxidation of 4-Chlorophenol by Synthesized Silver-Zinc Oxide Photocatalyst // Indonesian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 22. – N 3. – P. 204-211

30.Tikhonov B.B., Stadolnikova P.Y., Sidorov A.I., Matveyeva V.G. Influence of the Support Modification Methods on the Chlorophenol Utilization by the Peroxidase Immobilized on Titanium Dioxide // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 76. – N 2. – P. 187-196

31.Zhang D., Chen Z., Shen J., Yang L. Synthesis of octyl-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of 2-chlorophenol from aqueous media // Water Supply. – 2012. – Vol. 12. – N 3. – P. 259-269

32.Jiang X., Chen Y., Hou Ch., Xiaodong L. Promotion of *Para*-Chlorophenol Reduction and Extracellular Electron Transfer in an Anaerobic System at the Presence of Iron-Oxides // Front. Microbiol. – 2018. – Vol. 9. – P. 11-19

33.Ghorai T. Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol by $CuMoO_4$-doped TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Chemical Route // Open Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol. 1. – N 2. – P. 24-27

34.Ba-Abbad M., Kadhum A., Mohamad A.B., Takriff M.S. Synthesis and Catalytic Activity of TiO2 Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – N 6. – P. 4871-4888

35.Ezerskis Z., Jusys Z. Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution

studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatographymass spectrometry // Pure and Applied Chemistry. - 2001. – Vol. 73. – N 12. – P. 1929-1940.