

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ

П.А. Калмыков, А.А. Лысенок, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев

Павел Алексеевич Калмыков

ООО "ВТФ", ул. Заводская, 107, Вольгинский, Петушинский р-он, Владимирская обл., Российская Федерация, 601125

Кафедра органической и физической химии, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: k\_p.a@mail.ru

Алена Александровна Лысенок, Наталья Александровна Магдалинова, Михаил Васильевич Ключев \*

Кафедра органической и физической химии, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: alen4k-pon4k\_96@mail.ru, mn2408@mail.ru, klyuev@inbox.ru \*

*Проведено жидкофазное гидродехлорирование тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих катализаторов на основе наноалмазов (1 мас. % Pd/HA) и активированного угля (1 мас. % Pd/C) в мягких условиях (растворитель – этанол,  $T = 318$  К,  $P_{H_2} = 0,1$  МПа). Катализатор 1 мас. % Pd/HA оказался более активным ( $TOF = 3,5$  мин<sup>-1</sup>) по сравнению с катализатором на основе активированного угля ( $TOF = 2,5$  мин<sup>-1</sup>). Согласно данным газо-жидкостной хроматографии, процесс гидродехлорирования протекает ступенчато с образованием трихлорметана и дихлорметана, однако продукты гидродехлорирования не сразу поступают в реакционную массу, а остаются на поверхности катализатора и подвергаются дальнейшим превращениям. Степень конверсии тетрахлорметана возрастает нелинейно и достигает порядка 70-80% в зависимости от природы катализатора после 5 ч реакции. Квантово-химическим методом (DFT/PBE/LANL2DZ) проведено моделирование адсорбции молекул тетрахлорметана и продуктов реакции (моно-, ди-, трихлорметанов и метана) на поверхности активных центров катализатора – кластера Pd<sub>13</sub>. В комплексах Pd<sub>13</sub>+субстрат геометрия кластера Pd<sub>13</sub> изменяется незначительно: увеличились длины связей Pd–Pd, участвующие во взаимодействии с атомами хлора субстратов. Более существенно меняется геометрия субстратов: связи C–Cl(H), участвующие во взаимодействии с атомами палладия, удлиняются от 0,010 до 0,136 Å. На основании результатов квантово-химических расчетов можно предположить, что на кластере Pd<sub>13</sub> возможно образование комплексов Pd<sub>13</sub>+субстрат с различной энергией адсорбции. При этом, чем больше атомов хлора в молекулах хлорметанов образуют связь с атомами кластера, тем выше значение энергии адсорбции.*

**Ключевые слова:** гидродехлорирование, тетрахлорметан, трихлорметан, дихлорметан, катализаторы гидродегалогенирования, палладийсодержащие наноалмазы, квантово-химические расчеты

## QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF ADSORPTION OF CARBON TETRACHLORIDE AND ITS HYDRODECHLORINATION PRODUCTS ON SURFACE OF PALLADIUM CLUSTERS

P.A. Kalmykov, A.A. Lysenok, N.A. Magdalina, M.V. Klyuev

Pavel A. Kalmykov

Limited Liability Company "WTF", Zavodskaya st., 107, Volginsky, Petushinsky district, Vladimir region, 601125, Russia

Department of Organic and Physical Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: k\_p.a@mail.ru

Alena A. Lysenok, Natalya A. Magdalinova, Mikhail V. Klyuev\*

Department of Organic and Physical Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia  
E-mail: alen4k-pon4k\_96@mail.ru, mn2408@mail.ru, klyuev@inbox.ru \*

*Liquid-phase hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the presence of palladium-containing catalysts based on nanodiamonds (1 wt. % Pd/ND) and activated carbon (1 wt. % Pd/C) was carried out under mild conditions (solvent – ethanol,  $T = 318\text{ K}$ ,  $P_{H_2} = 0.1\text{ MPa}$ ). Catalyst 1 wt. % Pd/ND turned out to be more active ( $TOF = 3.5\text{ min}^{-1}$ ) compared to the catalyst based on activated carbon ( $TOF = 2.5\text{ min}^{-1}$ ). According to gas-liquid chromatography data, the process of hydrodechlorination proceeds stepwise with the formation of trichloromethane and dichloromethane, however, hydrodechlorination products do not immediately enter the reaction mass, but remain on the surface of the catalyst and undergo further transformations. The degree of conversion of carbon tetrachloride increases nonlinearly and reaches about 70-80%, depending on the nature of the catalyst after five hours of reaction. The simulation of adsorption of carbon tetrachloride molecules and reaction products (mono-, di-, trichloromethanes and methane) on the surface of the active centers of a catalyst –  $Pd_{13}$  cluster was carried out by the quantum-chemical method (DFT/PBE/LANL2DZ). In the  $Pd_{13}$ -complexes, the substrate geometry of the  $Pd_{13}$  cluster changes slightly: the Pd–Pd bonds lengths involved in the interaction with the chlorine atoms of the substrates have increased. The geometry of the substrates changes more significantly: the C–Cl(H) bonds involved in the interaction with the palladium atoms lengthened from 0.010 to 0.136 Å. Based on the results of quantum chemical calculations, it can be assumed that on the  $Pd_{13}$  cluster possible formation of  $Pd_{13}$ -substrate complexes with different adsorption energies. Moreover, the more chlorine atoms in chloromethane molecules form a bond with the atoms of the cluster, the higher the value of the adsorption energy.*

**Key words:** hydrodechlorination, carbon tetrachloride, trichloromethane, dichloromethane, hydrodehalogenation catalysts, palladium-containing nanodiamonds, quantum-chemical calculations

**Для цитирования:**

Калмыков П. А., Лысенок А. А., Магдалинова Н. А., Ключев М. В. Квантово-химическое моделирование адсорбции тетрахлорметана и продуктов его гидродехлорирования на поверхности кластеров палладия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 95–102

**For citation:**

Kalmykov P.A., Lysenok A.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. Quantum-chemical modeling of adsorption of carbon tetrachloride and its hydrodechlorination products on surface of palladium clusters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 95–102

**ВВЕДЕНИЕ**

Жидкофазное гидродехлорирование (ГДХ), которое можно проводить в присутствии водород-активирующих катализаторов на основе различных носителей [1-19] представляется перспективным методом утилизации четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ). Ранее нами было показано, что палладийсодержащие наноалмазы (Pd/НА) активны в процессах ГДХ, причем для некоторых галогенбензолов наблюдалась высокая степень дегалогенирования [20].

В данной работе проведено изучение процесса ГДХ  $CCl_4$  в мягких условиях (растворитель – этанол,  $T = 318\text{ K}$ ,  $P_{H_2} = 0,1\text{ МПа}$ ) в присутствии

палладийсодержащих наноалмазов (1 мас.% Pd/НА) и палладийсодержащего активированного угля марки М200 (1 мас.% Pd/С).

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Методика приготовления катализаторов 1 мас.% Pd/НА и 1 мас.% Pd/С, их исследование и некоторые каталитические характеристики подробно представлены в работах [20-22].

Реакцию ГДХ (рис. 1) проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания (скорость перемешивания подбирали таким образом, чтобы процесс

протекал в кинетической области), под слой растворителя (10 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг  $\text{NaBH}_4$  и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 1 ммоль тетрахлорметана и вели гидрирование при  $T = 318 \text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ .

Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать значение частоты оборотов реакции (TOF,  $\text{мин}^{-1}$ ), которое показывает, сколько моль субстрата превращается в 1 мин в пересчете на 1 моль металла [23]:

$$\text{TOF} = \frac{W}{V_{\text{mol}} \cdot M},$$

где  $W$  – скорость поглощения водорода в  $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ,  $V_{\text{mol}}$  – молярный объем в  $\text{мл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $M$  – количество металла в молях.

Продукты реакции жидкофазного ГДХ анализировали с помощью газо-жидкостной хроматографии методом внешнего стандарта. Реакционную смесь помещали в вials для хроматографирования и проводили анализ на газовом хроматографе Agilent 7890B. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий, колонка Agilent DB-624 6%-цианопропилфенил-94%-метилполисилоксан (G43 USP); объем пробы: 1 мкл; канал ввода: 50 град, деление потока 1:10; поток газа: 4 мл/мин; термостат: 50 град выдержка 5 мин, нагрев 20 град/мин до 150 град выдержка 7 мин, после выполнения 50 град выдержка 5 мин; детектор: пламенно-ионизационный детектор (ПИД) 250 град, поток воздуха 300 мл/мин, поток водорода 30 мл/мин, поддув (гелий) 35 мл/мин. Разрешение между определяемыми компонентами более 1,5. Относительное стандартное отклонение по площади и интенсивности пиков менее 3%. Степень чистоты калибровочных растворов учитывалась при расчетах.

Расчеты молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов на кластере  $\text{Pd}_{13}$  без учета растворителя выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [24]. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний выполнены с использованием метода DFT с гибридным функционалом PBE, который дает близкие к эксперименту значения геометрии как органических, так и металлических соединений. В качестве базиса для описания

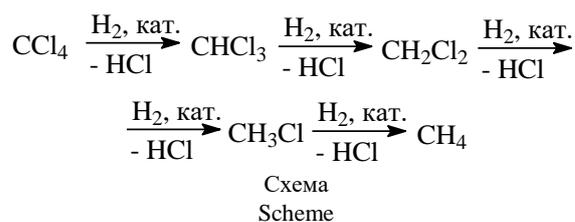
электронных оболочек атомов C, Cl, Pd, H был выбран LANL2DZ, включающий эффективный остоновый потенциал ECP для атомов Cl и Pd. Визуализация молекул и их характеристик выполнена с помощью программы ChemCraft [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным анализа газо-жидкостной хроматографии конверсия тетрахлорметана идет ступенчато через образование промежуточных продуктов трихлорметана, дихлорметана, которые обнаруживаются в пределах 0,5–7%. За 1 ч протекания реакции степень конверсии составляет 45% для катализатора 1 мас. % Pd/HA и 38% для 1 мас. % Pd/C. За 5 ч протекания реакции степень конверсии увеличивается до 80 и 70% соответственно. Уже после первых 10 мин проведения реакции регистрируются пики веществ с большим временем удерживания, чем  $\text{CCl}_4$ , что говорит о том, что в ходе реакции могут образовываться соединения с углеродным скелетом более 2-х атомов.

Катализатор Pd/HA с удельной поверхностью  $284 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц металла 4–5 нм оказался активным в реакции жидкофазного ГДХ тетрахлорметана в мягких условиях. Значение TOF составило  $3,5 \text{ мин}^{-1}$ . Активность катализатора на основе активированного угля чуть ниже,  $\text{TOF} = 2,5 \text{ мин}^{-1}$ . В обоих катализаторах палладий в процессе ГДХ находится в обеспечивающем процесс гидрирования нульвалентном состоянии, что подтверждено данными РФЭС [22].

Для понимания процессов ГДХ  $\text{CCl}_4$  на Pd/HA (схема) проведено квантово-химическое моделирование адсорбции реагирующих молекул на активных центрах катализатора. Поскольку ГДХ тетрахлорметана происходит ступенчато [9], необходимо оценить энергию адсорбции как самой молекулы  $\text{CCl}_4$ , так и продуктов ее дехлорирования. В качестве модели активного центра Pd/HA был выбран кластер палладия с «магическим» числом 13, так как «магические кластеры» обладают наибольшей устойчивостью ( $\text{Pd}_{13}$  является популярной моделью для исследования структурных эффектов в каталитических и адсорбционных процессах [26]).



Согласно расчетам кластер Pd<sub>13</sub> (рис. 1) обладает точечной группой симметрии D<sub>5d</sub> и имеет: 1 центральный атом (11); 2 условно апикальных (4 и 7); 10 условно экваториальных, лежащих над и под плоскостью, образованной осями симметрии второго порядка, а также 10 тетраэдрических пустот (Пр. 1-6-2-7). Частоты колебаний характерны для металлов и лежат в интервале 37–250 см<sup>-1</sup>. Общая электронная энергия составила –1647,47 Hartree.

Кластер обладает высокой симметрией. Некоторые межатомные расстояния приведены в табл. 1. Расстояние между условно апикальными атомами составляет 4,969 Å, а между противоположно лежащими условно экваториальными 5,481 Å.

Молекула CCl<sub>4</sub> имеет строение правильного тетраэдра (T<sub>d</sub>) с длиной связи C–Cl, равной 1,826 Å, и расстоянием Cl...Cl – 2,982 Å, а валентный угол Cl–C–Cl составляет 109,48 град.

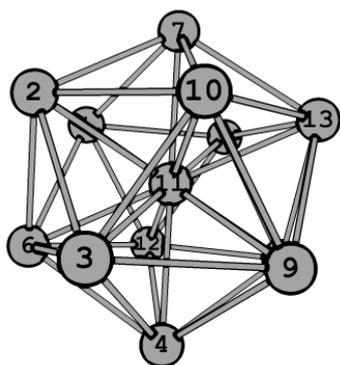


Рис. 1. Модель кластера Pd<sub>13</sub> (DFT/PBE/LANL2DZ)  
Fig. 1. Pd<sub>13</sub> cluster model (DFT/PBE/LANL2DZ)

Таблица 1

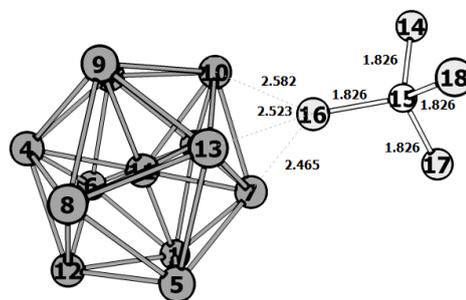
Межатомные расстояния в кластере Pd<sub>13</sub>  
(DFT/PBE/LANL2DZ)

Table 1. Interatomic distances in a Pd<sub>13</sub> cluster  
(DFT/PBE/LANL2DZ)

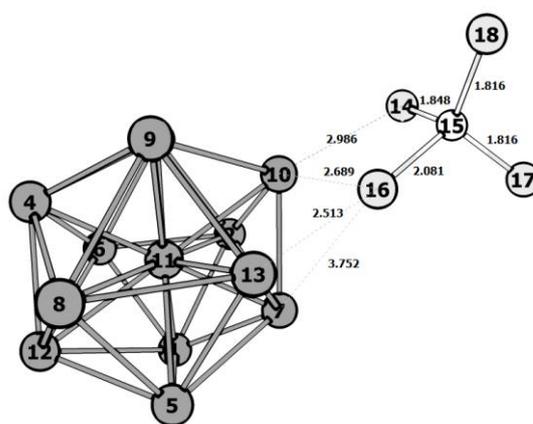
r(Pd3–Pd10), Å	r(Pd10–Pd11), Å	r(Pd3–Pd9), Å	r(Pd3–Pd11), Å	r(Pd3–Pd4), Å
2,794	2,485	2,897	2,743	2,823

Моделирование процесса адсорбции молекулы тетрахлорметана на кластере палладия Pd<sub>13</sub> осуществлялось следующим образом. Модель 1: молекула CCl<sub>4</sub> была ориентирована на Pd<sub>13</sub> в тетраэдрическую пустоту 7-10-9-13 одним атомом хлора на расстояние 2,5 Å от условно апикального и условно экваториальных атомов пустоты 7-10-9-13 и 4 Å от центрального атома кластера палладия (рис. 2а). Оказалось, что минимуму на энергетическом профиле соответствует структура (рис. 2б), в

которой один атом хлора (Cl16) ориентирован между двумя условно экваториальными атомами палладия (Pd10 и Pd13), причем наблюдается ориентация второго атома хлора (Cl14) на атом палладия (Pd10) (табл. 2).



а



б

Рис. 2. Модель 1 адсорбции CCl<sub>4</sub> на Pd<sub>13</sub>: а – исходная структура, б – оптимизированная структура (DFT/PBE/LANL2DZ)  
Fig. 2. Model 1 of CCl<sub>4</sub> adsorption on Pd<sub>13</sub>: а – initial structure, б – optimized structure (DFT/PBE/LANL2DZ)

Энергия адсорбции (E<sub>ads</sub>) рассчитана по формуле (1) как разность энергий оптимизированной структуры комплекса Pd<sub>13</sub>+Субстрат (Sub) и ее отдельных частей.

$$E_{ads} = E(\text{Pd}_{13}+\text{Sub}) - (E(\text{Pd}_{13}) + E(\text{Sub})) \quad (1)$$

Энергия адсорбции Модели 1 составила 21,82 ккал/моль.

После полной оптимизации комплекса Pd<sub>13</sub>+Sub геометрия кластера Pd<sub>13</sub> изменилась незначительно. Произошло небольшое удлинение связей Pd–Pd, участвующих во взаимодействии с атомами хлора. В молекуле CCl<sub>4</sub> произошло удлинение связей C–Cl, участвующих во взаимодействии, с 1,826 Å до 2,081 Å для связи C–Cl16, до 1,848 Å для связи C–Cl14 и незначительное укорачивание связей C–Cl17 и C–Cl18 на 0,01 Å (рис. 2).

Поскольку образование связей понижает общую энергию системы, была предложена Модель 2, в которой исходная структура (рис. 3а) была задана так, чтобы ориентировать три атома хлора молекулы CCl<sub>4</sub> на кластер Pd<sub>13</sub>. Согласно расчетам, общая

энергия системы Pd<sub>13</sub>+Sub изменилась незначительно (0,4 ккал/моль), в то время как энергия адсорбции молекулы CCl<sub>4</sub> на Pd<sub>13</sub> в Модели 2 уменьшилась на 4 ккал/моль и составила 17,85 ккал/моль. Энергия адсорбции понизилась за счет увеличения числа взаимодействий неподеленных пар электронов атомов хлора с неподеленными электронными парами атомов палладия. Аналогично Модели 1, в комплексе Pd<sub>13</sub>+Sub наблюдается увеличение связей Pd–Pd в кластере, участвующих во взаимодействии с атомами хлора субстрата (табл. 3), происходит удлинение связей в молекуле CCl<sub>4</sub> до 1,86-1,96 Å и сокращение связей C–Cl17 на 0,15 Å (рис. 3).

Таблица 2

Модель 1 адсорбции CCl<sub>4</sub> на Pd<sub>13</sub> и некоторые геометрические характеристики (DFT/PBE/LANL2DZ)\*

Table 2. Model 1 of CCl<sub>4</sub> adsorption on Pd<sub>13</sub> and some geometric characteristics (DFT/PBE/LANL2DZ)\*

Исходная структура		Оптимизированная структура	
r(Pd7–Pd11), Å	2,48	r(Pd7–Pd11), Å	2,49
r(Pd7–Pd13), Å	2,80	r(Pd7–Pd13), Å	2,79
r(Pd10–Pd11), Å	<b>2,72</b>	r(Pd10–Pd11), Å	<b>2,76</b>
r(Pd11–Pd13), Å	2,76	r(Pd11–Pd13), Å	2,76
r(Pd9–Pd13), Å	<b>2,82</b>	r(Pd9–Pd13), Å	<b>2,79</b>
r(Pd9–Pd10), Å	<b>2,81</b>	r(Pd9–Pd10), Å	<b>2,83</b>
r(Pd11–Cl16), Å	<b>4,00</b>	r(Pd11–Cl16), Å	<b>4,48</b>
r(Pd7–Cl16), Å	<b>2,47</b>	r(Pd7–Cl16), Å	<b>3,75</b>
r(Pd10–Cl16), Å	2,58	r(Pd10–Cl16), Å	<b>2,69</b>
r(Pd13–Cl16), Å	2,52	r(Pd13–Cl16), Å	<b>2,51</b>
r(Pd10–Cl14), Å	4,41	r(Pd10–Cl14), Å	<b>2,99</b>
E <sub>ads</sub> = 21,82 ккал/моль			

Примечание. \*Исходная и оптимизированная структуры соответствуют рис. 2

Note. \*Initial and optimized structures correspond to fig. 2

Таблица 3

Модель 2 адсорбции CCl<sub>4</sub> на Pd<sub>13</sub> и некоторые геометрические характеристики (DFT/PBE/LANL2DZ)\*

Table 3. Model 2 of CCl<sub>4</sub> adsorption on Pd<sub>13</sub> and some geometric characteristics (DFT/PBE/LANL2DZ)\*

Исходная структура (а)		Оптимизированная структура (б)	
r(Pd7–Pd11), Å	2,48	r(Pd7–Pd11), Å	2,48
r(Pd7–Pd13), Å	2,82	r(Pd7–Pd13), Å	2,80
r(Pd5–Pd11), Å	<b>2,71</b>	r(Pd5–Pd11), Å	<b>2,76</b>
r(Pd11–Pd13), Å	2,77	r(Pd11–Pd13), Å	2,76
r(Pd8–Pd13), Å	<b>2,78</b>	r(Pd8–Pd13), Å	<b>2,81</b>
r(Pd5–Pd8), Å	2,81	r(Pd5–Pd8), Å	2,83
r(Pd7–Cl16), Å	2,50	r(Pd7–Cl16), Å	<b>2,77</b>
r(Pd5–Cl18), Å	2,45	r(Pd8–Cl18), Å	<b>2,52</b>
r(Pd13–Cl14), Å	2,33	r(Pd13–Cl14), Å	<b>2,62</b>
E <sub>ads</sub> = 17,85 ккал/моль			

Примечание. \*Исходная и оптимизированная структуры соответствуют рис. 3

Note. \*Initial and optimized structures correspond to fig. 3

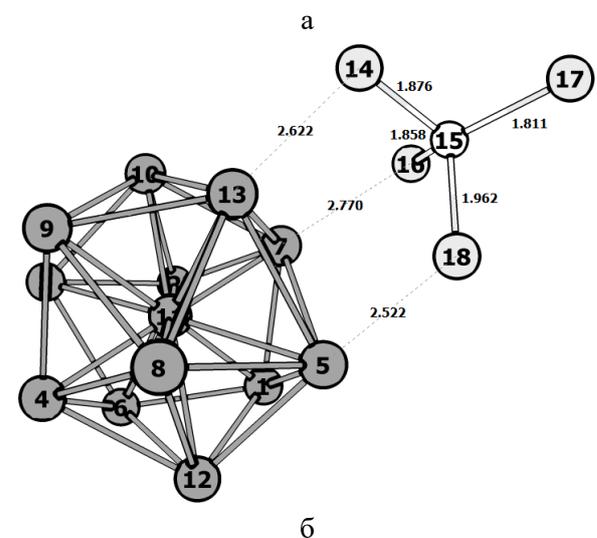
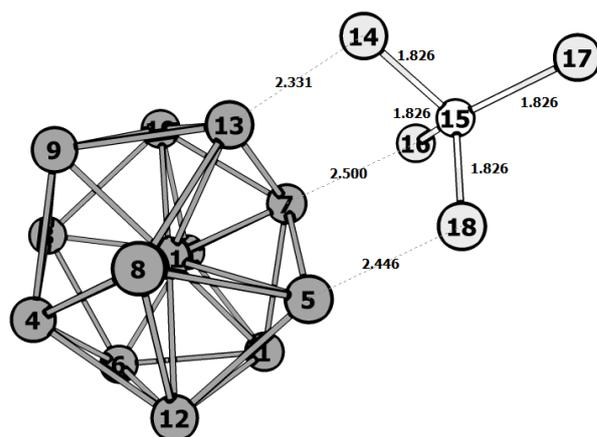


Рис. 3. Модель 2 адсорбции CCl<sub>4</sub> на Pd<sub>13</sub>: а – исходная структура, б – оптимизированная структура (DFT/PBE/LANL2DZ)  
Fig. 3. Model 2 of CCl<sub>4</sub> adsorption on Pd<sub>13</sub>: а – initial structure, б – optimized structure (DFT/PBE/LANL2DZ)

Таким же образом было проведено моделирование адсорбции молекул субстратов (Sub): трихлорметана (CHCl<sub>3</sub>), дихлорметана (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), хлорметана (CH<sub>3</sub>Cl) и метана (CH<sub>4</sub>) (рис. 4). Значения энергий адсорбции представлены в табл. 4. Наибольшее значение энергии адсорбции наблюдается в системе Pd<sub>13</sub>+CCl<sub>4</sub> 17,85 ккал/моль (см. табл. 3), а наименьшее – в системе Pd<sub>13</sub>+CH<sub>4</sub> 6,38 ккал/моль. Чем больше взаимодействий «палладий–хлор», тем больше значение энергии адсорбции. После полной оптимизации энергии системы Pd<sub>13</sub>+Sub геометрия самого кластера Pd<sub>13</sub> изменилась незначительно: произошло небольшое удлинение связей Pd–Pd, участвующих во взаимодействии с атомами хлора субстратов. Некоторые геометрические характеристики исходных молекул субстратов приведены в табл. 4. В молекулах субстратов произошло удлинение связей C–Cl(H), участвующих во взаимодействии с атомами кластера (ср. табл. 4 и рис. 4). Так

в молекуле  $\text{CCl}_4$  наблюдается удлинение трех связей  $\text{C}-\text{Cl}$  на 0,032, 0,056 и 0,136 Å и сокращение одной связи  $\text{C}-\text{Cl}$  на 0,015 Å (рис. 3). В молекуле  $\text{CHCl}_3$  удлинение двух связей  $\text{C}-\text{Cl}$  составило 0,022 Å (рис. 4), а связей  $\text{C}-\text{Cl}(\text{H})$  – только 0,002 Å. В молекуле  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  длина двух связей  $\text{C}-\text{Cl}$  увеличилась на 0,010 и 0,012 Å, а длина двух связей  $\text{C}-\text{H}$  – незначительно на 0,001 и 0,003 Å (рис. 4). В молекуле  $\text{CH}_3\text{Cl}$  удлинение связи  $\text{C}-\text{Cl}$  составило 0,022 Å, длины трех связей  $\text{C}-\text{H}$  изменились незначительно (рис. 4). В молекуле  $\text{CH}_4$  удлинение двух связей  $\text{C}-\text{H}$  произошло на 0,012 и 0,027 Å, а две связи  $\text{C}-\text{H}$  незначительно сократились на 0,001 и 0,003 Å. (рис. 4).

На основании выполненных расчетов можно предположить, что на кластере  $\text{Pd}_{13}$  происходит об-

разование комплексов  $\text{Pd}_{13}+\text{Sub}$  с различной энергией адсорбции, что может оказывать влияние на скорость протекания процесса ГДХ.

Таблица 4

Некоторые геометрические характеристики молекул  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$  и их энергии адсорбции на  $\text{Pd}_{13}$  (DFT/PBE/LANL2DZ)

Table 4. Some geometric characteristics of  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$  molecules and their energies of adsorption on  $\text{Pd}_{13}$  (DFT/PBE/LANL2DZ)

Молекула	$r(\text{C}-\text{Cl})$ , Å	$r(\text{C}-\text{H})$ , Å	$E_{\text{ads}}$ , ккал/моль
$\text{CHCl}_3$	1,825	1,084	13,47
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,833	1,086	12,87
$\text{CH}_3\text{Cl}$	1,853	1,089	10,36
$\text{CH}_4$	-	1,094	6,38

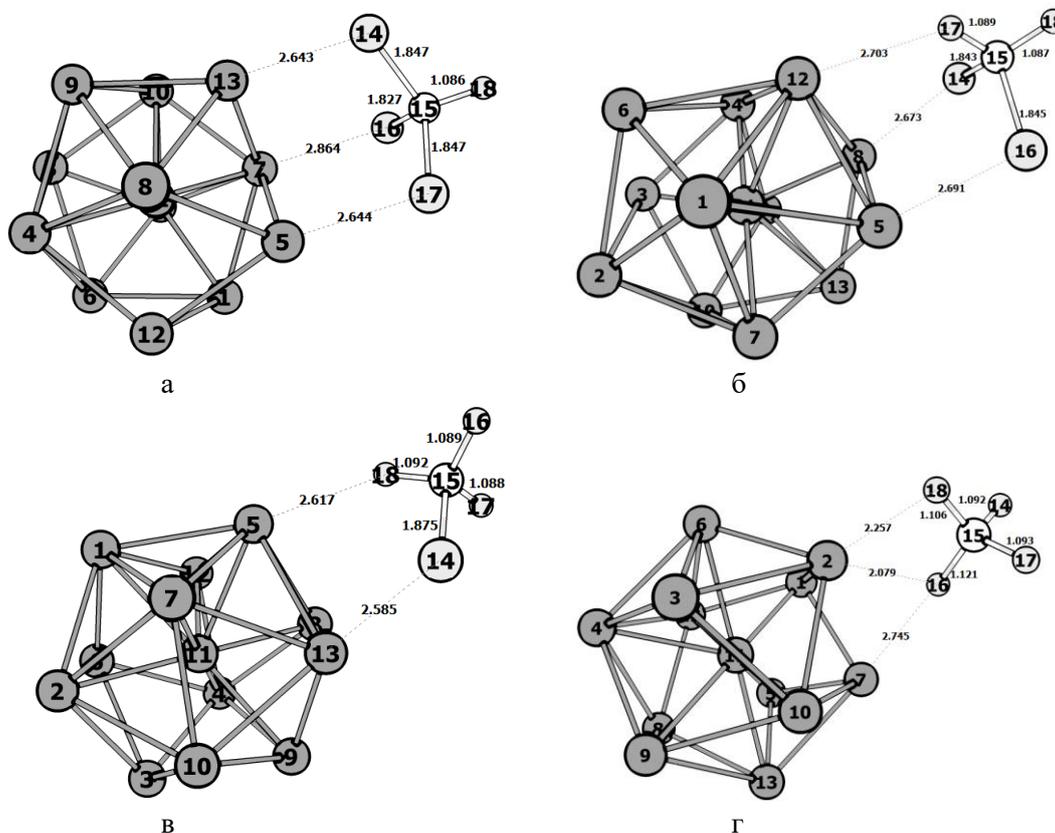


Рис. 4. Модели адсорбции субстратов на  $\text{Pd}_{13}$  (оптимизированные структуры DFT/PBE/LANL2DZ): а –  $\text{CHCl}_3$ , б –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в –  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , г –  $\text{CH}_4$

Fig. 4. Models of adsorption of substrates on  $\text{Pd}_{13}$  (optimized structure DFT/PBE/LANL2DZ): а –  $\text{CHCl}_3$ , б –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в –  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , г –  $\text{CH}_4$

### ВЫВОДЫ

Таким образом, жидкофазное гидрохлорирование тетрахлорметана в присутствии палладий-содержащих катализаторов протекает ступенчато с образованием трихлорметана и дихлорметана, однако продукты гидрохлорирования не сразу по-

ступают в реакционную массу, а остаются на поверхности катализатора и подвергаются дальнейшим превращениям. Степень конверсии ЧХУ возрастает нелинейно и достигает порядка 70-80% в зависимости от природы катализатора. На основании квантово-химических расчетов можно предположить, что на кластере  $\text{Pd}_{13}$  возможно образова-

ние комплексов Pd<sub>13</sub>+Sub с различной энергией адсорбции. При этом энергия адсорбции тем выше, чем больше реализуется парных взаимодействий

Pd...Cl между молекулой субстрата и кластером Pd<sub>13</sub>.  
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-301-11001-мол\_а).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Urbano F.J., Marinas J.M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. P. 329–345. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00157-1.
2. Герасимов Г.Я. Газофазное радиационно-химическое образование диоксинов из хлорированных фенолов. *Химия высоких энергий.* 2007. Т. 41. № 1. С. 23–27.
3. Занавескин Л.Н., Першикова Е.В., Конорев О.А., Швец В.Ф., Ефремов А.И., Мильготин И.М. Переработка четыреххлористого углерода и содержащих его отходов в хлористый метил. *Хим. пром-ть сегодня.* 2006. № 12. С. 10–21.
4. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Аверина Е.А. Получение этилена из природного газа через синтез и последующий пиролиз хлористого метила: увеличение селективности за счет внедрения стадии гидродехлорирования полихлорметанов. *Катализ в пром-ти.* 2015. № 6. С. 26–30. DOI: 10.18412/1816-0387-2015-6-26-30.
5. Карташов Л.М., Флид М.Р., Трегер Ю.А., Дасаева Г.С. Квалифицированная переработка хлорорганических отходов промышленных производств. *Хим. пром-ть сегодня.* 2004. № 7. С. 33–39.
6. Lokteva E.S., Lunin V.V., Golubina E.V., Simagina V.I., Egorova M., Stoyanova I.V. C–C bond formation during hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> on Pd-containing catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130. P. 1997–2002. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80761-2.
7. Локтева Е.С., Симагина В.И., Голубина Е.В., Стоянова И.В., Лунин В.В. Образование углеводородов C1–C5 из CCl<sub>4</sub> в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродный носитель. *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 6. С. 855–860.
8. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Четыреххлористый углерод. Методы переработки в экологически безопасные продукты и перспективы их развития (обзор). *Хим. пром-ть.* 2002. № 9. С. 4–21.
9. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращение четыреххлористого углерода. *Катализ в пром-ти.* 2012. № 6. С. 39–47.
10. Gómez-Sainero L.M., Seoane X.L., Arcoya A. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: kinetic and mechanistic studies. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. V. 53. N 2. P. 101–110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.05.007.
11. Bae J.W., Jang E.J., Jo D.H., Lee J.S., Lee K.H. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2003. V. 206. P. 225–238. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00185-7.
12. Bonarowska M., Kaszukur Z., Kepinski L., Karpiński Z. Hydrodechlorination of tetrachloromethane on alumina- and silica-supported platinum catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 99. N 1–2. P. 248–256. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.06.027.
13. Bonarowska M., Machynskyy O., Lomot D., Kemnitz E., Karpiński Z. Supported palladium–copper catalysts: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions. *Catal. Today.* 2014. V. 235. P. 144–151. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.029.
14. Bonarowska M., Kaszukur Z., Lomot D., Rawski M., Karpiński Z. Effect of gold on catalytic behavior of palladium catalysts in hydrodechlorination of tetrachloromethane. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 162. P. 45–56. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.007.
1. Urbano F.J., Marinas J.M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. P. 329–345. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00157-1.
2. Gerasimov G.Ya. Gas-phase radiation-chemical formation of dioxins from chlorinated phenols. *High Energy Chemistry.* 2007. V. 41. N 1. P. 20–24. DOI: 10.1134/S0018143907010043.
3. Zhanavskiy L.N., Pershikova E.V., Konorev O.A., Shvets V.F., Efremov A.I., Mil'gotin I.M. Recycling carbon tetrachloride and waste containing it into methyl chloride. *Khim. Prom-t' Segodnya.* 2006. N 12. P. 10–21 (in Russian).
4. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Averina E.A. Producing ethylene from natural gas via the synthesis and subsequent pyrolysis of methyl chloride: increasing selectivity by introducing a stage of poly-chloromethane hydrodechlorination. *Catalysis in Industry.* 2016. V. 8. N 2. P. 107–111. DOI: 10.1134/S2070050416020136.
5. Kartashov L.M., Flid M.R., Treger Yu.A., Dasaeva G.S. Qualified processing of organochlorine wastes of industrial production. *Khim. Prom-t' Segodnya.* 2004. N 7. P. 33–39 (in Russian).
6. Lokteva E.S., Lunin V.V., Golubina E.V., Simagina V.I., Egorova M., Stoyanova I.V. C–C bond formation during hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> on Pd-containing catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130. P. 1997–2002. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80761-2.
7. Lokteva E.S., Simagina V.I., Golubina E.V., Stoyanova I.V., Lunin V.V. Formation of C1–C5 hydrocarbons from CCl<sub>4</sub> in the presence of carbon-supported palladium catalysts. *Kinet. Catal.* 2000. V. 41. N 6. P. 776–781. DOI: 10.1023/A:1026621102928.
8. Zhanavskiy L.N., Averyanov V.A. Carbon tetrachloride. Methods of processing into environmentally friendly products and their development prospects (review). *Khim. Prom.* 2002. N 9. P. 4–21 (in Russian).
9. Terekhov A.V., Zhanavskiy K.L., Zhanavskiy L.N., Konorev O.A. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons in a medium of sodium hydroxide solutions. I: Conversion of carbon tetrachloride. *Catal. Indust.* 2013. V. 5. N 1. P. 32–41. DOI: 10.1134/S2070050413010108.
10. Gómez-Sainero L.M., Seoane X.L., Arcoya A. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride in the liquid phase on a Pd/carbon catalyst: kinetic and mechanistic studies. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. V. 53. N 2. P. 101–110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.05.007.
11. Bae J.W., Jang E.J., Jo D.H., Lee J.S., Lee K.H. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2003. V. 206. P. 225–238. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00185-7.
12. Bonarowska M., Kaszukur Z., Kepinski L., Karpiński Z. Hydrodechlorination of tetrachloromethane on alumina- and silica-supported platinum catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 99. N 1–2. P. 248–256. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.06.027.
13. Bonarowska M., Machynskyy O., Lomot D., Kemnitz E., Karpiński Z. Supported palladium–copper catalysts: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions. *Catal. Today.* 2014. V. 235. P. 144–151. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.029.
14. Bonarowska M., Kaszukur Z., Lomot D., Rawski M., Karpiński Z. Effect of gold on catalytic behavior of palladium catalysts in hydrodechlorination of tetrachloromethane. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 162. P. 45–56. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.007.

15. Bonarowska M, Karpiński Z., Kosydar R., Szumelda T., Drelinkiewicz A. Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over carbon-supported palladium–gold catalysts prepared by the reverse “water-in-oil” microemulsion method. *Comp. Rendus Chim.* 2015. DOI: 10.1016/j.crci.2014.12.007.
16. Bonarowska M., Kaszukur Z., Karpiński Z. Effect of silver on the catalytic hydrodechlorination of tetrachloromethane over silica-supported palladium-silver catalysts. *Recycl. Catal.* 2015. V. 2. P. 12–16. DOI: 10.1515/recat-2015-0002.
17. Bonarowska M., Zieliński M., Matus K., Sá J., Śrębowata A. Influence of microwave activation on the catalytic behavior of Pd-Au/C catalysts employed in the hydrodechlorination of tetrachloromethane. *React. Kinet., Mechan. Catal.* 2018. V. 124. N 1. P. 375–388. DOI: 10.1007/s11144-018-1364-6.
18. Стახеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. Специфика каталитических свойств нанесенных наночастиц палладия в гетерогенно-каталитических реакциях. *Росс. хим. журн.* 2009. Т. 53. № 2. С. 68–78.
19. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов. *Росс. нанотехнол.* 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47–60.
20. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Жидкофазное гидродегалогенирование на металлосодержащих наноалмазах. *Бутлеров. сообщ.* 2016. Т. 47. № 8. С. 1–9.
21. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Сравнение палладиевых катализаторов на основе наноалмазов и активированного угля в реакциях гидрирования. *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 1. С. 66–71. DOI: 10.7868/S0028242115010062.
22. Калмыков П.А., Клюев М.В. Исследование палладиевых катализаторов гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля. *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 35–40. DOI: 10.7868/S002824211506009X.
23. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ “Академкнига”. 2004. 679 с.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 2003.
25. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312); version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
26. Watari N., Ohnishi S. Atomic and electronic structures of Pd<sub>13</sub> and Pt<sub>13</sub> clusters. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 1665–1677. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.1665.
15. Bonarowska M, Karpiński Z., Kosydar R., Szumelda T., Drelinkiewicz A. Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over carbon-supported palladium–gold catalysts prepared by the reverse “water-in-oil” microemulsion method. *Comp. Rendus Chim.* 2015. DOI: 10.1016/j.crci.2014.12.007.
16. Bonarowska M., Kaszukur Z., Karpiński Z. Effect of silver on the catalytic hydrodechlorination of tetrachloromethane over silica-supported palladium-silver catalysts. *Recycl. Catal.* 2015. V. 2. P. 12–16. DOI: 10.1515/recat-2015-0002.
17. Bonarowska M., Zieliński M., Matus K., Sá J., Śrębowata A. Influence of microwave activation on the catalytic behavior of Pd-Au/C catalysts employed in the hydrodechlorination of tetrachloromethane. *React. Kinet., Mechan. Catal.* 2018. V. 124. N 1. P. 375–388. DOI: 10.1007/s11144-018-1364-6.
18. Stakheev A.Yu., Mashkovskii I.S., Baeva G.N., Telegina N.S. Specific features of the catalytic behavior of supported palladium nanoparticles in heterogeneous catalytic reactions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 3. P. 618–629. DOI: 10.1134/S1070363210030424.
19. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A. Intercluster interactions in the catalysis by nanoscale metal particles. *Ross. Nanotekhnol.* 2007. V. 2. N 1–2. P. 47–60 (in Russian).
20. Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. Liquid-phase hydrodehalogenation on metal containing nanodiamonds. *Butlerov Comm.* 2016. V. 47. N 8. P. 1–9 (in Russian).
21. Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. Comparison of palladium catalysts based on nanodiamonds and activated carbon in hydrogenation reactions. *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 63–67. DOI: 10.1134/S0965544115010065.
22. Kalmykov P.A., Klyuev M.V. A study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and activated carbon. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 1. P. 27–32. DOI: 10.1134/S0965544115080095.
23. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: IKC “Academkniga”. 2004. 679 p. (in Russian).
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 2003.
25. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312); version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
26. Watari N., Ohnishi S. Atomic and electronic structures of Pd<sub>13</sub> and Pt<sub>13</sub> clusters. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 1665–1677. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.1665.

Поступила в редакцию (Received) 27.12.2018  
 Принята к опубликованию (Accepted) 04.02.2019