

## ПРЯМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ

© 2022 г. Е. Г. Чепайкин<sup>1,\*</sup>, Г. Н. Менчикова<sup>1</sup>, С. И. Помогайло<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,  
г. Черноголовка Московской области, 142432 Россия

\*E-mail: echeper@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 7 сентября 2021 г.

После доработки 7 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Изучено влияние ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) и  $\text{CCl}_4$  в качестве ингибиторов радикальных реакций при окислении пропана кислородом в присутствии совосстановителей. Эти соединения ингибируют действие каталитической системы  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$ . Гомогенные каталитические системы на основе соединений Pd или Rh, сокатализаторов и совосстановителей действуют по молекулярным механизмам. Исключением является система  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-CO}$ , где происходит ингибирование как ионолом, так и  $\text{CCl}_4$ .

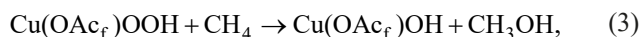
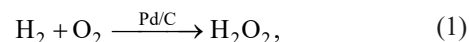
**Ключевые слова:** катализ, пропан, окисление, ингибирование, монооксид углерода, водород, палладий, родий

**DOI:** 10.31857/S0028242122040098, **EDN:** ПДИКЕ

Одной из актуальных проблем катализа остается получение ключевых продуктов нефтехимического синтеза – спиртов, альдегидов, кетонов, кислот – прямым окислением алканов молекулярным кислородом [1]. Подходящее сырье для этого – алканы природного и попутного нефтяного газов. Кислород, являющийся в мягких условиях довольно инертным, необходимо переводить в двухэлектронный окислитель – пероксид водорода или его эквиваленты путем введения совосстановителей [2]. В качестве совосстановителей привлекательны водород и монооксид углерода. Однако эти совосстановители также необходимо активировать. В протонных средах на металлах платиновой группы и их комплексах можно активировать как алканы, так и водород и монооксид углерода [2]. Оба эти совосстановителя пригодны для гомогенных катализаторов, но для гетерогенных катализаторов, таких как Pd/C, монооксид углерода является ядом. Этот факт подтвержден нами при окислении пропана на каталитической системе  $\text{Pd/C-FeSO}_4$  в среде  $\text{AcOH-H}_2\text{O}$  [3].

Ранее сообщалось также об использовании водорода в качестве совосстановителя при окислении циклогексана до циклогексанола и циклогексанона в присутствии  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  и сокатализаторов – соединений железа или ванадия [4].

Кроме того, исследовано окисление метана в присутствии Pd/C и соединений меди и ванадия под действием  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в смеси трифторуксусной кислоты ( $\text{Ac}_f\text{OH}$ ) и трифторуксусного ангидрида [5]. Роль Pd/C заключалась в образовании  $\text{H}_2\text{O}_2$  из смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (реакция (1)).



Найдено, что на скорость окисления метана не влияют добавление ионола – ингибитора цепных

свободнорадикальных процессов, и  $\text{CCl}_4$  – ловушки алкильных радикалов. По реакции (2) образуется активный окислитель – гидропероксид меди(II). Метан активируется на одном из атомов кислорода гидропероксидной группы, и этот атом кислорода внедряется по связи С–Н с образованием метанола (реакция (3)). По реакции (4) образуется продукт окисления – метилтрифторацетат. Следовательно, в системе Pd/C и соединений меди в среде  $\text{Ac}_2\text{O}$  окисление метана идет по молекулярному механизму.

В каталитической системе Pd/C– $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ионол не влияет на скорость окисления метана, но  $\text{CCl}_4$  при концентрации 0.94 М снижает скорость окисления метана в 10 раз. В данном случае, по-видимому, реакция идет с промежуточным образованием метильного радикала. Отметим, что водород в качестве совосстановителя использовался также в каталитических системах Pd/C– $\text{FeSO}_4$  [6] и Pd–Au/CNT (углеродные нанотрубки) для окисления метана в водной среде [7].

Мы исследовали ранее окисление пропана в среде водной уксусной кислоты ( $\text{AcOH}$ ) и установили влияние природы катализатора (Pd/C, Pd( $\alpha,\alpha$ -bipy)Cl<sub>2</sub>,  $\text{RhCl}_3$ ), сокатализатора ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) и совосстановителя ( $\text{H}_2$ , CO) на ход процесса [3]. Варьирование состава каталитических систем в определенной степени позволяет регулировать селективность процесса. В частности, выход карбонильных соединений – ацетона и пропанала достигает 90% в присутствии системы Pd/C– $\text{FeSO}_4$ – $\text{H}_2$ , действующей по механизму Фентона. В то же время в присутствии системы  $\text{RhCl}_3$ – $\text{CuSO}_4$ –CO выход пропилацетатов составлял 64.5%.

В данной работе изучено влияние ингибитора радикальных реакций – ионола и ловушки алкильных радикалов –  $\text{CCl}_4$  на процесс окисления пропана с целью выявления механизма процесса (радикальный или молекулярный) в зависимости от природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы и материалы

Катализатор Pd/C (с содержанием 0.3 мас. % Pd) приготовлен пропиткой активированного угля

марки АГ-3М (фракция 0.10–0.16 мм) водным раствором  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , с последующим восстановлением натрийборгидридом.  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  синтезировали согласно методике [8]. Остальные реагенты использовали готовыми:  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (34.5 мас. % Rh, «ч.», ГК «Аурат»);  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», ООО «Сигма Тек»); NaCl («х.ч.», ООО «Русхим.ру»);  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», ООО «Экокем»);  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99.9%, «х.ч.», АО «Экос-1»),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  («х.ч.», АО «Экос-1»);  $\alpha,\alpha$ -дипиридил («ч.д.а.», Sigma-Aldrich);  $\text{H}_2\text{O}$  (бидистиллят). Ингибиторы: ионол (техн. марка А 99.8%, Башхим), четыреххлористый углерод («ч.д.а.», АО «Экос-1»).

Ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки «х.ч.», ООО «Сигма Тек») перегоняли. Пропаналь (99.5%, Sigma-Aldrich). Газы: CO (99.9%, ООО «БК Групп»);  $\text{C}_3\text{H}_8$  (99.8%, ООО «БК Групп»);  $\text{O}_2$  (99.99%, «ос.ч.», ТУ 2114-001-057988345-2007, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»);  $\text{H}_2$  – электролитический; гелий – марки «А».

### Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см<sup>3</sup>, футерованном фторопластом. Контактный раствор (объем жидкой фазы составлял 2.5 мл) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах, а затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений:  $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68$  МПа,  $\text{O}_2 = 0.4$  МПа, CO = 0.88 МПа. На линии подачи газов был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом Г.Х.

### Анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C, ДТП.

**Таблица 1.** Влияние ингибиторов (ионола и  $\text{CCl}_4$ ) на окисление пропана кислородом в системе  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$ . Катализатор – 0.3%  $\text{Pd/C}$  (20 мг), сокатализатор  $[\text{FeSO}_4] = 0.01$  М, восстановитель –  $\text{H}_2$ , в среде 2.5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$  (объемное соотношение компонентов 4 : 1),  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{H}_2\text{O}] = 11.7$  М. Начальное давление газов:  $\text{C}_3\text{H}_8 - 0.68$  МПа,  $\text{H}_2 - 0.88$  МПа,  $\text{O}_2 - 0.42$  МПа,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч

№ опыта	[Ингибитор], М	$\Delta P$ , МПа	$\text{O}_2$ , об.%	[Продукты реакции], $\text{M} \cdot 10^3$			
				[изо-ProOAc]	[ <i>n</i> -ProOAc]	ацетон	пропаналь
				$\Sigma$		$\Sigma$	
1	0	9.0	10.6	3.0	2.9	28.0	15.3
2	[Ионол], 0.01	2.0	18.6	1.3	1.5	6.8	10.0
3	[Ионол], 0.02	3.5	17.9	1.3	1.6	4.2	7.0
4	$[\text{CCl}_4]$ , 0.05	5.5	12.2	4.4	3.2	21.8	11.6
5	$[\text{CCl}_4]$ , 0.1	4.3	15.0	4.9	2.4	12.5	9.1
				7.3		21.6	

$\Delta P$  – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта;  $\text{O}_2$  – остаточное содержание кислорода.

Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм,  $l = 3$  м,  $d = 3$  мм,  $\text{He} = 30$  мл/мин ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ); порapak Q, зернение 0.115–0.200 мм,  $l = 2$  м,  $d = 2.5$  мм,  $\text{He} = 20$  мл/мин ( $\text{CO}_2$ , пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000М» в режиме ПИД с использованием программы NetChromV2.1 for Windows. Использовали капиллярную колонку CP-Sil-5CB Agilent,  $l = 25$  м,  $d = 0.15$  мм, с программированием температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин,  $\text{He} = 20$  мл/мин, входное давление на колонку 0.13 МПа; деление потока 1 : 70, расход 0.287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы.

#### Пробоподготовка для ГХ-анализа

Катализат с введенным внутренним стандартом (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OAc}$ ) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C хроматографическим газовым шприцем GASTIGHT (Hamilton) отбирали парогазовую пробу. В испаритель хроматографа вводили 100–150 мкл пробы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

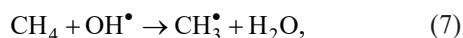
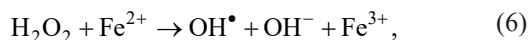
В проведенных опытах мы варьировали состав каталитической системы: катализатор, сокатализатор и восстановитель. В качестве восстановителей использовали водород и монооксид углерода. Ранее мы разработали ряд каталитических систем для окисления алканов, включающих  $\text{CO}$  в качестве восстановителя [9]. Известно, что в присутствии воды некоторые катализаторы активны в реакции (5), приводящей к образованию пероксида водорода [10]:



Результаты опытов по окислению пропана в присутствии каталитических систем  $\text{Pd/C}$ –сокатализатор–восстановитель представлены в табл. 1.

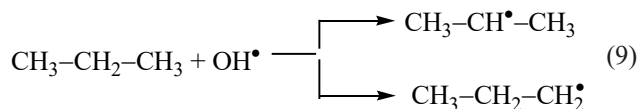
Как следует из результатов оп. 1–3 (табл. 1) ионол существенно снижает концентрацию продуктов реакции окисления пропана в присутствии каталитической системы  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$ . Таким же образом влияет и введение  $\text{CCl}_4$  (табл. 1, оп. 1, 4, 5).

По мнению авторов [6] эта система действует по радикальному механизму Фентона (реакции (1), (6)–(8)).

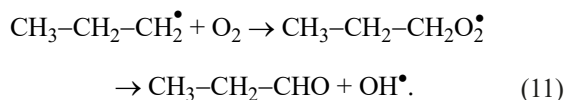
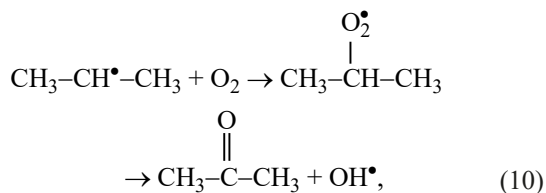


Полученные нами данные по ингибированию окисления пропана ионолом и  $\text{CCl}_4$  подтверждают вышеприведенную схему.

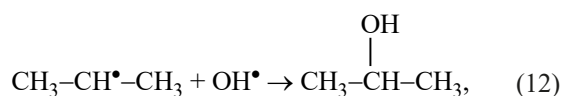
Отметим также, что при окислении пропана на каталитической системе  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$  наблюдается высокая селективность по карбонильным соединениям – ацетону и пропаналу по сравнению с пропилацетатами. Это может быть косвенным указанием на реализацию механизма Фентона. Окисление пропана по механизму Фентона можно представить реакциями (9)–(13). По реакции (9) образуются пропильные радикалы:



Изопропильный радикал более стабилен по сравнению с *n*-пропильным и маршрут с его участием должен быть более интенсивным. Далее пропильные радикалы взаимодействуют с кислородом и образуют пероксордикалы, деструкция которых приводит к получению продуктов реакции – ацетона и пропанала. При этом выделяются и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалы, что обуславливает продолжение цепи (реакции (10), (11)):



Обрыв цепи происходит взаимодействием пропильных радикалов и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов (реакции (12), (13)).



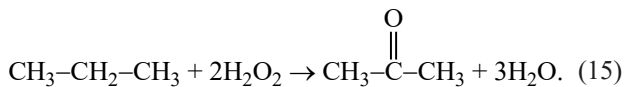
При этом образуются пропиловые спирты, а затем наблюдаемые продукты реакции – пропилацетаты. Кроме того, указанием на реализацию механизма Фентона может быть высокая селективность образования карбонильных соединений – ацетона и пропанала по сравнению с селективностью образования эфиров пропиловых спиртов.

Результаты опытов в присутствии каталитических систем на основе комплексов  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2$  – сокатализатор–совосстановитель представлены в табл. 2. В системе  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-H}_2$  ионол практически не влияет на концентрацию образующихся пропилацетатов, но почти в 2 раза снижает концентрации ацетона и пропанала (табл. 2, оп. 1–2). В то же время  $\text{CCl}_4$  практически не влияет на концентрацию пропилацетатов, но в  $\approx 1.5$ , раза увеличивает концентрации ацетона и пропанала (табл. 2, оп. 1, 3).

Таким образом, с одной стороны ингибирование процесса окисления пропана ионолом свидетельствует об образовании  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов. С другой стороны, влияние  $\text{CCl}_4$ , а именно, увеличение концентрации ацетона и пропанала, говорит о неучастии алкильных радикалов в окислении пропана. Можно полагать, что окислителем в данном случае является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образующийся при димеризации  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов по реакции (14).



В этом случае активный окислитель действует по реакции (15).



Влияние  $\text{CCl}_4$  скорее всего связано с изменением свойств среды, возможно, с увеличением растворимости пропана.

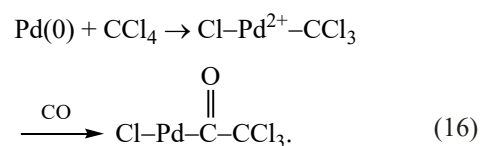
**Таблица 2.** Влияние ингибиторов (ионола и  $CCl_4$ ) на окисление пропана кислородом в присутствии: катализатора  $[Pd(\alpha, \alpha\text{-bipy})Cl_2]$ . Концентрация катализатора  $5 \cdot 10^{-3}$  М, сокатализаторов –  $[FeSO_4]$ , или  $[CuSO_4] = 5 \cdot 10^{-3}$  М, совосстановителя –  $H_2$  (CO), в среде 2.5 мл смеси  $CH_3COOH-H_2O$  (объемное соотношение компонентов 4 : 1);  $[H_2SO_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М,  $[H_2O] = 11.7$  М. Начальное давление газов:  $C_3H_8 - 0.68$  МПа,  $H_2$  (CO) – 0.88 МПа,  $O_2 - 0.42$  МПа

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	[Ингибитор], М	T, °C (τ, ч)	ΔP, МПа	O <sub>2</sub> , об. %	[Продукты реакции], М·10 <sup>3</sup>			
							[изо-PrOAc]		[н-PrOAc]	
							ацетон	пропаналь	Σ	Σ
1	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	0	70 (1.5)	4.8	13.8	6.5	4.0	15.8	15.6
2	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[Ионол], 0.02	70 (1.5)	2.8	20.4	4.0	3.9	5.8	9.8
3	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70 (1.5)	5.0	15.7	6.7	4.1	21.4	21.5
4	CuSO <sub>4</sub>	CO	0	70 (1.0)	2.6	13.7	48.7	31.5	24.4	7.0
5	CuSO <sub>4</sub>	CO	[Ионол], 0.02	70 (1.0)	3.2	12.6	40.35	31.2	23.5	4.5
6	CuSO <sub>4</sub>	CO	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70 (1.0)	0.8	14.6	25.9	15.9	6.9	2.6
7	FeSO <sub>4</sub>	CO	0	80 (2.0)	2.0	15.6	11.6	5.4	47.9	25.3
8	FeSO <sub>4</sub>	CO	[Ионол], 0.02	80 (2.0)	2.1	16	4.1	2.31	20.6	16.5
9	FeSO <sub>4</sub>	CO	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	80	1.6	19.8	12.0	7.3	15.4	9.2

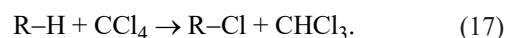
ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; O<sub>2</sub> – остаточное содержание кислорода.

В каталитической системе  $Pd(\alpha, \alpha\text{-bipy})Cl_2\text{-CuSO}_4\text{-CO}$  влияние ионола не обнаружено, но введение  $CCl_4$  снижает концентрацию продуктов (табл. 2, оп. 4–6). В этой системе  $OH^\bullet$ -радикалы не образуются, а, следовательно, должны отсутствовать и алкильные радикалы, и поэтому влияние  $CCl_4$  не связано с его общепринятым ингибирующим действием.

Можно предположить, что первоначально происходит окислительное присоединение  $CCl_4$  к низковалентному комплексу Pd, а затем образование неактивных стабильных ацильных комплексов – балластных соединений. Это выводит из каталитического процесса активные частицы (реакции (16)):



Другой вероятной возможностью влияния  $CCl_4$  путем образования балластных комплексов может быть его дегалоидирование (реакция (17)) [11]:

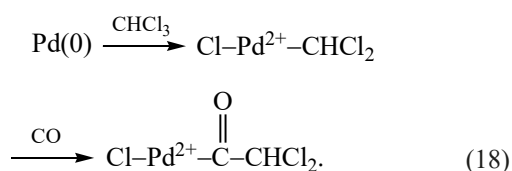


Образующийся хлороформ реагирует с комплексами Pd(0) или Pd(II). При этом генерируется Pd-дихлорметильное производное [12, 13], которое может карбонилироваться [14] (реакции (18)):

**Таблица 3.** Влияние ингибиторов (ионола или  $\text{CCl}_4$ ) на окисление пропана кислородом в присутствии катализатора  $\text{RhCl}_3$ –сокатализатор–совосстановитель. Концентрация  $[\text{RhCl}_3] = 2.5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[\text{NaCl}] = 7.5 \cdot 10^{-3}$  М, сокатализаторов  $[\text{FeSO}_4]$ , или  $[\text{CuSO}_4] = 1 \cdot 10^{-2}$  М, совосстановителя –  $\text{H}_2$ , или  $\text{CO}$ . Среда – 2.5 мл смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  (объемное соотношение компонентов 4 : 1),  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{H}_2\text{O}] = 11.7$  М. Начальное давление газов:  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 0.68 МПа,  $\text{H}_2$  ( $\text{CO}$ ) – 0.88 МПа,  $\text{O}_2$  – 0.42 МПа

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	[Ингибитор], М	T, °C (τ, ч)	ΔP, МПа	O <sub>2</sub> , об. %	[Продукты реакции], М·10 <sup>3</sup>			
							[изо-PrOAc]	[н-PrOAc]	ацетон	пропаналь
							Σ		Σ	
1	$\text{FeSO}_4$	$\text{H}_2$	0	70 (1.6)	3.7	17.5	4.0	3.00	10.4	6.6
2	$\text{FeSO}_4$	$\text{H}_2$	[Ионол], 0.02	70 (1.6)	3.8	17.4	2.93	3.23	7.7	8.9
3	$\text{FeSO}_4$	$\text{H}_2$	$[\text{CCl}_4]$ , 0.1	70 (1.6)	9.3	11.7	4.4	3.60	14.2	7.0
4	$\text{CuSO}_4$	$\text{CO}$	0	70 (2.1)	2.5	14.4	25.3	23.30	19.0	7.6
5	$\text{CuSO}_4$	$\text{CO}$	[Ионол], 0.02	70 (2.1)	2.0	13.4	31.7	12.80	18.7	9.5
6	$\text{CuSO}_4$	$\text{CO}$	$[\text{CCl}_4]$ , 0.1	70	0.8	14.6	25.9	15.90	6.9	2.6
							41.8		9.5	

ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта. O<sub>2</sub> – остаточное содержание кислорода.



Действие каталитической системы  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-CO}$  отличается от действия системы  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-CuSO}_4\text{-CO}$ . В случае  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-H}_2$  наблюдается ингибирование как ионолом, так и  $\text{CCl}_4$  (табл. 2, оп. 7–9). В связи с этим можно считать, что в этой каталитической системе осуществляется радикальный механизм окисления пропана.

Результаты опытов по исследованию каталитических систем  $\text{RhCl}_3$ –сокатализатор–совосстановитель представлены в табл. 3.

В каталитической системе  $\text{RhCl}_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2$  ионол не влияет на концентрацию образующихся продуктов (табл. 3, оп. 1, 2), а введение  $\text{CCl}_4$  заметно повышает концентрации ацетона и пропаналь (табл. 3, оп. 1, 3). Следует отметить, что система

$\text{RhCl}_3\text{-FeSO}_4\text{-CO}$  совершенно неактивна. В каталитической системе  $\text{RhCl}_3\text{-CuSO}_4\text{-CO}$  ионол практически не влияет на концентрацию продуктов (табл. 3, оп. 4, 5), а  $\text{CCl}_4$  снижает концентрацию продуктов (табл. 3, оп. 4, 6). Последний факт можно объяснить так же, как и в случае каталитической системы  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-CuSO}_4\text{-CO}$  образованием балластных форм катализатора (см. выше).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом применения ингибиторов радикальных реакций установлено, что механизм окисления пропана (радикальный или молекулярный) зависит от природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя.

2. Радикальный механизм установлен для каталитических систем  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$  и  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-CO}$ .

3. Механизм действия каталитических систем  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-CuSO}_4\text{-CO}$ ,  $\text{RhCl}_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2$  и  $\text{RhCl}_3\text{-CuSO}_4\text{-CO}$  – молекулярный.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с.,  
ORCID: 0000-0002-1631-021X

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID:  
0000-0003-3128-0837

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., н.с.  
ORCID: 0000-0001-8200-0706

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. New York, Boston, Dordrecht, Moscow. Kluwer Academic Publishers, 2000. 536 p.
2. Чепайкин Е.Г. Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // Успехи химии 2011. Т. 80. № 4. С. 384–416. [Chepaikin E.G. Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 363–396. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEN004131>].
3. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 540–546. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040092> [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Oxidation of propane: influence of the nature of catalyst, cocatalyst, and coreductant // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 781–786. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070094>].
4. Remias J.E., Sen A. Palladium-mediated aerobic oxidation of organic substrates: the role of metal versus hydrogen peroxide // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 33–38. [http://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00195-4](http://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00195-4)
5. Park E.D., Hwang Y.-S., Lee C.W., Lee J.S. Copper- and vanadium-catalyzed methane oxidation into oxygenates with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd/C // Appl. Catal. A. General. 2003. V. 247. P. 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00125-X)
6. Kang J., Park E.D. Aqueous-phase selective oxidation of methane with oxygen over iron salts and Pd/C in the presence of hydrogen // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 7. P. 4247–4251. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900919>
7. He Y., Luan C., Fang Y., Feng X., Peng X., Yang G., Tsubaki N. Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd–Au nanoparticles // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.043>
8. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы // Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.
9. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Гомогенные каталитические системы для окислительной функционализации алканов: дизайн, окислители, механизмы // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1465–1477 [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2581-5>].
10. Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 150. P. 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00218-6)
11. Зеликман В.М., Тарханова И.Г., Хомякова Е.В. Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди с четвертичными аммониевыми основаниями для хлорирования алканов четыреххлористым углеродом // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 232–240 [Zelikman V.M., Tarkhanova I.G., Khomyakova E.V. Catalysts based on the immobilized complexes of copper with quaternary ammonium bases for chlorination of alkanes with carbon tetrachloride // Kinet. and Catal. 2012. V. 53. P. 222–230. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020164>].
12. Калия О.Л., Темкин О.Н., Кирченко Г.С., Смирнова Е.М., Кимельфельд Я.М., Флид Р.М. Окислительное присоединение хлороформа к тетраakis(трифенилфосфин)палладию // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 12. С. 2854–2855 [Kaliya O.L., Temkin O.N., Kirchenkova G.S., Smirnova E.M., Flid R.M. Oxidative coupling of chloroform with tetrakis(triphenylphosphine) palladium // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1969. V. 18. № 12. P. 2690–2691].

13. Кимельфельд Я.М., Смирнова Е.М., Першикова Н.И., Калия О.Л., Темкин О.Н., Флид Р.М. Колебательные спектры и структура  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{CHCl}_3$  // Журн. структурной химии. 1971. Т. 12. № 6. С. 1097–1098 [Kimel'fel'd Y.M., Smirnova E.M., Pershikova N.I., Kaliya O.L., Temkin O.N., Flid R.M. Vibrational spectra and structure of the  $\text{Pd}[\text{p}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CHCl}_3$  complex // J. Struct. Chem. 1972. V. 12. P. 1014–1015. <https://doi.org/10.1007/BF00744179>].
14. Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Брайловский С.М., Флид Р.М., Асеева А.П. Взаимодействие галоидорганических соединений с окисью углерода и олефинами в растворах тетраакис(трифенилфосфин)палладия(0) // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1592–1593 [Temkin O.N., Kaliya O.L., Schestakov G.K., Brailovskii S.M., Flid R.M., Aseeva A.P. // Kinetika i Kataliz. 1970. V. 11. № 6. P. 1592–1593].