

УДК 541.128.:542.943.7

Н.С. Леочко¹, І.Д. Сиротинська¹, М.З. Павуш²
В.Л.Старчевський³, М.К. Старчевський⁴

Кінетичні закономірності окиснення аліфатичних альдегідів, каталізованих гігантськими кластерами паладію

¹ Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

² Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

³ Національний університет «Львівська політехніка», пл. Святого Юра, 3/4, 79646 Львів, Україна

⁴ Бориславський НДІ «Синтез», вул. Трускавецька, 125, 82300 Борислав, Україна

Приведені результати кінетичних досліджень реакції окиснення аліфатичних альдегідів C₂ – C₃ у присутності кластерів паладію. Встановлено, що реакція окиснення аліфатичних альдегідів в оцтовокислих розчинах кластерів Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ та Pd₅₆₁Phen₆₀O₆₀(PF₆)₆₀ протікає за гетеролітичним механізмом. Швидкість реакції окиснення аліфатичних альдегідів описується рівнянням першого порядку за концентрацією кластера. Залежність швидкості реакції окиснення від концентрацій реагентів описується рівнянням Міхаеліса-Ментен.

Ключові слова: кластери паладію Pd-561, окиснення, аліфатичні альдегіди, оцтовий ангідрид

N.S. Leochko¹, I.D. Syrotynska¹, M.Z. Pavush²,
V.L. Starchevsky³, M.K. Starchevsky⁴

Kinetic Regularities of Oxidation of Aliphatic Aldehydes in the Presence of Catalysts of Giant Palladium Clusters

¹ Ivano-Frankivsk state medical university, Galyt'ska str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

² Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

³ Lvivska Polytekhnika National University, Sviatoho Yura sq. 3/4, 79646 Lviv, Ukraine

⁴ Syntez Boryslav Research Institute. Truskavetska 125, 82300 Boryslav, Ukraine

The thesis involves the results of kinetic research of oxidation reaction of aliphatic aldehydes in the presence of palladium clusters. It is established that oxidation reaction of aliphatic aldehydes in the acetic acid solution of the cluster Pd₅₆₁Phen₆₀(OAc)₁₈₀ and Pd₅₆₁Phen₆₀O₆₀(PF₆)₆₀ flows for non-radical mechanism; the speed of oxidation reaction of aliphatic aldehydes is described by the balancing of the first order for the cluster concentration; the dependence of speed of oxidation from the concentration of reagents is described by Mikhaelis-Menten's equation.

Key words: palladium clusters Pd-561, oxidation, aliphatic aldehydes, acetic acid aldehydes.

Стаття постуила до редакції 07.07.2007; прийнята до друку 4.02.2008

Вступ

Для підвищення техніко-економічних показників процесів окиснення перспективними є каталітичні системи на основі кластерів металів, зокрема гігантських кластерів паладію, які здатні не тільки з високою селективністю і в м'яких

умовах каталізувати окиснювальні перетворення спиртів, олефінів, ароматичних сполук, але й є інгібіторами радикально-ланцюгових реакцій [1-6]. Такі властивості дозволяють створити на їх основі унікальні каталітичні системи, а отже, і конкурентноздатні технології. Окиснення альдегідів C₂-C₆ може, наприклад, служити

осною для отримання цінних продуктів органічного синтезу, зокрема відповідних карбонових кислот та їх ангідридів, серед яких важливе значення має оцтовий ангідрид [7].

Оскільки в процесах окиснення оцтового альдегіду до оцтової кислоти та ангідриду ключову роль відіграє температура проведення процесу, то заміна традиційних каталітичних систем на кластерні каталізатори, які здатні працювати вже за 300К є перспективною та доцільною.

Метою роботи було вивчити реакції окиснення аліфатичних альдегідів у розчинах гігантських кластерів паладію $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ та $Pd_{561}Phen_{60}(O)_{60}(PF_6)_{60}$.

II. Експериментальна частина

Об'єктом досліджень були аліфатичні альдегіди C_2-C_6 . Найбільша увага була приділена оцтовому альдегіду.

Вивчення реакції окиснення альдегідів киснем в присутності гігантського кластера паладію проводили в термостатованому скляному реакторі об'ємом 15 см^3 , з'єднаному з газовою бюреткою для вимірювання об'єму кисню, що поглинається. Слід відзначити, що швидкість поглинання кисню при окисненні альдегідів достатньо висока. Перемішування реакційної маси в реакторі здійснювали за допомогою пристрою зворотньо-поступальної дії. При інтенсивності перемішування, що забезпечувалася частотою коливань більше 80 хв^{-1} , швидкість реакції не залежала від інтенсивності перемішування та від ступеня заповнення реактора. При проведенні дослідів частоту коливань підтримували в інтервалі $100-130\text{ хв}^{-1}$, що дозволяло усунути можливість дифузійного протікання реакції.

Значення кінетичних ізопних ефектів, середні за результатами паралельних дослідів, визначали за початковими швидкостями нагромадження ангідриду в інтервалі температур $303-323\text{ K}$ при різних концентраціях каталізатора в реакційній суміші.

Перекисні сполуки в продуктах окиснення визначали йодометрично згідно методики [9].

В типовому досліді з окиснення альдегідів у реактор вносили $0,02\text{ г}$ каталізатора і 5 см^3 оцтової кислоти (як розчинник) і розраховували кількість альдегіду. Газову систему над розчином заповнювали киснем, попередньо перевірявши на герметичність і продувши киснем для усунення слідів атмосферного кисню. Як напірну рідину в бюретці з киснем використовували бензиловий спирт.

Вмикали пристрій зворотньо-поступальної дії. Момент вмикання пристрою для перемішування реакційної суміші вважали початком реакції.

Спостерігали за ходом реакції заданий час, відбираючи проби об'ємом 1 мл через $5, 10, 15\text{ хв}$.

Продукти реакції ідентифікували та кількісно визначали методом газової хроматографії: хроматограф ЛХМ-80, катарометр, скляні колонки $200 \times 0,3\text{ см}$, 7% ПЕГ 35000 на поліхромі фр. $0,25-0,5\text{ мм}$, температура колонок 413 K , скляна колонка $200 \times 0,3\text{ см}$, полісорб-1, температура колонок 413 K , газ-носії – гелій. Після закінчення досліду газовий об'єм аналізували з використанням молекулярних сит NaA та полісорбу-1 при кімнатній температурі.

Розчинність кисню в оцтовій кислоті при 298 K та загальному тиску 101 кПа становив $N=5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль [10].

III. Результати та обговорення

Аналіз кінетичних кривих нагромадження продуктів окиснення оцтового альдегіду (рис. 1) показує, що нагромадження оцтового ангідриду в розчинах гігантського кластера паладію відбувається без індукційного періоду, що не характерно для радикально-ланцюгового механізму. Індукційний період спостерігається на кривих нагромадження оцтової кислоти, швидкість утворення якої в часі зростає.

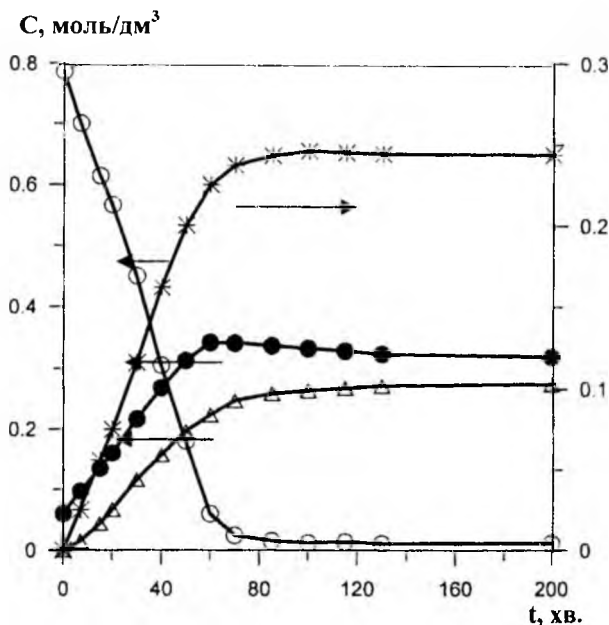


Рис. 1. Кінетичні криві витрати оцтового альдегіду (\circ), утворення оцтового ангідриду ($*$), оцтової кислоти (Δ) та води (\bullet) ($T=313\text{ K}$, $[Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}\text{ M}$)

Відсутність індукційного періоду на кривих нагромадження оцтового ангідриду вказує на те, що вихідні речовини (альдегід, кластер, кисень) і продукти їх подальших перетворень знаходяться в

реакційному середовищі в достатніх кількостях, щоби не лімітувати яку-небудь із стадій процесу. Наявність індукційного періоду на кривих нагромадження оцтової кислоти не може бути пояснена ростом швидкості її утворення внаслідок гідролізу ангідриду, оскільки гідроліз ангідриду реакційною водою в умовах реакції протікає повільно.

Більш ймовірною причиною індукційного періоду на кривих нагромадження оцтової кислоти може служити наявність в механізмі реакції окиснення оцтового альдегіду стадії взаємодії води з проміжною активованою частинкою – продуктом перетворення альдегіду на поверхні кластера. Для більш детального вивчення механізму реакції окиснення альдегіду нами були вивчені залежності швидкості реакції утворення ангідриду від концентрації кластера, кисню та оцтового альдегіду.

Спроби виявити йодометрично пероцтову кислоту чи інші перекисні сполуки в реакційних розчинах показали на відсутність подібних сполук в межах чутливості методу аналізу (в концентраціях вищих за 10^{-5} моль/дм³), тоді як при окисненні альдегідів за радикальним механізмом концентрація надкислоти, звичайно, досягає значень 0,1–0,2 моль/дм³ [11].

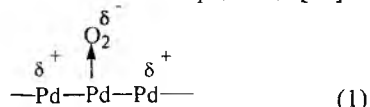
Реакції, що проходять за участю радикальних інтермедіатів, дуже чутливі до присутності інгібіторів окиснення [11]. Наші дослідження показали, що введення $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ гідрохінону в реакційне середовище (в розчин оцтового альдегіду в АсОН), що містить кластер, не призводить ні до помітної зміни швидкості поглинання кисню, ні до зміни швидкості, характеру нагромадження та співвідношення продуктів реакції, тоді як у присутності гомогенних каталізаторів такі кількості гідрохінону інгібують окиснення повністю.

Додаткове підтвердження механізму, каталізованого $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ окиснення ацетальдегіду нами було отримано завдяки визначенню значень кінетичного ізотопного ефекту (КІЕ), $\text{КІЕ} = W_0(\text{CH}_3\text{CHO})/W_0(\text{CD}_3\text{CDO}) = 7,8 \pm 0,1$. Значення КІЕ, яке суттєво більше за одиницю, дозволяє зробити висновок, що лімітуюча стадія реакції повинна включати розрив зв'язку С-Н α -карбонного атома альдегіду.

Наведені результати дозволяють припустити, що в присутності кластера $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ ацетальдегід окиснюється киснем в оцтову кислоту та оцтовий ангідрид без участі вільнорадикальних інтермедіатів.

Наші дослідження показали, що кисень активно поглинається розчинами етанолу і пропанолу у відповідних кислотах, що містять розчинені кластери $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ та $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$. Молекулярний кисень добре сорбується металами платинової групи.

Очевидно, молекула кисню координується з поверхнею кластера за типом π -координації [12]:



Кінетика даного процесу може бути описана рівнянням Міхаеліса – Ментен [13-15], яке виражає залежність початкової швидкості реакції від початкової концентрації субстрату.

“Міхаелісовський” характер кінетичних кривих дозволяє припустити, що окиснювальним перетворенням альдегіду передують стадія зворотної координації кисню (рис. 2).

Отже, при псевдонульовому порядку за альдегідом початкова швидкість реакції окиснення альдегідів описується рівнянням

$$W_0 = W_{\text{max}} \frac{[\text{O}_2]}{K_1 + [\text{O}_2]} \quad (2)$$

де K_1 – константа Міхаеліса.

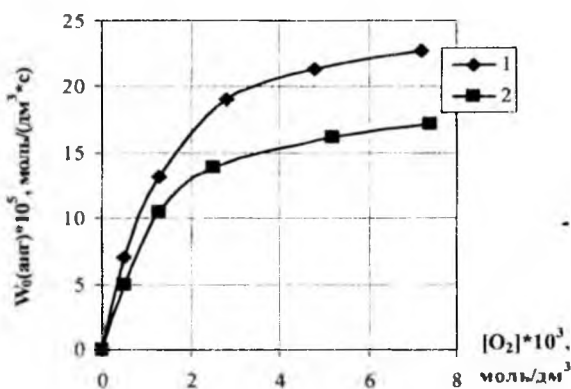


Рис. 2. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації кисню в системі ($T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{RCHO}]_0 = 0,8$ моль/дм³)

Оцтовий альдегід має високу координаційну спорідненість до поверхні кластера. Координований з кластером фрагмент CH_3CHO^* здатний рівновагово сорбуватися з поверхні кластерного ядра, утворюючи молекулу ацетальдегіду. Припущення про зворотну сорбцію альдегіду може також пояснити той факт, що залежність швидкості реакції від концентрації альдегіду описується кривою з „насиченням” (рис. 3).

Тобто, при концентрації оцтового альдегіду у вихідному оцтовокислому розчині вище 2 моль/дм³ початкова швидкість поглинання кисню практично вже не збільшується. Збільшення концентрації ацетальдегіду в зовнішньому реакційному середовищі супроводжується рівноважним збільшенням концентрації фрагмента координованого з кластером CH_3CHO^* . Але, разом з тим, вказаний фрагмент

блокує активні центри на поверхні кластера, що зменшує доступ до них молекул оцтової кислоти та води.

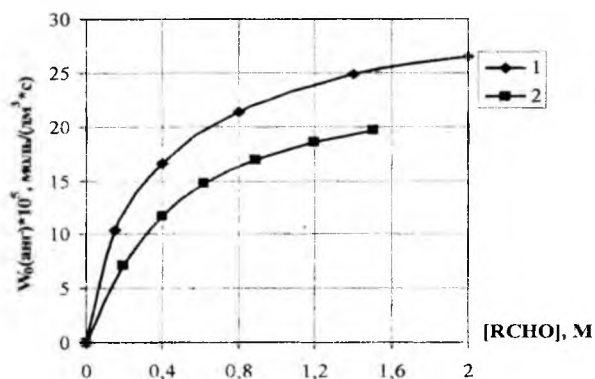


Рис. 3. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації альдегідів ($T=313\text{K}$, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}]=6,6 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $P_{\text{O}_2}=0,1\text{МПа}$)

Із зростанням концентрації ацетальдегіду в розчині його кількість на поверхні кластера збільшується до досягнення рівноваги комплексоутворення і при певній "зайнятості" активних центрів, кількість ацетальдегіду на поверхні кластера більше не зростає.

Молекули пропіонового альдегіду завдяки своїй вищій нуклеофільності порівняно з оцтовим альдегідом повинні при інших рівних умовах краще координуватися поверхнею кластера. В той же час молекула пропаналю має більший об'єм молекули порівняно з етаналем. У кінцевому результаті вирішальну роль відіграють стеричні фактори: рівновагова концентрація координованого з поверхнею металоядра кластера пропаналю нижча, ніж рівновагової концентрації етаналю.

На відміну від моноядерних комплексів у випадку кластерів можливе проходження реакції на кількох ділянках (активних центрах) каталізатора. Малоімовірно, що при окиснювально-відновних перетвореннях реагентів на стерично екранованій поверхні кластерного металоядра молекули оцтового альдегіду і кисню координуються на сусідніх атомах паладію однієї ділянки кластера. Більше підстав вважати, що окиснювально-відновні перетворення відбуваються так, що молекула кисню координується на одній ділянці кластера, а молекула альдегіду – на іншій, не сусідній з нею. Рушійною силою цих перетворень є висока електронегативність молекул кисню.

Залежності початкової швидкості утворення оцтового та пропіонового ангідридів від концентрації відповідних альдегідів та кисню

описуються кривими з насиченням (рис.2-3), тобто мають "міхаелісовський характер" і спрямлюються в координатах Міхаеліса – Ментен (рис. 4, 5).

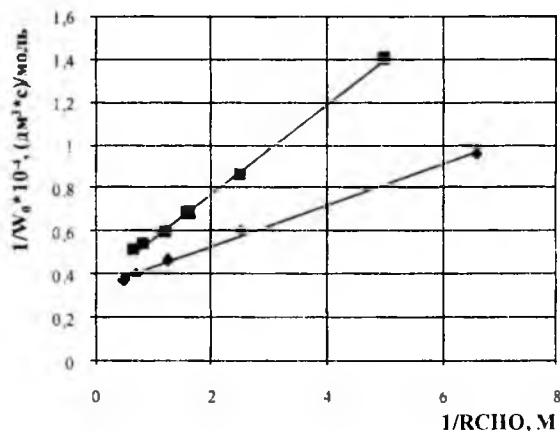


Рис. 4. Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{RCHO}]$ для окиснення альдегідів ($P_{\text{O}_2}=0,1\text{МПа}$, $T=313\text{K}$, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}]=6,6 \cdot 10^{-5}\text{моль/дм}^3$)

Початкова швидкість утворення ангідридів описується рівнянням Міхаеліса-Ментен:

$$W_0 = \frac{W_{\text{max}} [\text{RCHO}]}{K_2 + [\text{RCHO}]}, \quad (3)$$

де W_{max} – максимальна або гранична швидкість реакції, яка досягається, якщо кластер зв'язаний в комплекс у вигляді $[\text{cluster-RCHO}]$, тобто коли концентрація $[\text{cluster-RCHO}]=[\text{cluster}]_0$, тоді $W_{\text{max}}=k_{\text{ef}} \cdot [\text{cluster}]$.

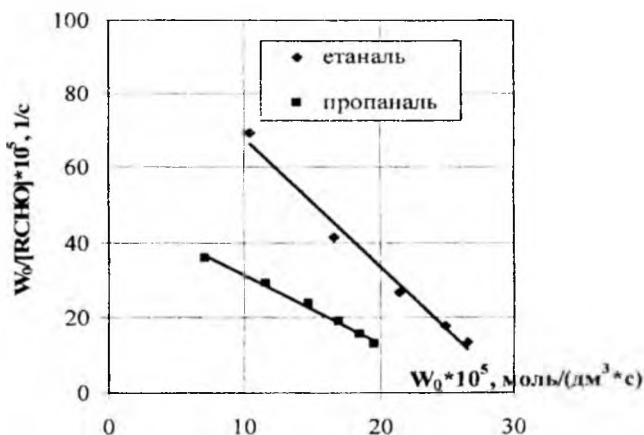


Рис. 5. Залежність $W_0/[\text{RCHO}]$ від W_0 для окиснення альдегідів ($P_{\text{O}_2}=0,1\text{МПа}$, $T=313\text{K}$, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}]=6,6\text{моль/дм}^3$)

Лайнувер і Берк показали, що рівняння Міхаеліса-Ментен можна привести до лінійної форми для визначення W_{max} і K :

$$\frac{1}{W_0} = \frac{K}{W_{\max}[\text{RCHO}]} + \frac{1}{W_{\max}} \quad (4)$$

Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{RCHO}]$ є лінійною з тангенсом кута нахилу, рівним K/W_{\max} . Відрізок, що відтинає на осі ординат, рівний $1/W_{\max}$ (рис. 4).

Отже, максимальна швидкість утворення оцтового ангідриду (метод Лайнуівера і Берка) становить $W_{\max}=2,86 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); константа Міхаеліса $K_2=0,27$ моль/дм³. У випадку пропіонового альдегіду $W_{\max}=2,70 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2=0,51$ моль/дм³.

Іді запропонував інше рівняння:

$$\frac{W_0}{[\text{RCHO}]} = \frac{W_{\max}}{K} - \frac{V_0}{K} \quad (5)$$

Залежність $W_0/[\text{RCHO}]$ від W_0 – пряма з тангенсом кута нахилу – $1/K$. Відрізок, що відтинає на осі ординат, дорівнює W_{\max}/K (рис. 5).

Таким чином, в координатах Іді $W_{\max} = 3,05 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2 = 0,29$ моль/дм³ (етаналь); $W_{\max} = 2,35 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); $K_2 = 0,47$ моль/дм³ (пропаналь). Є літературні дані, що рівняння Іді (рис. 7) в меншій мірі приховує відхилення від лінійності, ніж рівняння Лайнуівера і Берка (рис. 6).

Константа Міхаеліса для етаналю, розрахована за методом Лайнуівера-Берка становить $K_1=14,76 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\max}=2,86 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); за методом Іді $K_1=14,59 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\max}=2,78 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с); для пропаналю $K_1=19,07 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\max}=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) (метод Лайнуівера-Берка); $K_1=15,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W_{\max}=2,21 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) (метод Іді).

Отже, результати, одержані двома методами, добре узгоджуються. З порівняння двох графіків (рис. 6 та 7) бачимо, що метод Іді передбачає більш рівномірний розподіл точок на графіку, і, як наслідок, необхідно надавати перевагу саме методу Іді, ніж Лайнуівера-Берка.

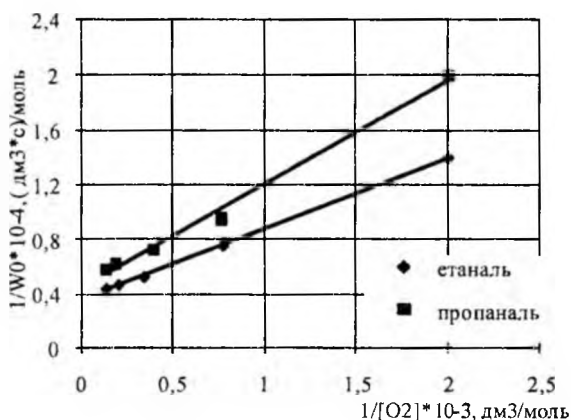


Рис. 6. Залежність $1/W_0$ від $1/[\text{O}_2]$: $[\text{RCHO}]_0=0,8$ М, $0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М

Порядок реакції за кластером визначали в умовах псевдонульового порядку за альдегідом і киснем (рис. 2). Константа швидкості в рівнянні

$$W_0 = k_{\text{эф}} \cdot [\text{Кат}] \quad (6)$$

становить $k_{\text{эф}} = 3,24 \text{ с}^{-1}$ (окиснення етаналю), $k_{\text{эф}}=2,5 \text{ с}^{-1}$ (окиснення пропаналю).

Для обох каталізаторів початкова швидкість утворення ангідридів прямопропорційна концентрації кластера (рис. 8).

Отримані дані вказують на високу реакційну здатність аліфатичних альдегідів, зокрема, оцтового та пропіонового в розчинах гігантських кластерів паладію в присутності кисню. Каталітична система на основі кластерів паладію дозволяє забезпечити високу продуктивність і селективність реакційної суміші за ангідридом.

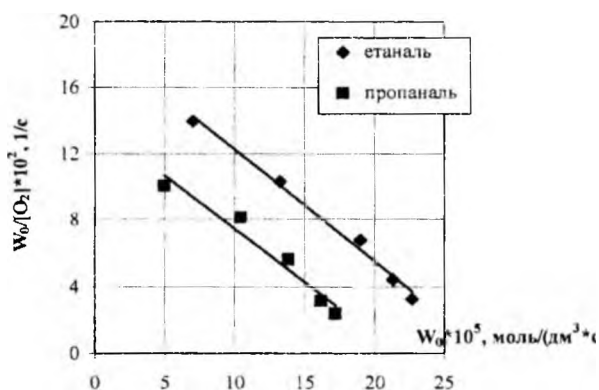


Рис. 7. Залежність $W_0/[\text{O}_2]$ від W_0 : $[\text{RCHO}]_0=0,8$ М, $P_{\text{O}_2}=0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ М

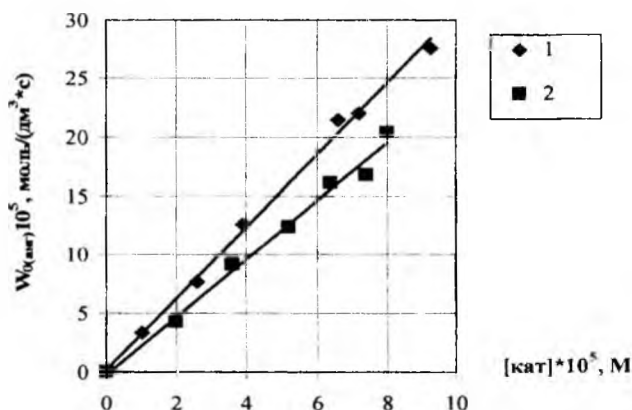


Рис. 8. Залежність початкової швидкості утворення оцтового (1) та пропіонового (2) ангідридів від концентрації каталізатора $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$: $P_{\text{O}_2}=0,1$ МПа, $T=313$ К, $[\text{RCHO}]_0=0,8$ моль/дм³

Висновки

Встановлено, що при окисненні оцтового та пропіонового альдегідів основними продуктами є відповідні ангідриди та кислоти. Поряд з ангідридами та карбоновими кислотами утворюється Карбон (IV) оксид та вуглеводні, які містять на один атом Карбону менше, ніж вихідний альдегід [8]. Гігантський кластер $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ є більш активний в процесі окиснення етанолу, пропанолу, ніж кластер $Pd_{561}Phen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$.

Високого співвідношення (ангідрид/кислота) при окисненні аліфатичних альдегідів C_2-C_3 можна досягти за температури реакції 303-313 K та вмісту води у вихідній реакційній суміші до 0,5% мас. Додатки в реакційній розчин кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ 1,10-фенантроліну підвищують селективність утворення ангідриду на 10-20%, а NaOAc та KOAc сприяють зменшенню виходу продуктів окиснювальної деструкції альдегідів.

Виявлено, що основними продуктами окиснення аліфатичних альдегідів C_4-C_6 у розчинах кластерів паладію Pd-561 є відповідні карбонові кислоти. Ангідридів в реакційній суміші не зафіксовано. Зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга альдегідів швидкість окиснення та вихід кислоти зменшуються, збільшується вихід продуктів окиснювальної деструкції альдегідів.

У результаті проведених досліджень реакції окиснення альдегідів в оцтовокислих розчинах кластерів $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ та $Pd_{561}Phen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$ встановлено: реакція окиснення аліфатичних альдегідів в оцтовокислих розчинах кластерів $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ та $Pd_{561}Phen_{60}O_{60}(PF_6)_{60}$ протікає за гетеролітичним механізмом; швидкість реакції окиснення аліфатичних альдегідів описується рівнянням першого порядку за концентрацією кластера; залежність швидкості реакції окиснення від концентрацій реагентів описується рівнянням Міхаеліса – Ментен.

Література

1. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Catalysis with Giant Palladium Clusters in: "Perspectives in Catalysis" Ed. Thomas J.A. and Zamaraev K.I. – Blackwell: Oxford, 1992. – P. 91–123.
2. Старчевський М.К. Кластери металів у каталізі перетворень органічних речовин. – Львів: Вид-во Нац. унів. Львів. політ., 2001. – 178с.
3. О механизме окисления низших алифатических спиртов при катализе гигантскими кластерами Pd-561 / М.К.Старчевский, С.Л.Гладий, Ю.А.Паздерский и др. // Теор. и эксперим. химия. - 2000. – Т. 36, №6. – С. 342–348.
4. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером паладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ / Г.А.Ковтун, Т.М.Каменева, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №7. – С. 16–17.
5. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №7. – С.18–20.
6. Гигантский кластер паладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ в катализе обрыва цепей окисления / Г.А.Ковтун, Т.М.Каменева, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев // Доп. НАН України. – 2001. – №8. – С. 133–137.
7. Окисление уксусного альдегида в уксуснокислом растворе кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ / Н.С.Караман, С.Л.Гладий, М.К.Старчевский, В.Л.Старчевский // Органическая химия – упадок или возрождение?: Материалы Четвертого Всерос. симпозиума по орг. химии (5-7 июля 2003 г.). – М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; Фирма „ChemBridge Corporation”(США – Россия), 2003. – С.71
8. Нерадикальное окиснение оцтового альдегида в оцтовокислому розчині кластеру $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ / Н.Караман, С.Гладий, М.Старчевський, В.Старчевський // Львівські хімічні читання – 2003: Матеріали Дев'ятої наукової конференції (21-23 травня 2003 р.). – Львів: Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, 2003. – Ф20.
9. Антоновский В.Л., Бузланова М.И. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. - М.: Наука, 1965. – 376 с.
10. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. – Т. 1. – кн.1, 2. – М.–Л.: Химия, 1962.
11. Маслов С.А., Блюмберг Э.А. Жидкофазное окисление альдегидов // Успехи химии. – 1976. – Т. 45, № 2. – С. 303–328.
12. Столярков И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Кинетика и механизм окисления пропилен в аллилацетат в растворах кластеров паладия // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 6. – С. 1359–1364.
13. Giant palladium clusters in soft oxidation of ethanol / S.L.Hladiy, M.K.Starchevsky, Yu.A.Pazdersky, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev // Proceeding of the Russian – Korean Seminar on catalysis. – Novosibirsk. – 1995. – P. 9.

14. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики: Учебное пособие для студентов химических специальностей университетов. – М.: Изд. Московского университета, 1976. – 320 с.

Леочко Н.С. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського державного медичного університету.

Сиротинська І.Д. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри біологічної та медичної хімії з курсом біонеорганічної, фізикоїдної та біоорганічної хімії Івано-Франківського державного медичного університету.

Павуш М.З. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, асистент кафедри хімії Івано-Франківського державного медичного університету;

Старчевський В.Л. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри загальної хімії Національного університету "Львівська політехніка".

Старчевський М.К. - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Бориславського НДІ «Синтез», директор ТзОВ „Інтер-Синтез”.