

## METALCLUSTERS

M. S. SHAPNIK

*The term “cluster” has been described in detail and examples of clusters of different natures have been demonstrated. The role of metal clusters as an integration of organic, inorganic and elementorganic chemistry is emphasized. Some application areas of real clusters and of surface model clusters are considered. The cluster model approach for the study of electrochemical adsorption and kinetic processes has been demonstrated.*

**Рассмотрено понятие “кластер”, приведены примеры кластеров различной природы. Отмечена роль металлокластеров как объединяющего фактора неорганической, органической и элементарорганической химии. Описаны некоторые области применения как реальных кластеров, так и кластеров, используемых в качестве модели поверхности. Продемонстрировано применение кластерного подхода для изучения электрохимической адсорбции и кинетических процессов.**

© Шапник М.С., 1999

## МЕТАЛЛОКЛАСТЕРЫ

М. С. ШАПНИК

Казанский государственный технологический университет

### ЧТО ТАКОЕ КЛАСТЕРЫ

Термин “кластер” происходит от английского “cluster” – рой, гроздь, гряда, скопление. В химии это понятие стало использоваться с 1964 года, когда профессор Ф.А. Коттон предложил называть химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь, кластерами [1]. Примером таких соединений может быть ион  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ . При исследовании структуры этого аниона было установлено, что атомы рения непосредственно связаны друг с другом (рис. 1). Длина связи металл–металл  $d(\text{Re}-\text{Re}) = 0,222$  нм, что на 0,054 нм короче межъядерного расстояния в металлическом рении.

То, что термин “кластер” начал широко использоваться в научной химической литературе только в 70-е годы, не означает, что соединения подобного типа не были известны ранее. Как отмечает С.П. Губин [2], первое полиядерное координационное соединение состава  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  было получено в 1907 году. В этом соединении металлический остов, который еще называют “телом” или “ядром” кластера, имеет октаэдрическое строение с более короткой связью металл–металл, чем в металлическом тантале, что было установлено лишь в 1950 году. Имеется глубокая аналогия между кластерными соединениями металлов и соединениями неметаллических элементов (бор, фосфор, мышьяк и др.). Почти для каждого элемента Периодической системы Д.И. Менделеева могут быть получены молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров. В металлокластерах металлический остов обычно стабилизируется лигандами. Аналогично можно рассматривать углеродные цепи, циклы и полиэдры, которые в углеводородах стабилизированы атомами водорода. Таким образом, химия кластеров навела мосты между неорганической, органической и элементарорганической химией.

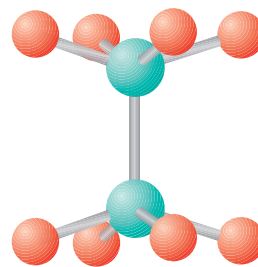


Рис. 1. Структура аниона  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

Кластерные соединения металлов с общей формулой  $M_mL_n$  классифицируют на малые ( $m/n < 1$ ), средние ( $m/n \sim 1$ ), большие ( $m/n > 1$ ) и гигантские ( $m > n$ ) кластеры. Малые кластеры содержат обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские – свыше 150 атомов, диаметр которых достигает 2–10 нм. Хотя термин “кластер” широко стал использоваться сравнительно недавно, само понятие небольшой группы атомов, ионов или молекул является естественным для химии: образование зародыша в процессе кристаллизации, формирование ассоциатов в жидкости.

В статье рассматриваются только металлсодержащие образования. В среде инертных газов при определенных условиях удается получить металлические кластеры, не стабилизируя их лигандным обрамлением. Такие металлические частицы занимают промежуточное положение между молекулярными производными и металлом. В литературе можно встретить различные определения понятия “кластер”. По определению В.И. Соколова, “металлокластер есть молекула, содержащая непрерывный замкнутый контур из атомов металла (ов) – одного и того же (гомоядерный) или различных (гетероядерный)”. Согласно К.Н. Семененко, под кластером «следует понимать изолированный или дискретный ансамбль из  $n$  атомов металла  $M_n$ , свойства которого отличаются от свойств как однокомпонентной металлической фазы, для которой  $n \rightarrow \infty$ , так и от молекулы, содержащей один-единственный атом металла в лигандном окружении. При этом конфигурация “ядра” кластера воспроизводит конфигурацию фрагмента структуры металлической фазы при значениях  $n$  от 5–10 до  $10^2$ – $10^3$ ».

По нашему мнению, понятие “кластер” – это не просто новый термин, а одна из форм организации вещества на пути от атома до конденсированного состояния: ковалентных, ионных и металлических кристаллов. Введение этого термина оказало плодотворное влияние на развитие методов синтеза большого числа новых соединений, необычных по составу, структуре и имеющих важное практическое значение.

Нельзя не отметить роль кластеров в раскрытии и понимании некоторых теоретических вопросов химии. Одновременно с разработкой методов получения малых и средних кластеров проводились исследования их структуры и свойств. Обзор по структурам кластеров сделан в статье Ю.Л. Словохотова и Ю.Т. Стручкова “Архитектура кластеров” [3]. Характерные структурные типы кластеров авторы относят к одному из самых необычных и красивых разделов современной химической науки. Они отмечают, что “структурная химия кластеров соединяет новизну строительных принципов и совершенство геометрических форм молекул и ионов, содержащих неслыханные для прочих классов веществ фрагменты: полиэдры из атомов металла, скрепленные связями металл–металл”.

Приведем примеры малых кластеров, содержащих от трех до шести атомов металла. Исследования показали, что для переходных металлов преобладают кластеры с магическим числом валентных электронов, которое диктует геометрию металлополиэдра. Магические числа для треугольной, тетраэдрической и октаэдрической структуры равны 48, 60 и 86 электронам соответственно. Так, в карбонильном кластере  $Os_3(CO)_{12}$  атомы осмия образуют трехчленный металлоцикл в виде равностороннего треугольника с длиной связи  $d(Os-Os) = 0,2877$  нм. Каждый атом металла связан с четырьмя карбонильными группами, две из которых лежат в плоскости металлоцикла, а две – перпендикулярно этой плоскости (рис. 2, а). В этом кластере 48 валентных электронов: по восемь электронов от каждого атома осмия ( $\dots 5d^66s^2$ ) и по два электрона от каждой молекулы CO. Примером карбонильного кластера с 60 валентными электронами может служить соединение состава  $Ir_4(CO)_{12}$ . Атомы иридия образуют в пространстве правильный тетраэдр с расстояниями  $d(Ir-Ir) = 0,2693$  нм, а каждый атом металла координирован тремя группами CO (рис. 2, б). Шестьдесят валентных электронов складываются из девяти электронов от каждого атома иридия ( $\dots 5d^76s^2$ ) и по два электрона от каждой молекулы CO. Одним из представителей кластеров, содержащих 86 электронов, является

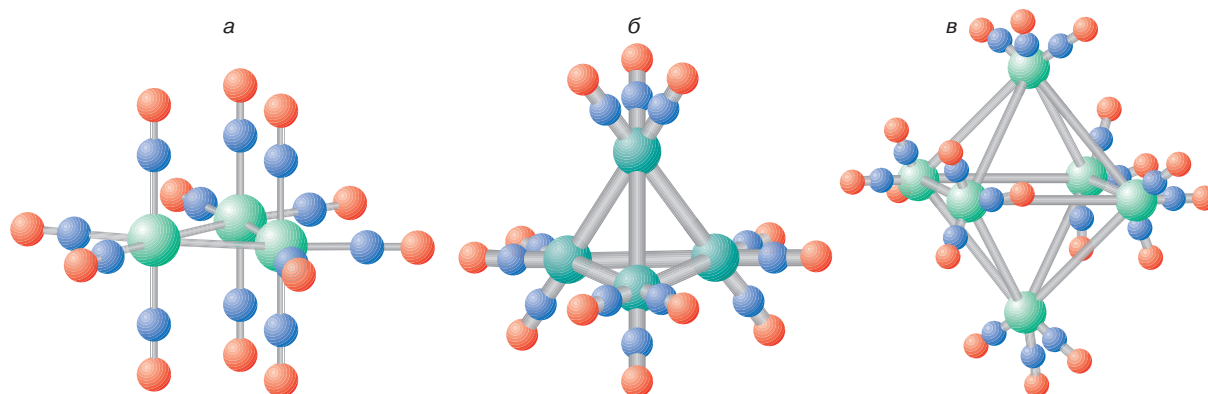


Рис. 2. Структура карбонильных кластеров: а –  $Os_3(CO)_{12}$ , б –  $Ir_4(CO)_{12}$ , в –  $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$

анион состава  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ . Атомы осмия лежат в вершинах почти правильного октаэдра, а три группы CO координируются к каждому атому металла (рис. 2, в). Как видно из приведенных структур, координация лиганда происходит через атом углерода. Это легко понять, рассмотрев электронное строение молекулы CO на основе теории молекулярных орбиталей [4]. Электронная конфигурация молекулы CO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0$ . При взаимодействии с металлическим остовом CO выполняет функцию  $\sigma$ -донора и  $\pi$ -акцептора за счет электронной пары несвязующей  $5\sigma$ -орбитали и вакантных  $2\pi$ -орбиталей атома углерода.

### КОМУ НУЖНЫ КЛАСТЕРЫ

Красота кластерных структур, несомненно, восхищает исследователей. Разве может оставить равнодушным ученого, влюбленного в свою профессию, кластер  $\text{C}_{60}$ , структура которого напоминает футбольный мяч. Этот кластер был назван “букминстер-фуллереном” в честь изобретателя геодезического купола [5].

Естественно возникает вопрос имеют ли кластеры только эстетическое значение, или они играют важную роль в жизни, технике и науке: Проведенные исследования показали, что кластеры переходных металлов проявляют каталитическую активность в различных химических реакциях (гидрирования, карбонилирования, изомеризации и др.). В настоящее время на основе кластеров разрабатывается новое поколение каталитических систем. Речь идет о гетерогенизированных кластерах, о кластерах, которые специальным способом нанесены, привиты, закреплены на поверхности носителя [6].

В качестве носителя используют оксиды кремния, алюминия, лантана и других металлов, а также органические полимеры или сополимеры, поверхность которых специально модифицирована. В зависимости от природы носителя, условий и способа закрепления того или иного кластера на поверхности представляется возможным создать активный каталитический центр, избирательно ускоряющий необходимую химическую реакцию. Состав и структура формирующегося активного центра определяются в значительной степени режимом процесса гетерогенизации, степенью заполнения и природой активных групп, которые модифицируют поверхность носителя.

В процессе закрепления кластера может произойти распад его металлического каркаса с образованием поверхностного моноядерного комплекса или формированием высокодисперсных металлических частиц, проявляющих высокую каталитическую активность. Наблюдается также переход моноядерного соединения в поверхностный кластер. Так, например, при нанесении  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на оксид алюминия формируется поверхностный кластер состава  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ . Возможны также системы, в которых металлический каркас кластера не изменя-

ется в процессе взаимодействия с носителем (карбонильный кластер родия  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  адсорбируется без изменения своего состава). Гетерогенизированные каталитические системы имеют много общего как с гомо-, так и гетерогенными каталитическими системами. Наличие в кластерах химической связи металл–металл роднит их с металлическими катализаторами. Однако возможность синтеза кластеров, содержащих различное число атомов металла и различную структуру металлического полиэдра, делает их более гибкими катализаторами как в отношении активации реагентов, так и в отношении избирательности к катализируемой реакции. В то же время благодаря лигандному окружению кластеры имеют много общего с полиядерными комплексами. Донорные и акцепторные функции кластеров делают их весьма перспективными катализаторами для реакций, сопровождаемых многоэлектронными переносами (реакция Фишера–Тропша).

Следует отметить, что в гетерогенизированных каталитических системах значительно упрощается проблема отделения продукта реакции от катализатора, трудноразрешимая в гомогенном металлокомплексном катализе. Важным преимуществом рассматриваемых каталитических систем является также возможность регулирования селективности путем изменения состава и структуры закрепляемого кластера и природы самого носителя. В частности, было установлено, что кластеры родия, закрепленные на оксидах лантана и циркония, способствуют селективному образованию этанола из смеси оксида углерода и водорода, в то время как на платиновых и иридиевых системах в идентичных условиях получается только метанол.

Активация молекул особенно эффективно происходит на кластерах, содержащих атомы металла различной природы. Впервые удалось на синтезированном девятиядерном кластере состава  $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{CO})_{22}$  осуществить каталитическую реакцию восстановления в мягких условиях молекулярного азота до аммиака [7].

Важная в экологическом отношении проблема очистки нефти от серы, азота, которые при сгорании образуют соответствующие оксиды, загрязняющие атмосферу, может быть решена при использовании кластеров. В частности, установлено, что элементарная сера, сульфиды и органические производные серы в мягких условиях взаимодействуют с карбонилами железа. При этом образуются кластеры двух типов:  $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  и  $(\text{RS})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ , которые при термолитическом разложении с образованием нерастворимого сульфида железа. На основе этого процесса разработана технология очистки нефти от серосодержащих соединений. Как видно из сказанного, кластеры играют значительную роль во многих промышленных процессах.

Следует отметить участие кластеров переходных элементов в биологических процессах. Исследования, проведенные современными физическими

методами: ЭПР (электронный парамагнитный резонанс), ЯМР (ядерный магнитный резонанс), мёссбауэровской спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, — показали, что имеется класс ферментов, содержащих железо, медь, марганец и другие металлы в кластерной структуре. В частности, железо-серосодержащие кластеры  $Fe_4S_4$  осуществляют перенос электронов при фотосинтезе, фиксации азота и участвуют в жизненно важных окислительно-восстановительных процессах.

Нельзя не отметить еще один аспект полезности кластеров. Речь идет о том, что кластеры могут быть использованы в качестве модели исследования поверхностей и процессов, протекающих на них. Кластерные модели позволяют установить природу активных центров каталитических реакций и на молекулярно-орбитальном уровне изучить механизм процесса. Кластерные модели оказались весьма полезными при исследовании электрохимических реакций. Наши работы в этой области касаются главным образом электрохимических проблем, чему посвящен следующий раздел статьи.

### КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Основной отличительной особенностью электрохимических процессов является то, что они протекают на межфазной границе электрод/раствор. На границе металла с раствором образуется двойной электрический слой (ДЭС), который можно представить в виде конденсатора, одна обкладка которого — это поверхность металла, а другая — окружающие электрод молекулы растворителя и ионы, находящиеся в растворе (рис. 3). В настоящее время теория ДЭС хорошо разработана, в особенности его термодинамическое описание. Однако в связи с развитием спектральных методов исследования, таких, как модуляционная спектроскопия электроотражения (ЭО), усиленное адсорбцией комбинационное рассеяние (УАКР), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), и других физических методов актуальной стала задача установления химической картины явлений на поверхности металла. Для решения этой задачи в качестве модели электродной поверхности используют одно-, двух-, трехслойные кластеры, содержащие небольшое конечное число атомов металла.

Кинетика и механизм электрохимического процесса в значительной степени определяются химической природой и состоянием поверхности электрода. Термин “состояние поверхности” отражает структурные и химические особенности электрода: типы монокристаллических граней, поликристаллическую (размеры и ориентация отдельных кристаллитов), структурно выделенные места кристаллической решетки (узлы, ребра, грани), различного рода дефекты (вакансии, дислокации), наличие на поверхности электрода оксидных или солевых пленок. Металлические кластеры как модели поверхности электрода обладают столь высокой гибкостью,

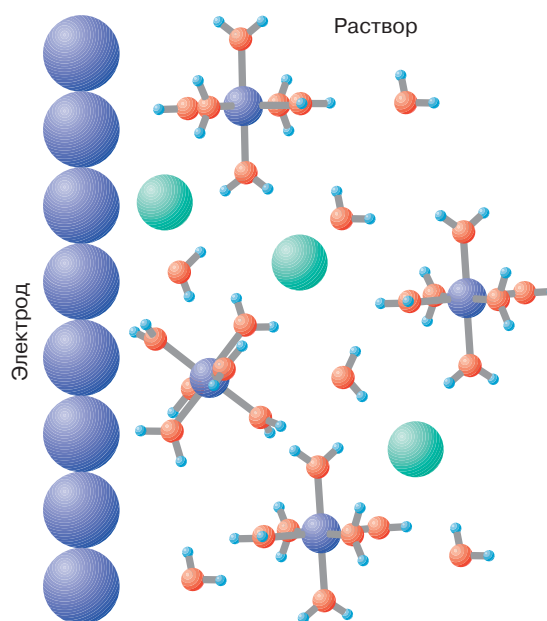


Рис. 3. Схема строения двойного электрического слоя (ДЭС)

что позволяют учесть перечисленные особенности электрода. В рамках кластерной модели можно получить информацию о взаимодействии компонентов раствора с поверхностью электрода, о преимущественной ориентации молекул и ионов на поверхности, о распределении заряда и геометрических параметрах системы. Важным преимуществом кластерного подхода является возможность применения хорошо разработанных полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии для получения данных о геометрической и электронной структуре системы.

Молекулы растворителя, в частности вода и присутствующие в электролите ионы и молекулы реагентов, взаимодействуя с поверхностью электрода, образуют химическую связь с поверхностными атомами металла электрода, которую называют хемосорбционной связью. При хемосорбции образуются поверхностные химические соединения с адсорбентом, другими словами, формируется поверхностный кластер. Поверхностные кластеры, образующиеся на электродах, не отличаются от кластеров, формирующихся при взаимодействии реагентов с активными центрами катализатора. Доказательством этого может служить исследование, проведенное методом фотоэлектронной спектроскопии адсорбции молекул СО на поверхности грани (100) иридия, используемого в качестве катализатора. Было установлено, что наблюдаемый спектр практически идентичен спектру от карбонильного кластера  $Ir_4(CO)_{12}$ . Отметим, что использование кластерной модели наиболее обоснованно при изучении

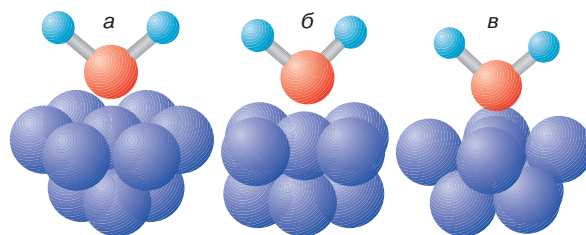
поверхностных эффектов, обусловленных локализованным характером взаимодействия металл–адсорбат.

Формирование ДЭС и различные электрохимические реакции, протекающие в водных растворах, связаны с адсорбционно-химической стадией, которая обусловлена образованием химической связи между поверхностными атомами металла и молекулами воды. Взаимодействие воды с поверхностью металлов можно отнести к числу наиболее фундаментальных проблем. Нарисовать детальную, микроскопическую картину адсорбции молекул воды – значит разобраться во многих вопросах, важных и интересных с практической точки зрения, таких, как коррозия металлов, электрокатализ, электроосаждение металлов и сплавов, и в конечном итоге приблизиться к пониманию проблем, остающихся и по сей день дискуссионными в теоретической электрохимии.

Адсорбция воды на поверхности металлов – это достаточно сложное явление. С одной стороны, молекулы воды взаимодействуют непосредственно с поверхностными атомами металла, образуя химическую связь, а с другой – образуют водородный тип связи при взаимодействии друг с другом. Молекулы воды на металлических поверхностях участвуют в дальнедействующих кулоновских взаимодействиях. Наше понимание явления адсорбции воды на металлах во многом обязано не только экспериментальным данным, но и теоретическим исследованиям в рамках кластерной модели на основе хорошо разработанных методов квантовой химии.

Что же происходит при адсорбции молекулы воды? Результаты экспериментов, впоследствии подтвержденные квантово-химическими расчетами, показали, что на таких металлах, как Hg, In, Ga, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, вода адсорбируется в молекулярной форме, не подвергаясь диссоциации. На пути реакции  $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}}$  имеется значительный энергетический барьер. Однако в литературе имеются данные, что при адсорбции молекул воды на алюминии, железе и некоторых других металлах происходит ее диссоциация с образованием адсорбированных H и OH частиц.

Для большинства (sp- и некоторых переходных) металлов тепловой эффект адсорбции воды сравнительно невелик и соизмерим с энергией образования двух или трех водородных связей между молекулами воды. Адсорбция воды вне зависимости от ее ориентации на поверхности сопровождается переносом электронной плотности на металл. Частичный перенос заряда обычно незначителен и составляет  $0,05\text{--}0,25/e$ . Следует отметить, что молекулы воды адсорбируются преимущественно в положении над поверхностным атомом кристаллической решетки металла (рис. 4, *a–в*). Квантово-химические расчеты адсорбции воды на металлах, проведенные нами полуэмпирическими и неэмпирическими методами различного уровня, привели к пересмотру



**Рис. 4.** Ориентация молекулы воды на различных монокристаллических гранях серебра: *a* – (111), *б* – (100), *в* – (110)

некоторых понятий, и прежде всего концепции гидрофильности металлических электродов.

Одна из особенностей электрохимических реакций заключается в том, что скорость и механизм процесса зависят от индекса грани монокристаллического электрода. Недавно Р.Р. Назмутдинов провел сравнительное исследование адсорбции воды на различных гранях серебра. Расчеты выполнены неэмпирическим методом (табл. 1). Были учтены эффекты межмолекулярного взаимодействия соадсорбированных молекул монослоя воды (латеральное взаимодействие). Оказалось, что энергия этих взаимодействий практически не зависит от индекса грани и составляет  $41\text{--}44$  кДж/моль. Следовательно, гидрофильность серебра обусловлена прежде всего взаимодействием отдельной молекулы воды с поверхностными атомами металла. На основе проведенных расчетов установлен микроскопический ряд гидрофильности граней серебра  $(111) > (110) > (100)$ , который находится в соответствии с экспериментальными данными.

Однако точность теоретических расчетов часто недостаточна, чтобы предсказать заметное различие в значениях энергии адсорбции молекул воды, например, на ртути и галлии. Чем же в таком случае объяснить значительные различия дифференциальной емкости плотной части ДЭС этих металлов? Следует отметить, что экспериментально измеряемая дифференциальная емкость является очень чувствительной характеристикой границы раздела электрод/раствор. Она отражает структуру растворителя и других молекул и ионов на поверхности, проникновение электрического поля молекул и ионов жидкой обкладки ДЭС в металл, выход электронного “хвоста” металла в поверхностный слой растворителя, минимальное расстояние, отделяющее

**Таблица 1.** Энергия адсорбции и равновесное расстояние  $d(\text{Ag}\text{--}\text{O})$  в зависимости от индекса грани серебра

Индекс грани	$-\Delta E_{\text{адс}}$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$d(\text{Ag}\text{--}\text{O})$ , нм
(111)	60	0,240
(100)	42	0,240
(110)	72	0,245

молекулы и ионы от поверхности электрода. Окончательного ответа на поставленный вопрос пока нет. Несомненно, в рамках кластерной модели изучение структуры границы электрод/раствор позволит получить ответ на еще не решенные вопросы.

Многие органические соединения, которые применяют в процессах электроосаждения металлов в качестве лигандов, поверхностно-активных добавок, блескообразующих агентов, депассиваторов анодной реакции, проявляют указанные функции в адсорбционно-химической стадии. Поэтому значительный интерес для практики имеют данные о поведении таких соединений на поверхности металла. Нами полуэмпирическим квантово-химическим методом ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрытием) изучена адсорбция этилендиамина ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) и моноэтаноламина ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) на двухслойном (5 + 4) девятиатомном кластере, моделирующем грань (100) меди и серебра. Исследования показали, что энергетически наиболее выгодной является ориентация, в которой атомы азота и углерода молекулы этилендиамина (ЭДА), а для молекулы моноэтаноламина (МЭА) и атомы кислорода лежат в плоскости, перпендикулярной поверхности кластера. При этом донорные атомы азота ЭДА (рис. 5), кислорода и азота МЭА попадают в междоузлие трех поверхностных атомов металла, и наиболее короткое расстояние металл–атом донора реализуется для центрального атома кластера. Таким образом, при формировании поверхностного комплекса ЭДА и МЭА выполняют функцию бидентатного лиганда аналогично тому, как образуются комплексы в кристаллах или растворах. При этом связь центрального атома кластера с его окружением ослабляется и упрочняется связь с донорными атомами азота и кислорода. Эта тенденция усиливается с ростом положительного заряда на кластере. Следовательно, такие соединения будут способствовать анодному растворению меди и серебра, что наблюдается на опыте.

Кластерная модель электродной поверхности позволила получить и некоторые результаты, связанные с механизмом электродных процессов. Так, например, Ан.А. Кузнецовым получены потенциальные кривые реакции переноса протона из раствора на электродную поверхность и предложен механизм восстановления водорода на поверхности медного электрода.

Не следует, однако, забывать, что кластерная модель, как и всякая модель, имеет ограничения. Так, например, она не позволяет корректно описать поверхностные скачки потенциалов и некоторые другие параметры, обусловленные коллективным характером взаимодействия. Неокончательно решен вопрос исследования на заряженных кластерах, хотя определенные успехи имеются. Кластерная модель еще не в полной мере раскрыла свои возможности.

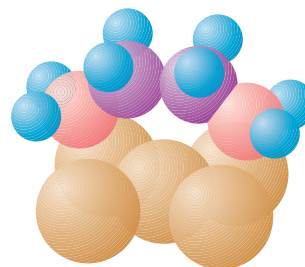


Рис. 5. Ориентация молекулы этилендиамина на кластере меди

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коттон Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл–металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
2. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: Наука, 1987. 263 с.
3. Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32, № 1 (номер посвящен химии и применению кластеров).
4. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: основные идеи и важные следствия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 58–64.
5. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Там же. 1996. № 2. С. 51–56.
6. Юффа А.Я., Лисичкин Г.В. Кластерные и полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы // Успехи химии. 1986. Т. 5. № 9. С. 1452–1479.
7. Денисов Н.Т., Шувалова Н.И., Шилов А.Е. и др. Восстановление молекулярного азота в протонной среде с участием Fe–S и Mo–Fe–S кластеров // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 5. С. 858,859.
8. Дункан М.А., Роуврей Д.Х. Микрокластеры // В мире науки. 1990. № 2. С. 46–52.
9. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
10. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы: Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 360 с.
11. Шапник М.С. Квантово-химический подход к исследованию электродных процессов осаждения и анодного растворения металлов // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 2. С. 143–149.
12. Nazmutdinov R.R., Shapnik M.S. Contemporary Quantum Chemical Modelling of Electrified Interfaces // Electrochim. acta. 1996. Vol. 41, № 14. P. 2253–2265.

\* \* \*

Михаил Самойлович Шапник, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Казанского государственного технологического университета. Заслуженный деятель науки Республики Татарстан. Область научных интересов – химия и электрохимия комплексов, квантовая химия адсорбционных и электродных процессов. Автор более 250 работ и пяти изобретений.